

ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

TOME III. — MÉTAUX

4^e cahier (MÉTAUX ALCALINO-TERREUX)

BARYUM, STRONTIUM, CALCIUM, MAGNÉSIUM et ALUMINIUM

ΒΕΒΛΕΤΟΝ. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.

ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et **AUDODIN**, ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOULLET, ing. direct. de la maison Christophle; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours de chimie organ. au Muséum
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Éc. polytech.
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profes. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUENAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, direct. des forges de Terre-Noire; **FUCHS**, ingénieur en chef des mines
DE FORCRAND, docteur es sciences; **GAUDIN**, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, agrégé de l'Université
BENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur es sciences
JOLY, maître de conférences à la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, prof. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIE, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profes. à l'École des mines
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfet. de Mo
PABST, chim. princ. du Laboratoire municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Polyte
SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOESING**, prof. au Cons. des arts et mét
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur à l'École centrale des arts et manufact
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIELLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc

TOME III. — MÉTAUX

4^e cahier (MÉTAUX ALCAIINO-TERRÉUX)

BARYUM, STRONTIUM, CALCIUM, MAGNÉSIUM et ALUMINIUM

Par **MM. NIVOIT** et **MARGOTTET**

PARIS

DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES

49, Quai des Augustins, 49

1884

Tous droits réservés.

BARYUM

Ba... 68,64

HISTORIQUE. — La baryte (de βαρύς, pesant) fut découverte en 1774 par Scheele, qui démontra que cette terre, extraite du *spath pesant* ou sulfate de baryte, est complètement distincte de la chaux. Pendant longtemps elle fut considérée comme un corps simple ; Davy soupçonna le premier sa véritable nature, et c'est en suivant ses indications que Seebeck parvint à en retirer à l'aide de la pile, en 1807, un métal auquel fut donné le nom de *baryum*.

ÉTAT NATUREL. — Le baryum est trop oxydable pour exister dans la nature à l'état métallique. Ses deux composés naturels les plus fréquents sont le sulfate ou *barytine* et le carbonate ou *whitérite* ; viennent ensuite la *baryto-calcite*, carbonate double de baryte et de chaux ; l'*harmotome*, silicate double hydraté de baryte et d'alumine ; la *psilomélane*, oxyde de manganèse barytifère.

M. Dieulafait a démontré récemment (*Ann. de chim. et de phys.* (5), t. XV, p. 540) la grande diffusion de la baryte, qu'il a trouvée dans toutes les roches primordiales et dans les eaux de la mer. Elle a été signalée également dans des eaux minérales des Pyrénées par M. Garrigou, dans des eaux d'Allemagne par M. Bunsen, dans des eaux du Caucase par M. Th. Schmidt, etc. Il ne s'agit bien entendu que de traces, car les combinaisons naturelles de la baryte sont extrêmement peu solubles.

PROPRIÉTÉS. — Les propriétés du baryum sont peu connues ; quelques mots nous suffiront pour les décrire.

Le métal, qui n'a d'ailleurs reçu aucune application, présente la couleur et l'éclat de l'argent. Il est doué d'une certaine malléabilité. Il fond un peu au-dessous de la chaleur rouge ; mais il n'est pas assez volatil pour qu'on puisse le distiller. Si on le chauffe dans une cornue de verre à la chaleur rouge, il l'attaque fortement. Sa densité n'a pas été déterminée exactement ; on sait seulement qu'elle est supérieure à 4,5.

Le baryum est très avide d'oxygène. Aussi il s'oxyde rapidement à l'air en se ternissant, et décompose facilement l'eau à froid en dégageant de l'oxygène. Il forme deux oxydes : le protoxyde et le bioxyde de baryum. D'après Rammelsberg, il existerait un oxyde plus élevé, BaO³.

Les combinaisons du baryum se distinguent par leur grande densité parmi les composés des métaux alcalins, alcalino-terreux et terreux.

PRÉPARATION. — *Électrolyse de la baryte.* — Le procédé de préparation de Davy est basé sur la décomposition de la baryte par la pile. On prend une petite capsule *e* (fig. 1) faite avec de la baryte hydratée et contenant un glo-

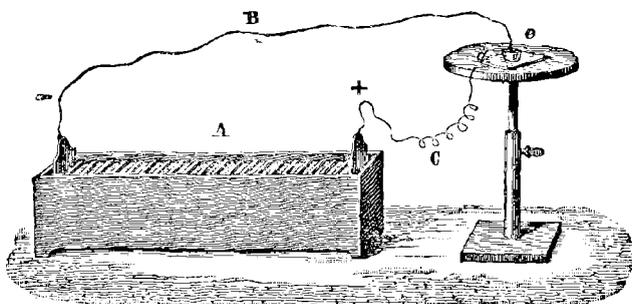


FIG. 1

bule de mercure. Cette capsule est placée sur une plaque métallique *d* communiquant avec le pôle positif C d'une pile A, tandis que le mercure est mis en relation avec le pôle négatif B. A mesure que le baryum devient libre sous l'action du courant, il se combine avec le mercure qui perd peu à peu sa fluidité. Il se produit ainsi un amalgame de baryum qui, pour être préservé de l'oxydation, doit être recouvert immédiatement d'huile de naphte. Cet amalgame, soumis à la distillation dans une cornue de terre, laisse un globule métallique de baryum.

La décomposition de la baryte par la pile est beaucoup plus difficile que celle de la potasse ou de la soude.

Décomposition de la baryte par le potassium. — Davy a indiqué un autre procédé de préparation, consistant dans la décomposition de la baryte anhydre ou du chlorure de baryum par la vapeur de potassium. On se sert d'un tube de fer ouvert aux deux bouts, au milieu duquel on place une nacelle de platine renfermant la baryte anhydre, et qui contient vers une de ses extrémités quelques fragments de potassium. On fait arriver un courant d'hydrogène par la même extrémité, et on chauffe à une forte chaleur rouge la partie du tube où se trouve la nacelle. La chaleur gagne bientôt le potassium qui, se réduisant en vapeur, décompose la baryte pour former un sous-oxyde de potassium et mettre le baryum en liberté. Après refroidissement au milieu de l'hydrogène, on verse dans la nacelle du mercure, et on obtient un amalgame de baryum, que l'on traite comme précédemment.

Décomposition du chlorure de baryum par l'amalgame de sodium. — D'après Crookes (*Chemical News*, t. VI, p. 194), on peut obtenir le baryum en décomposant une dissolution très concentrée de chlorure de baryum par un amalgame de sodium, à la température de 93°. Le sodium décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène, en même temps que le chlorure de baryum, et

le baryum, mis en liberté, s'unit au mercure. On fait écouler la liqueur qui renferme l'amalgame de baryum formé, et on la remplace par une nouvelle quantité de chlorure de baryum, en chauffant de nouveau. On pétrit ensuite l'amalgame dans de l'eau pour le laver, on le sèche et on en sépare l'excès de mercure en le serrant fortement dans un linge. Mais le métal que fournit la distillation de cet amalgame n'est pas aussi pur que celui que donnent les deux procédés précédents : il retient presque toujours un peu de sodium.

Électrolyse d'une dissolution concentrée de chlorure de baryum. — Le chlorure de baryum peut être utilisé d'une autre manière pour la préparation du baryum (Bunsen, *Ann. de chim. et de phys.*, t. XLI, p. 354). On acidule légèrement ce sel réduit en poudre et on forme une sorte de bouillie que l'on chauffe à 100°, et dans laquelle on plonge un fil de platine amalgamé. On fait traverser ce fil par un courant électrique d'une intensité constante, et il ne tarde pas à se recouvrir d'un amalgame de baryum solide, d'une couleur blanche semblable à celle du chlorure d'argent, très cristallin et s'échauffant à l'air humide en se transformant en hydrate de baryte. Si l'on place cet amalgame dans une nacelle de charbon, et qu'on le distille dans un courant d'hydrogène, le mercure se volatilise et le baryum reste sous la forme d'une masse boursoufflée, terne, dont les cavités offrent souvent le brillant de l'argent.

Électrolyse du chlorure de baryum fondu. — Bunsen a encore proposé l'électrolyse du chlorure de baryum fondu. Mais on n'obtient ainsi qu'une petite quantité de métal ; car le baryum mis en liberté monte à la surface du liquide avant de s'agglomérer et s'oxyde en brûlant. Pour écarter cet inconvénient, Matthiessen a indiqué la modification suivante (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XLIV, p. 60, et t. XLV, p. 347) :

Le chlorure de baryum sec, mélangé avec un peu de sel ammoniac, est introduit dans un petit vase poreux. On place ce vase dans un creuset de porcelaine, contenant le même mélange des deux chlorures, de telle sorte que le niveau intérieur des sels soit supérieur au niveau extérieur. On plonge dans le vase poreux un électrode négatif formé par un fil de fer très fin que l'on enroule autour d'un fil plus gros engagé dans un tuyau de pipe qu'il dépasse de 2 à 3 millimètres. Le pôle positif est représenté par un cylindre en tôle entourant la surface extérieure du vase poreux. On règle la chaleur de manière que le chlorure ne fonde pas à sa partie supérieure, dans ce dernier vase. Il reste ainsi une mince croûte superficielle, au-dessous de laquelle le métal, préservé de l'oxydation, s'agrége en une poudre fine.

Décomposition de la baryte par un gaz tonnant. — Enfin, et après Clarke, on peut décomposer la baryte anhydre ou le nitrate de baryte en portant l'une de ces substances sur un charbon dans la flamme d'un gaz tonnant sec formé de trois volumes d'hydrogène pour un d'oxygène. Il se produit une sorte d'effervescence et on obtient le baryum en grenailles de la couleur et de l'éclat du fer, avec une densité un peu supérieure à 4.

PROTOXYDE DE BARYUM.

Ba.....	68,64	89,56
O.....	8,00	10,44
	76,64	100,00

PROPRIÉTÉS. — La baryte se présente à l'état anhydre sous la forme d'une matière poreuse d'un blanc grisâtre, qu'il est très facile de réduire en poudre sans apparence de cristallisation. Sa porosité tient à son mode de préparation.

On peut l'obtenir cristallisée en hexaèdres microscopiques en chauffant fortement au rouge de l'azotate de baryte dans une fiole de porcelaine (C. Brüngelmann, *Ann. Phys.*, t. II (2), 466.)

Sa densité est de 4,73 (Karsten). Elle ne fond qu'à une température extrêmement élevée, celle que donne le chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. Elle est d'ailleurs indécomposable par la chaleur.

Elle est très caustique, et si elle ne cautérise pas aussi bien que la potasse, c'est qu'elle est moins soluble que cet alcali. Cent parties d'eau n'en dissolvent à la température ordinaire que cinq parties; à la température de 100 degrés, cinquante parties. Elle a une saveur âcre et elle est vénéneuse, ainsi du reste que tous les composés solubles du baryum; à la dose de 5 décigrammes, elle fait périr un chien de taille moyenne.

C'est une base très puissante, dont les sels sont très stables. Aussi la composition de ces sels a très souvent servi de point de départ au calcul des équivalents d'un grand nombre d'acides.

La baryte anhydre a une grande affinité pour l'eau. Exposée à l'air, elle attire à la fois l'humidité et l'acide carbonique et se réduit en poussière.

Au contact de l'eau, elle présente le même phénomène que la chaux. Si on l'arrose de quelques gouttes de ce liquide, elle fait entendre un bruit comme celui d'un fer rouge; une partie de l'eau se combine à la baryte, le reste est volatilisé par la chaleur que développe la combinaison et qui s'élève parfois assez pour rendre la matière incandescente.

La baryte, combinée avec l'eau, ne peut plus être ramenée à l'état anhydre par la chaleur seule. Elle conserve, à quelque température qu'on l'expose, au moins un équivalent d'eau.

La dissolution (*eau de baryte*), faite à la température ordinaire, est limpide, incolore; mais elle se trouble bientôt au contact de l'air et la baryte se transforme peu à peu et complètement en carbonate, qui se précipite au fond du vase.

L'eau de baryte a une saveur et une odeur qui rappellent la lessive de soude. Elle n'est pas précipitable par l'alcool. On l'emploie dans les laboratoires pour précipiter l'acide sulfurique et pour reconnaître la présence de l'acide carbonique dans de l'air.

La dissolution saturée de baryte caustique dans l'eau bouillante laisse déposer par le refroidissement de petits cristaux blancs, transparents, souvent très nets, sous forme de prismes hexagonaux terminés par des pyramides à quatre faces, d'un hydrate de la formule $BaO.9HO$. Cet hydrate perd facile-

ment 7 équivalents d'eau vers 100 degrés, et la chaleur rouge le ramène à l'état de monohydrate $BaO.HO$.

Si la cristallisation s'effectue à une très basse température, il peut y avoir formation d'un hydrate de la formule $BaO.17HO$ (Arthur).

On connaît encore un hydrate de baryte cristallisé ayant pour formule $BaO.8HO$ (M. Filhol).

Le monohydrate de baryte fond bien plus facilement que la baryte anhydre à la chaleur rouge, en donnant un liquide d'apparence oléagineuse. Il n'est pas sensiblement volatil.

L'électricité et le potassium réduisent la baryte; nous avons vu que ces propriétés ont été utilisées pour la préparation du baryum. Elle absorbe de l'oxygène au rouge sombre.

Le chlore décompose la baryte de la même manière que la potasse et la soude, en mettant l'oxygène en liberté et produisant du chlorure de baryum.

Le soufre réagit sur la baryte sous l'influence de la chaleur et forme, suivant la température, du sulfate ou de l'hyposulfite de baryte et du trisulfure de baryum de couleur verte.

La baryte, chauffée au rouge dans la vapeur de phosphore, produit un mélange de phosphate de baryte et de phosphure de baryum.

Si l'on verse sur la baryte caustique quelques gouttes d'acide sulfurique monohydraté, il se produit une température extrêmement élevée. La baryte devient incandescente, et le vase de verre ou de porcelaine dans lequel on opère est ordinairement brisé. La strontiane, qui, par ses propriétés physiques, pourrait être confondue avec cette base, ne donne pas de dégagement de lumière au contact de l'acide sulfurique.

La baryte forme avec l'esprit de bois une combinaison correspondant à la formule $BaO.C^2H^4O^2$ (MM. Dumas et Péligot), et avec l'alcool un composé analogue représenté par $BaO.C^4H^6O^3$ (M. Berthelot).

PRÉPARATION DE LA BARYTE. — Le carbonate et le sulfate de baryte peuvent servir à la fabrication de la baryte.

Emploi du carbonate de baryte. — Le premier de ces deux minéraux, calciné à un violent feu de forge, perd complètement son acide carbonique. Si on le mélange préalablement avec du charbon dans la proportion de 7 à 8 pour 100, une température beaucoup moins élevée suffit; la décomposition est facilitée par l'action du carbone qui tend à enlever à l'acide carbonique une partie de son oxygène pour former de l'oxyde de carbone. La baryte reste dans ce cas mêlée à du charbon, ce qui ne présente pas d'inconvénient, si on doit la dissoudre dans l'eau.

On préfère généralement transformer le carbonate de baryte en azotate, qui se décompose facilement sous l'influence de la chaleur. A cet effet, on dissout le carbonate dans l'acide azotique, on évapore à sec et on obtient de l'azotate cristallisé anhydre. On introduit ce sel dans une cornue de porcelaine, dont on ferme l'ouverture avec un bouchon percé d'un trou, et on chauffe la cornue dans un fourneau à réverbère jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz.

L'azotate de baryte commence par entrer en fusion et se boursoufle beaucoup au moment où il se décompose; aussi la cornue doit être très grande, sinon l'azotate en fusion viendrait s'engager dans le col, qui est froid, et en déterminerait la rupture. La baryte anhydre reste sous la forme d'une masse poreuse, d'un blanc gris, qui contient toujours de petites quantités de silice et d'alumine provenant de la décomposition partielle de la porcelaine par cette base.

Quand on se propose de préparer de la baryte hydratée, au lieu d'employer une cornue de porcelaine dont le prix est assez élevé, on peut décomposer l'azotate de baryte dans un creuset de terre ordinaire brasqué avec du sulfate de baryte. Après l'opération, la masse est reprise par l'eau bouillante, qui ne dissout que la baryte.

Dans la préparation en grand de la baryte, on peut diriger dans les chambres de plomb les vapeurs d'acide hypoazotique que donne la décomposition de l'azotate, pour effectuer la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique (Kuhlmann).

M. Jacquelin a indiqué un procédé de préparation industrielle, basé sur la faculté que possède le carbonate de baryte de se décomposer facilement en présence de la vapeur d'eau et du carbonate de chaux ou de la chaux hydratée.

La baryte que l'on obtient ainsi est mêlée d'une forte proportion de chaux; elle peut néanmoins être employée telle quelle à retirer l'oxygène de l'air par une série d'oxydations et de désoxydations; on peut aussi la traiter par l'eau et en extraire de la baryte hydratée.

Emploi du sulfate de baryte. — Pour préparer la baryte avec le sulfate naturel, on commence par transformer ce sel en sulfure. On mélange intimement huit parties de sulfate de baryte réduit en poudre très fine avec une partie de charbon également pulvérisé et deux parties de résine. On introduit le mélange dans un creuset de Hesse et on le calcine au rouge blanc pendant une heure environ. La résine fond en se décomposant et laisse un abondant résidu de charbon qui imprègne toute la masse, en sorte que toutes les particules de sulfate sont en contact avec des parcelles de charbon et se réduisent plus facilement. Il se dégage de l'oxyde de carbone, et il reste dans le creuset un mélange de sulfure de baryum et de charbon.

La matière calcinée est traitée par l'eau bouillante, qui dissout le sulfure. On filtre la liqueur et on y verse par petites portions de l'acide azotique, qui transforme le sulfure de baryum en azotate de baryte et en hydrogène sulfuré qui se dégage.

La dissolution évaporée laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux d'azotate de baryte, qu'on purifie par deux cristallisations successives. Elle contient quelquefois de l'azotate de fer quand le sulfate de baryte employé est impur; on s'en débarrasse alors à l'aide de l'eau de baryte, qui précipite le fer à l'état de peroxyde hydraté.

L'azotate de baryte, calciné comme nous l'avons vu précédemment, donne de la baryte caustique. Si l'on veut seulement obtenir de la baryte hydratée ou de l'eau de baryte, on fait bouillir la dissolution de sulfure de baryum avec un excès d'oxyde de cuivre, d'oxyde de zinc ou d'oxyde de manganèse; il se forme de la

baryte, qui reste en dissolution, et un sulfure métallique insoluble, que l'on sépare par filtration.

USAGES. — La baryte est destinée à rendre de grands services à l'industrie, depuis qu'on est parvenu à l'extraire économiquement. On l'emploie, à l'état libre ou à l'état de carbonate, pour la fabrication des acides acétique, tartrique, citrique, et en général de tous les acides qui sont obtenus combinés avec la chaux ou l'oxyde de plomb et isolés ensuite au moyen de l'hydrogène sulfuré ou de l'acide sulfurique. On s'en sert pour la préparation des alcalis purs. Enfin M. Dubrunfaut l'a indiquée pour le traitement des mélasses de betterave, d'où elle permet d'extraire le sucre cristallisable qui s'y trouve en proportions notables.

BIOXYDE DE BARYUM. BaO^2 .

Ba	68,64	81,09
O^2	16,00	18,91
	<hr/>	<hr/>
	84,64	100,00

PROPRIÉTÉS. — Le bioxyde de baryum, appelé aussi quelquefois *baryte oxygénée*, a été découvert en 1818, par Thénard, qui a fait connaître la plupart de ses propriétés.

C'est un corps solide, blanc grisâtre, à peine sapide, inodore et insoluble dans l'eau. Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il se délite, mais sans produire de chaleur, et forme un hydrate qui a pour formule $BaO^2.8HO$ (Conroy et Schoene). Cet hydrate est beaucoup moins stable que le bioxyde anhydre; il passe à l'état de baryte, en perdant la moitié de son oxygène, par la seule action de l'eau bouillante; sa saveur est alcaline, et il rougit sensiblement le papier de curcuma. Il a une telle avidité pour l'eau qu'il est impossible de le dessécher sous le récipient de la machine pneumatique, sans qu'il y ait un commencement de décomposition.

Le bioxyde de baryum absorbe peu à peu, à une température élevée, l'acide carbonique de l'air; il abandonne en même temps une portion de son oxygène et se transforme ainsi en carbonate de protoxyde.

Chauffé à la température d'un rouge vif, il perd la moitié de son oxygène et se change en baryte anhydre, qui peut de nouveau absorber l'oxygène au rouge sombre. Cette propriété a été utilisée pour isoler l'oxygène de l'air atmosphérique. Dans le vide, il suffit que la température atteigne le rouge sombre pour que le bioxyde de baryum passe à l'état de protoxyde; il abandonne ainsi la moitié de son oxygène précisément à la même température que celle à laquelle ce gaz est absorbé par la baryte sous la pression atmosphérique. Ce fait intéressant est peut-être susceptible d'application (Boussingault, *Comp. rend. de l'Ac. des sc.*, t. LXXXIV, p. 521).

La vapeur d'eau facilite la décomposition du bioxyde de baryum par la chaleur.

Le bioxyde de baryum est indécomposable à froid par les corps combustibles simples; décomposable au contraire à chaud par l'hydrogène, le bore, le car-

bone, le phosphore, le soufre, par presque tous les métaux appartenant aux quatre premières sections, ainsi que par la plupart des corps combustibles composés dont les éléments peuvent agir sur lui. Toutes ces substances le font passer à l'état de protoxyde, en donnant lieu, savoir : l'hydrogène, à un hydrate de protoxyde de baryum très fusible ; le phosphore, le soufre et le bore, à un phosphate, un sulfate et un borate ; le carbone, à un carbonate ; les métaux, à un composé de baryte et de l'oxyde du métal ; l'hydrogène sulfuré, à de l'eau et à un sulfure métallique ou à un sulphydrate de sulfure de baryum, suivant que la température est plus ou moins élevée.

Ces résultats se constatent facilement dans une cloche courbe sur le mercure. Lorsque le corps combustible est solide, on remplit à moitié la cloche d'azote ; on porte dans sa partie courbe, avec des pinces à cuiller, une certaine quantité de ce corps et de bioxyde en poudre ; puis on chauffe plus ou moins fortement. S'il s'agit d'un gaz, il est inutile d'opérer la réaction en présence de l'azote.

C'est de cette manière qu'on produit la décomposition du bioxyde par l'hydrogène, décomposition accompagnée de phénomènes remarquables. A 200 degrés environ, l'absorption du gaz commence ; à une température voisine de la chaleur rouge, elle est si rapide, qu'on est obligé d'introduire sans cesse de l'hydrogène dans la cloche pour prévenir l'ascension du mercure. Cette rapide absorption donne lieu à des jets lumineux qui partent de la surface du bioxyde, et, quoiqu'il se fasse beaucoup d'eau, il ne s'en dépose pas la moindre trace sur les parois du vase ; elle est tout entière retenue en combinaison avec le protoxyde.

Dans la réaction du charbon sur le bioxyde de baryum, il ne se produit du carbonate que si ce premier corps n'est pas employé en excès et si la température n'est pas trop élevée. A une haute température, et avec un excès de charbon, on obtient du protoxyde de baryum et de l'oxyde de carbone ; nous avons vu plus haut que tels sont les produits qui se forment quand on chauffe jusqu'au rouge un mélange de carbonate de baryte et de charbon.

Les phénomènes auxquels donne naissance le bioxyde de baryum en présence des hydracides ou des oxacides ont été décrits à propos de l'eau oxygénée. Nous rappellerons que tantôt les acides dégagent la moitié de l'oxygène du bioxyde de baryum et forment des sels de baryte ; tantôt l'oxygène éliminé s'unit à l'eau pour former du bioxyde d'hydrogène.

Le bioxyde de baryum, chauffé dans un courant rapide d'oxyde de carbone, se décompose facilement ; il reste incandescent et donne naissance à une flamme blanche, qui ne cesse que lorsque la réaction est terminée (Woehler).

Lorsqu'on introduit le bioxyde de baryum dans certaines dissolutions métalliques, telles que celles de manganèse, de zinc, de cuivre, de nickel, il élimine l'oxyde métallique pour le faire passer au maximum d'oxydation et il se forme un sel de baryte.

Le bioxyde de baryum peut former avec l'eau oxygénée une combinaison définie $\text{BaO}^2\text{HO}^2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Schoene).

Préparation du bioxyde de baryum dans les laboratoires. — On peut obtenir le bioxyde de baryum hydraté en traitant l'eau oxygénée par l'eau de baryte, ou bien en abandonnant pendant plusieurs semaines une mince couche d'eau de

baryte au fond d'un grand flacon rempli d'air, exempt d'acide carbonique. Il se précipite alors sous la forme de cristaux blancs et soyeux, qui ont quelquefois jusqu'à 4 millimètres de côté. Quand l'eau de baryte est concentrée et que l'eau oxygénée contient dix à douze fois son volume d'oxygène, il se produit une si grande quantité de paillettes nacrées d'hydrate de bioxyde de baryum que la liqueur se prend en masse.

D'après Liebig et Wochler (*Pogg. Ann.*, t. XXVI, p. 172), on obtient encore cet hydrate en projetant peu à peu de petites portions de chlorate de potasse sur de la baryte faiblement rouge et reprenant la masse refroidie par de l'eau froide, qui laisse une poudre blanche de bioxyde hydraté.

On prépare ordinairement le bioxyde de baryum anhydre en introduisant de la baryte dans un tube de porcelaine, que l'on chauffe au rouge naissant et dans lequel on fait passer un courant d'oxygène pur et sec ; l'oxygène est absorbé complètement, et si le gaz arrive avec rapidité sur la baryte, il la rend incandescente ; l'opération est terminée lorsque l'oxygène commence à se dégager à l'extrémité du tube. Cette suroxydation de la baryte peut encore être opérée dans une cornue de verre vert ou dans un ballon recouvert d'un lut argileux et placé dans un bain de sable, dont on élève la température jusqu'au rouge sombre.

Préparation industrielle du bioxyde de baryum. — Voici la description de l'appareil employé par M. Boussingault, pour préparer le bioxyde de baryum avec

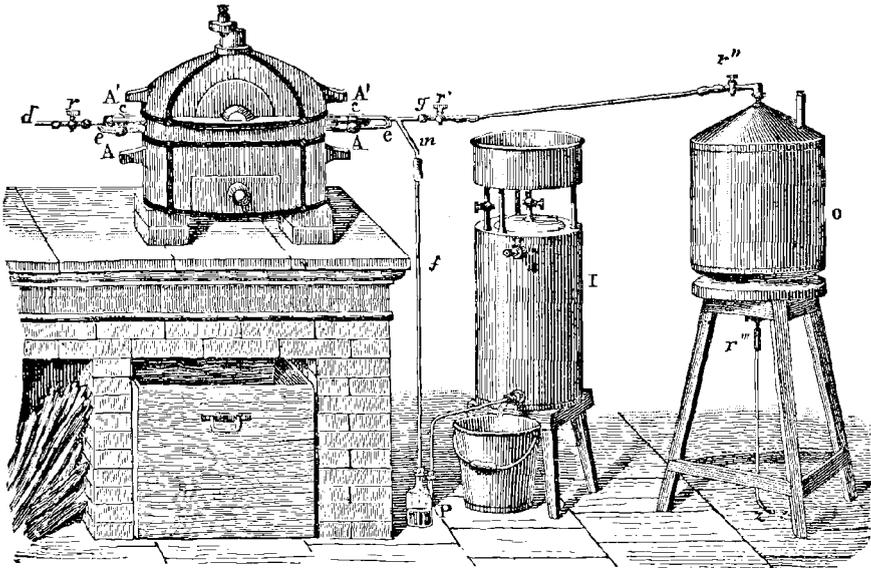


FIG. 2.

l'air atmosphérique, dans le but d'en retirer l'oxygène (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXV, p. 5) : AA, A'A' (fig. 2), tubes en porcelaine contenant la

baryte; ces tubes sont fermés par des bouchons en liège; on garnit leurs extrémités avec du lut de farine de graine de lin ou avec des manchons de caoutchouc; *cc*, tube en porcelaine dans lequel est la baryte destinée à retenir la plus grande partie de l'acide carbonique de l'air qui entre dans l'appareil par le tube *d* auquel est adapté le robinet *r*. Les tubes AA et A'A' sont mis en communication par de petits tubes de verre *e, e*. Le bouchon du tube A' est traversé par un embranchement auquel sont ajustés: d'une part, le tube *g*, portant un robinet en *r* et communiquant avec l'aspirateur O; d'autre part, le tube *mf* qui plonge au fond d'un flacon à deux tubulures P, rempli à moitié de mercure; en cas d'absorption dans les tubes AA et A'A', le mercure s'élève dans le tube *f*. De la seconde tubulure du flacon P part un tube qui s'engage dans le gazomètre I, où se rend l'oxygène qui se dégage. L'eau déplacée se déverse dans un seau installé au-dessous du gazomètre. Lorsque, tous les robinets étant ouverts, l'eau de l'aspirateur s'écoule en *z*, l'air pénètre dans l'appareil par le tube *d* pendant tout le temps que dure l'opération; on maintient alors la porte du cendrier presque toujours fermée. La cheminée doit également être à peu près close, afin d'entretenir les tubes AA, A'A' au rouge sombre. Lorsqu'au contraire la baryte est oxydée, et que l'on veut expulser l'oxygène, on ferme tous les robinets, on enlève la porte du cendrier et on laisse la cheminée complètement ouverte; la température s'élève alors très rapidement, et le gaz se rend par le tube *mf* dans le gazomètre I.

Dix kilogrammes de baryte, en s'oxydant complètement, peuvent prendre et rendre ensuite 70 litres d'oxygène; c'est le chiffre déduit de la théorie. Mais en admettant même que, pour la célérité du travail, il ne faille compter que sur 60 litres, on aurait en agissant sur 100 kilogrammes de matière répartie dans huit à dix cylindres établis dans un fourneau, un dégagement à chaque désoxydation de 6000 litres de gaz oxygène, et comme on exécuterait quatre ou cinq opérations en vingt-quatre heures, un tel système, qui occuperait peu de place, fournirait 24 000 à 30 000 litres de gaz.

Toutefois, au bout de quinze ou vingt opérations alternatives, la baryte, devenue compacte, doit être renouvelée, parce qu'elle a perdu l'énergie de son pouvoir absorbant pour l'oxygène.

M. Gondolo (*Compt. rend. de l'Ac. des sc.*, t. LXVI, p. 488) substitue aux tubes de porcelaine des tubes en fer forgé ou en fonte, qu'il recouvre à l'extérieur d'asbeste et à l'intérieur d'un lut de magnésie, afin de diminuer l'usure du métal et sa porosité. Ces tubes sont engagés dans un fourneau en briques, dont le tirage est réglé par des registres à coulisses. A la baryte, on ajoute un mélange de chaux, de magnésie et d'une faible quantité de manganate de potasse, ce qui empêche le frittage. On a pu, dans ces conditions, faire jusqu'à cent vingt-deux opérations alternatives d'oxydation et de désoxydation.

L'industrie n'a plus le même intérêt à se procurer de l'oxygène à bon marché depuis qu'avec les fours Siemens, on produit des températures telles que la préoccupation des métallurgistes est moins d'en augmenter l'intensité que de trouver des matières assez réfractaires pour les supporter sans être fondues. Quand on a besoin d'oxygène, on peut d'ailleurs l'extraire plus économiquement des oxydes de manganèse, des chlorates, des manganates ou de l'acide sulfurique.

CHLORURE DE BARYUM. ClBa.

Ba.....	68,64	65,94
Cl.....	35,46	34,06
	<hr/>	<hr/>
	104,10	100,00

PROPRIÉTÉS. — Le chlorure de baryum est blanc, d'une saveur âcre et amère, vénéneux en provoquant des vomissements et des convulsions.

100 parties d'eau en dissolvent, à 15°, 43,5 parties, et à 105°, 77 parties. Il est beaucoup moins soluble dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, et complètement insoluble dans cet acide un peu concentré. L'alcool absolu froid n'en dissout que 1/400 de son poids.

Le chlorure de baryum anhydre s'échauffe au contact de l'eau, avec laquelle il forme un hydrate de la formule ClBa.2 HO. On obtient cet hydrate, soit en abandonnant longtemps le sel anhydre à l'air, soit en évaporant ou laissant refroidir sa solution. Dans ce dernier cas, il cristallise en tables très aplaties, presque rectangulaires, qui appartiennent à un prisme rhomboïdal droit; cette forme permet de le distinguer du chlorure de strontium, qui cristallise en longues aiguilles.

Le chlorure de baryum cristallisé est inaltérable à l'air; sa densité est égale à 3,05. Quand on le soumet à l'action de la chaleur, il décrépité, perd toute son eau vers 200° et entre en fusion au rouge vif sans se décomposer. Il se prend par le refroidissement en une masse translucide, dont le poids spécifique est de 3,70. Cette fusion rend le sel un peu alcalin, par suite d'une décomposition partielle que facilite beaucoup la présence de la vapeur d'eau (Krauss, *Poggend. Ann.*, t. XLIII, p. 140).

USAGES — Le chlorure de baryum est employé dans les laboratoires pour reconnaître et doser l'acide sulfurique. On l'utilise en médecine pour combattre les dartres et les maladies scrofuleuses. Dans l'industrie, il sert à la préparation du sulfate de baryte artificiel, ou *blanc fixe*; il empêche les incrustations dans les chaudières à vapeur alimentées avec des eaux séléniteuses.

Préparation du chlorure de baryum ordinaire. — On peut préparer le chlorure de baryum ordinaire en traitant par l'acide chlorhydrique le carbonate de baryte naturel ou le sulfure de baryum brut. Une seconde cristallisation donne un produit assez pur.

On obtient encore ce sel en chauffant pendant une heure environ, à une température d'un rouge vif, un mélange à équivalents égaux de sulfate de baryte et de chlorure de calcium; il se fait une double décomposition et le chlorure de calcium se change en chlorure de baryum :



Sous l'influence de la chaleur, il se produit donc une réaction inverse de celle

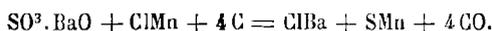
qui s'opère par voie humide, quand on verse une dissolution de sulfate de chaux dans une dissolution de chlorure de baryum :



Pour séparer le chlorure de baryum qui a pris naissance dans la réaction précédente, il faut pulvériser la masse provenant de la calcination et la reprendre par l'eau bouillante, en opérant avec rapidité; sinon le sulfate de chaux, en présence du chlorure de baryum et de l'eau, régénérerait bientôt du sulfate de baryte et du chlorure de calcium.

On facilite l'opération en ajoutant de la limaille de fer et du charbon au mélange de sulfate de baryte et de chlorure de calcium; on obtient par la fusion du sulfure de fer et un oxysulfure de calcium insoluble, qui permet de séparer le chlorure de baryum d'une façon plus complète, par l'eau bouillante.

Préparation industrielle du chlorure de baryum. — Dans l'industrie, on prépare plus économiquement ce sel par un procédé dû à Kuhlmann et qui consiste dans la calcination d'un mélange de sulfate de baryte naturel, de charbon et de chlorure de manganèse provenant de la fabrication du chlore. Il se produit du chlorure de baryum, du sulfure de manganèse insoluble et de l'oxyde de carbone :



Le chlorure de fer, qui accompagne constamment le chlorure de manganèse, se comporte de la même manière.

On se sert pour la calcination de grands fours à réverbère, semblables aux fours à décomposer le sel marin, dont la sole est divisée en deux compartiments séparés par une digue peu élevée. Quand ces fours ont été chauffés pendant quelque temps, on introduit dans le compartiment le plus éloigné du foyer un mélange finement pulvérisé de sulfate de baryte et de houille, puis on fait couler par-dessus le résidu brut de la fabrication du chlore, après avoir saturé l'excès d'acide avec un peu de craie ou de carbonate de baryte naturel. Ce mélange, bien brassé, s'épaissit peu à peu sous l'action de la chaleur; quand il est à l'état de pâte ferme, on le pousse dans le compartiment le plus rapproché du foyer. La masse se boursoufle et laisse bientôt échapper de petites flammes d'oxyde de carbone, légèrement colorées en vert par la baryte.

Après une heure de calcination au rouge, on défourne une pâte de la consistance de la soude brute, qui donne par le refroidissement une masse noire formée de chlorure de baryum, d'hyposulfite de baryte, de sulfures de manganèse et de fer. Au bout de quelques jours d'exposition à l'air, le chlorure de baryum se désagrège et l'hyposulfite passe à l'état de sulfate.

On en opère alors le lessivage à chaud dans les mêmes appareils que ceux qui servent habituellement au lessivage de la soude brute. Le produit de ce lessivage consiste en une dissolution parfaitement claire de chlorure de baryum à peu près pur qu'il n'y a plus qu'à faire cristalliser. S'il s'y trouve cependant un petit

excès de sulfure de baryum, qui lui donne une coloration jaune, on ajoute jusqu'à décoloration complète une dissolution de chlorure de manganèse, résidu de la fabrication du chlore dont on a séparé tout le chlorure de fer par une digestion préalable avec du carbonate de baryte naturel pulvérisé. Si au contraire on constate un faible excès de sel de manganèse, on le sépare avec un peu de sulfure de baryum.

Préparation du chlorure de baryum pur pour les analyses. — Le chlorure de baryum employé dans les analyses chimiques doit être d'une pureté absolue. Or la matière première, qui est toujours le sulfate ou le carbonate de baryte, renferme fréquemment de la strontiane, de la chaux et de l'oxyde de fer. Il est facile de séparer par évaporation et cristallisation les chlorures de fer et de calcium; mais il n'en est pas de même du chlorure de strontium, et c'est précisément ce sel qui peut causer les erreurs les plus graves, l'insolubilité du sulfate de strontiane étant à peu près aussi nette que celle du sulfate de baryte. Il n'est possible d'obtenir du chlorure de baryum exempt de strontium qu'en partant d'un sel de baryte ne contenant pas trace de strontiane.

Il est en outre indispensable de ne pas employer de vases métalliques pour les dissolutions et pour les cristallisations; si l'on se sert, par exemple, de vases de plomb ou de zinc, le chlorure de baryum contient une proportion notable de chlorure de plomb ou de zinc.

BROMURE DE BARYUM. BrBa

PROPRIÉTÉS. — Ce sel est très soluble dans l'eau et cristallise difficilement. Ses cristaux sont des tables rhomboïdales incolores, isomorphes avec le chlorure de baryum, et renfermant comme lui deux équivalents d'eau. Il se dissout dans l'alcool concentré, ce qui permet de le séparer du chlorure de baryum, qui est très peu soluble dans ce réactif. Il a une saveur âcre et amère, encore plus prononcée que celle du chlorure de baryum. Ce sel se comporte en présence de l'acide oxalique comme le bromure de calcium.

PRÉPARATION. — On prépare le bromure de baryum en traitant par l'acide bromhydrique l'eau de baryte, le carbonate ou le sulfure de baryum.

IODURE DE BARYUM. IBa .

PROPRIÉTÉS. — L'iodure de baryum est blanc, infusible, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il cristallise en fines aiguilles $\text{IBa} + 7\text{HO}$, qui se décomposent par l'action de l'air en formant du carbonate de baryte et en prenant une coloration brune due à une certaine quantité d'iode mise en liberté. Ce sel donne avec l'acide oxalique la même réaction que l'iodure de calcium.

PRÉPARATION. — On obtient aisément ce sel en traitant du sulfure de baryum

pulvérisé par une dissolution alcoolique d'iode; la liqueur, filtrée et évaporée dans le vide, donne des cristaux d'iodure de baryum.

La baryte, mise en contact avec l'acide iodhydrique, s'échauffe fortement, et il se produit de l'iodure de baryum et de l'eau.

On peut encore préparer l'iodure de baryum en précipitant une solution aqueuse d'iodure de fer ou de zinc par celle de sulfure de baryum (Labouré, *Journ. de pharm. et de chim.*, t. IV, p. 331).

Enfin, un quatrième procédé, indiqué par Kern (*Chem. News*, 31, 244), consiste à faire agir l'iode sur une solution aqueuse chaude de baryte dans laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Il se forme d'abord de l'iodure de baryum et de l'iodate de baryte; ce dernier sel est réduit par l'hydrogène sulfuré. On filtre et on évapore à sec.

FLUORURE DE BARYUM. FlBa .

PROPRIÉTÉS. — Le fluorure de baryum est blanc, presque insoluble dans l'eau, soluble dans les acides azotique, chlorhydrique et fluorhydrique. Quand il s'échauffe en présence de ce dernier acide, cela tient à la présence d'une certaine quantité de silice. Il est indécomposable par la chaleur rouge.

PRÉPARATION. — On le prépare en traitant un sel soluble de baryte par un fluorure alcalin, ou mieux en faisant digérer du carbonate de baryte récemment précipité et encore humide avec un excès d'acide fluorhydrique (Berzélius). Il se présente alors sous la forme d'un précipité floconneux.

On l'obtient cristallisé en hexaèdres par l'évaporation lente de sa solution aqueuse, ou bien en chauffant à 240° du fluorure de baryum amorphe en présence de l'eau acidulée par de l'acide nitrique (Scheerer et Drechsel, *J. pr. Chem.* (2), 7, 63).

FLUOCHLORURE DE BARYUM. ClBa.FlBa .

PROPRIÉTÉS. — Ce sel double est beaucoup plus soluble que le fluorure simple; il se dépose en petits cristaux grenus, et il est en partie décomposable par l'eau qui entraîne surtout du chlorure.

PRÉPARATION. — On l'obtient en mêlant simplement du fluorure de potassium ou de sodium avec du chlorure de baryum, ou bien en dissolvant du fluorure de baryum dans l'acide chlorhydrique et précipitant par l'ammoniaque (Berzélius).

HYDROFLUORATE DE BARYTE. $\text{FlBa.2Fl}^{\text{B}}\text{Ba.2HO}$.

PROPRIÉTÉS. — L'hydrofluorate de baryte se présente sous la forme de longues aiguilles quand il cristallise à une basse température; mais à une température plus élevée, il cristallise en prismes plats, rectangulaires, à quatre pans, dans lesquels les faces les plus larges affectent souvent la forme d'escalier,

comme dans les cristaux de sel marin. Ce sel a une réaction acide; toutefois sa saveur est, comme celle des sels de baryte, à la fois salée et amère. Exposé à une température de 40°, il s'effleurit et perd sa transparence; mais il est déliquescent dans un air humide. Il est intégralement soluble dans l'eau; au contraire, dans l'alcool, il se dédouble en un sel acide qui reste en dissolution et en un composé blanc pulvérulent de composition inconnue. Chauffé au rouge, il dégage du fluorure de bore et laisse un résidu de fluorure de baryum.

PRÉPARATION. — Pour préparer ce sel, on sature de l'acide hydrofluoborique étendu par du carbonate de baryte, en évitant avec soin un excès de carbonate qui décomposerait le fluoborate formé. On évapore la liqueur; il se dépose d'abord un peu d'acide borique qui accompagne souvent l'acide hydrofluoborique, puis, quand la dissolution est arrivée à consistance sirupeuse, le sel cristallise (Berzélius).

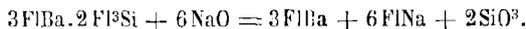
HYDROFLUOSILICATE DE BARYTE. $3\text{FIBa} \cdot 2\text{F}^3\text{Si}$.

PRÉPARATION. — L'acide hydrofluosilicique, versé dans une dissolution de chlorure de baryum, produit, au bout de quelque temps, de l'hydrofluosilicate de baryte qui se précipite sous forme de cristaux microscopiques.

PROPRIÉTÉS. — Ce sel est presque insoluble dans l'eau, dans l'acide hydrofluosilicique en excès, dans les acides azotique et chlorhydrique très étendus. Il est notablement soluble dans ces deux derniers acides un peu concentrés, et légèrement soluble dans l'eau bouillante, qui, par le refroidissement, le laisse cristalliser en fines aiguilles, de forme indéterminable.

Chauffé au rouge, il se décompose en fluorure de silicium et fluorure de baryum. L'acide sulfurique, aidé par la chaleur, le transforme en sulfate; mais il faut évaporer à sec et chauffer jusqu'au rouge sombre pour être certain que la transformation est complète.

Une lessive de soude étendue agit sur la solution bouillante de ce sel en vertu de l'équation suivante :



Une dissolution saturée de sel marin dissout un peu d'hydrofluosilicate de baryte à l'ébullition; par le refroidissement, il se dépose de l'hydrofluosilicate de soude.

En calcinant l'hydrofluosilicate de baryte avec le sel ammoniac, on le transforme partiellement en chlorure de baryum (Stolba, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XCVI, p. 22).

SULFURES DE BARYUM.

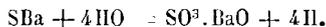
Le baryum forme avec le soufre plusieurs combinaisons. Celle qui a été la

mieux étudiée est le monosulfure; on ne connaît que d'une manière imparfaite le trisulfure, le tétrasulfure et le pentasulfure. Il y a aussi plusieurs oxydesulfures de baryum.

Monosulfure de baryum. SBa . — Le monosulfure de baryum est blanc ou grisâtre, soluble dans l'eau, d'une saveur à la fois alcaline et hépatique. Il cristallise en lames blanches et soyeuses, avec six équivalents d'eau. Il s'oxyde très difficilement à la chaleur rouge.

Le sulfure de baryum ne peut être dissous dans l'eau sans qu'une partie de ce composé se transforme en sulphydrate de sulfure de baryum, en baryte et en oxydesulfure de baryum. Nous avons vu que c'est en faisant bouillir cette dissolution avec un oxyde métallique qu'on obtient souvent l'eau de baryte.

Le sulfure de baryum, calciné dans un courant de vapeur d'eau, donne du sulfate de baryte et de l'hydrogène :



(Lauth, *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. V, p. 249.)

On prépare le sulfure de baryum en calcinant au rouge blanc de petites briquettes formées par un mélange intime de cinq parties de sulfate de baryte naturel, une partie de charbon et de l'huile ou de la colle de farine. On fait refroidir les briquettes incandescentes à l'abri de l'air dans des pots de fer à couvercle.

Le produit brut ainsi obtenu contient du charbon en excès; on s'en sert pour la préparation des principaux sels de baryte, notamment de l'azotate, de l'acétate et du chlorure. Quand on le renferme dans un flacon bien bouché et qu'on l'expose pendant quelque temps à l'insolation, il acquiert la propriété de luire dans l'obscurité avec un éclat jaunâtre. On lui donne le nom de *phosphore de Bologne*, parce qu'on en attribue la découverte à un cordonnier de cette ville, appelé Vincento Carciarolo, qui, dit-on, l'aurait obtenu en cherchant à préparer une pâte pour la destruction des rats.

Quand la décomposition du sulfate de baryte par le charbon se fait à une température inférieure au rouge vif, le produit de la calcination, repris par l'eau, donne une liqueur qui contient beaucoup d'hydrate de baryte et de polysulfure de baryum.

On obtient aussi du sulfure de baryum en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur de la baryte, ou même du sulfate de baryte, qu'on chauffe au rouge dans un tube de porcelaine. On peut encore faire agir le sulfure de carbone sur la baryte ou sur le carbonate de baryte; il est nécessaire alors que la température soit très élevée pour détruire le carbonate de baryte ou empêcher la formation.

Trisulfure de baryum. S^3Ba . — Pour préparer le trisulfure de baryum, on fond le monosulfure avec $1/2$ de soufre, et on chasse l'excès de soufre à une température qui ne doit pas être supérieure à 360° ; on obtient une masse vert

jaunâtre, fusible vers 400°, qui dégage du soufre quand on dépasse cette température. Le trisulfure de baryum ne se dissout que très difficilement dans l'eau chaude, en donnant une liqueur rouge foncé, qui devient rouge jaunâtre à froid, d'une réaction alcaline et sulfureuse, et qui se décompose à l'air.

Tétrasulfure de baryum. S^4Ba . — On obtient le tétrasulfure de baryum en cristaux rouges $S^4Ba.HO$, dont la forme est celle d'un prisme rhomboïdal droit, en dissolvant le monosulfure avec une quantité quelconque de soufre et évaporant. Ces cristaux sont dichroïques; ils peuvent être redissous et recristallisés; leur dissolution s'altère à l'air, et l'alcool en précipite du tétrasulfure avec deux autres composés non analysés (Schöne, *Jahresb. de Kopp et Will*, 1861, p. 124).

Pentasulfure de baryum. S^5Ba . — Le pentasulfure de baryum ne peut exister qu'en dissolution dans l'eau ou dans l'alcool; on le prépare en faisant bouillir le monosulfure avec une quantité correspondante de soufre (Berzélius). Cette solution, exposée à l'air, se trouble instantanément à sa surface; quand elle est concentrée, elle abandonne du tétrasulfure avec du soufre libre. La dissolution de pentasulfure peut encore dissoudre du soufre à l'ébullition; mais par le refroidissement, celui-ci se sépare en cristallisant en octaèdres microscopiques.

Sulfhydrate de sulfure de baryum. $SBa.HS$. — Le sulfhydrate de sulfure de baryum cristallise en prismes incolores à quatre pans, très peu solubles dans l'alcool. Au contact de l'air, ce sel s'effleurit et se transforme en hyposulfite et en sulfite de baryte. Soumis à l'action de la chaleur, il perd de l'acide sulfhydrique et laisse un résidu de monosulfure de baryum.

OXYSULFURES DE BARYUM.

Une dissolution saturée de sulfure de baryum, laissée immobile pendant un mois ou deux dans un flacon fermé, laisse souvent cristalliser de belles tables hexagonales, incolores. C'est un oxysulfure; dont la formule, d'après H. Rose, est $BaO.9HO + 3SBa.6HO$.

Quand on abandonne à elle-même, également dans un flacon bouché, une dissolution bouillante et filtrée de sulfure de baryum préparé par l'action du charbon sur le sulfate de baryte, il se dépose, pendant les douze premières heures, d'abord des écailles, puis des grains cristallins. Les écailles paraissent correspondre à la formule $4BaO.9HO + 3SBa.6HO$, et les grains à la formule $BaO.10HO + SBa.10HO$. La liqueur, concentrée par la chaleur, abandonne ensuite par le refroidissement des cristaux granuleux de sulfure de baryum hydraté et retient du sulfhydrate de sulfure de baryum.

Ces trois oxysulfures sont décomposés par l'eau bouillante: une moitié du sulfure de baryum passe à l'état d'hydrate de baryte, qui cristallise, et l'autre moitié forme du sulfhydrate de sulfure, qui reste en dissolution.

SULFOCARBONATE DE BARYTE. $\text{SBa}.\text{CS}^2$.

Le sulfure de baryum se combine facilement au sulfure de carbone pour former un sel jaune citron, cristallin, déliquescent, dont la dissolution, évaporée dans le vide, donne des cristaux transparents d'un jaune pâle.

SULFARSÉNIATES DE BARYTE.

Le pentasulfure d'arsenic, S^5As , se combine en trois proportions différentes avec le sulfure de baryum SBa . Le *sulfarséniat neutre* ou *pyrosulfarséniat*, $(\text{SBa})^2.\text{AsS}^5$, s'obtient par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'arséniat de baryte; il est très soluble dans l'eau. Sa dissolution laisse par l'évaporation une masse fendillée d'un jaune citron, qui, soumise à l'action de la chaleur rouge, dégage du soufre et du trisulfure d'arsenic, en se transformant en *sulfarséniat tribasique* ou *normal* $(\text{SBa})^3.\text{AsS}^5$.

Ce dernier sel est soluble dans l'eau et s'en sépare, par l'évaporation dans le vide, en paillettes non cristallines. On peut encore le préparer en traitant le pyrosulfarséniat par le sulfure de baryum, ou en traitant par l'alcool une dissolution aqueuse de pyrosulfarséniat. Dans ce dernier cas, le sulfarséniat normal forme un précipité volumineux, blanc et amorphe, tandis qu'il reste en dissolution du *bisulfarséniat de baryte* ou *métasulfarséniat* $\text{SBa}.\text{AsS}^5$.

1 3

SULFARSÉNITES DE BARYTE.

En faisant digérer le trisulfure d'arsenic en excès avec du sulfure de baryum, on obtient le *pyrosulfarsénite de baryte* $(\text{SBa})^2.\text{AsS}^3$. C'est une masse rouge brunâtre, d'un aspect gommeux, que l'eau dissout sans se colorer. L'alcool précipite de cette solution aqueuse des flocons cristallins de *sulfarsénite normal*, dont la formule est $(\text{SBa})^3.\text{AsS}^3$.

HYPOSULFARSÉNITE DE BARYTE. $\text{SBa}.\text{AsS}^2$.

L'hyposulfarsénite de baryte est une poudre brun rouge, insoluble dans l'eau, que l'on obtient par double décomposition.

SÉLÉNIURES DE BARYUM.

On prépare le séléniure de baryum en mêlant du sélénite de baryte sec avec un cinquième de son poids de noir de fumée préalablement calciné, et en chauffant le mélange au rouge dans une petite cornue jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz. Le séléniure qui reste est coloré par un peu de charbon en excès

Il se dissout dans l'eau chaude, en subissant une altération analogue à celle du sulfure de baryum.

Le sélénite de baryte, réduit par l'hydrogène au rouge, donne de l'hydrate de baryte et un sélénure de baryum plus élevé, qui se dissout dans l'eau avec une coloration rouge jaunâtre. Les acides en précipitent du sélénium et dégagent en même temps de l'acide sélénydrique (Berzélius).

SULFOTELLURITE DE BARYTE. SBa.TeS^2 .

Le sulfotellurite de baryte cristallise en prismes plats, quadrilatères, tronqués obliquement, qui sont volumineux, translucides et d'une couleur jaune pâle. Ils se dissolvent très lentement dans l'eau et se conservent assez longtemps à l'air. On prépare ce composé en faisant bouillir le sulfure de baryum avec le sulfure de tellure et évaporant la dissolution dans le vide (Berzélius).

ARSÉNIURE DE BARYUM.

Quand on chauffe au rouge de la baryte dans un courant de vapeur d'arsenic, il se forme une certaine quantité d'arsénite coloré par de l'arséniure de baryum. Ce mélange, humecté avec de l'eau, dégage un peu d'hydrogène arseniqué, AsH^3 (Gay-Lussac, Soubeiran).

PHOSPHURE DE BARYUM.

PRÉPARATION. — On prépare le phosphure de baryum, d'après Berzélius, en jetant du phosphore sur de la baryte anhydre que l'on fait rougir dans un matras à long col; ou bien, d'après M. Dumas, en conduisant, au moyen de l'hydrogène, de la vapeur de phosphore sur de la baryte portée au rouge. Le phosphore est toujours mélangé avec du phosphate de baryte; voici la réaction qui se produit:



On donne souvent à ce mélange le nom de *phosphure de baryte*.

PROPRIÉTÉS. — Le phosphure de baryum est brun rougeâtre, à reflets métalliques, assez dur. Il est fusible sans décomposition, pourvu que la température ne soit pas trop élevée; sinon il y a dégagement de phosphore. Il est décomposé par l'eau et donne de l'hypophosphite de baryte et un mélange d'hydrogène et de phosphore d'hydrogène gazeux et liquide. Le chlore l'attaque vivement à chaud et donne naissance à du chlorure de phosphore, du chlorure de baryum et du phosphate de baryte.

CYANURE DE BARYUM.

PRÉPARATION. — On prépare le cyanure de baryum en mélangeant du carbonate de baryte avec des quantités variables (20 à 30 fois son volume) de goudron de houille, de résine, de sciure de bois, de charbon de bois ou de coke, et portant le tout à une température élevée; il y a alors absorption de l'azote par le charbon barytique. On peut aussi faire passer un mélange d'azote et de gaz d'éclairage sur le mélange de baryte et de charbon, ou bien encore ajouter à ce mélange des matières animales et opérer comme dans le procédé ordinaire de fabrication des cyanures.

PROPRIÉTÉS. — D'après MM. Margueritte et de Sourdeval, auteurs de ce procédé, le cyanure de baryum ainsi produit peut servir à la préparation du cyanure de potassium, du bleu de Prusse, etc. De plus, comme le cyanure de baryum se décompose à la température de 300° environ sous l'influence de la vapeur d'eau pour dégager à l'état d'ammoniaque tout l'azote qu'il contient et laisser du carbonate de baryte, on s'en servirait avantageusement pour la fabrication de l'ammoniaque, de l'acide azotique et des azotates.

AZOTATE DE BARYTE. AzO^5BaO .

AzO^5	54,00	41,34
BaO	76,64	58,66
	<hr/>	<hr/>
	130,64	100,00

PROPRIÉTÉS. — L'azotate de baryte cristallise en octaèdres réguliers, simples ou modifiés, anhydres et inaltérables à l'air, transparents ou blancs. Sa cristallisation est plus facile dans les liqueurs un peu acides que dans une dissolution neutre.

Hirzel a annoncé qu'il avait obtenu, une fois seulement, entre 0° et 12°, de l'azotate de baryte en cubes incolores, contenant deux équivalents d'eau (*Zeitschrift Pharm.*, 1854, p. 40).

L'azotate de baryte a pour densité 3,20. Sa saveur est salée et amère.

Il est soluble dans l'eau : 100 parties d'eau en dissolvent 5 parties à 0°, 8 parties à 15° et 35,71 à 101° (Gay-Lussac). Comme on voit, sa solubilité augmente rapidement avec la température.

Ce sel est beaucoup moins soluble dans une liqueur acide; quand on verse dans sa dissolution une quantité notable d'acide azotique, il se précipite sous la forme d'une poudre cristalline. Il est complètement insoluble dans l'acide azotique concentré, de même que dans l'alcool.

La dissolution d'azotate de baryte dans l'eau peut être évaporée à sec, et le résidu maintenu longtemps à 200° sans que le sel se décompose. Cependant en présence des azotates de fer, d'alumine, etc., qui ne résistent pas à cette température, il se décompose partiellement.

A une température supérieure à 200°, l'azotate de baryte décrépité, fond et se transforme en azotite de baryte, qu'une chaleur plus forte décompose d'abord en bioxyde de baryum et en dernier lieu en baryte anhydre, tandis qu'il se dégage de l'oxygène, de l'azote et de l'acide hypoazotique.

D'après C. Rammelsberg (*Deutsch. ch. Ges. Ber.*, 1874, p. 542), le résidu de la calcination du nitrate de baryte ne serait pas seulement de la baryte, mais une combinaison plus oxygénée de la formule $Ba^3O^4 = 2BaO + BaO^3$.

Il détone faiblement avec les corps combustibles ; projeté sur des charbons ardents, il en active la combustion en produisant une lumière blanc jaunâtre.

PRÉPARATION. — On prépare l'azotate de baryte en traitant le sulfure de baryum ou le carbonate naturel par l'acide azotique, comme nous l'avons indiqué précédemment à propos de la préparation de la baryte. En soumettant ce sel à deux cristallisations successives, on l'obtient ordinairement très pur.

Il faut éviter d'employer l'acide azotique trop concentré, car on transformerait une partie du sulfure en sulfate, ou bien, dans le cas où l'on attaquerait le carbonate, on déterminerait la formation d'un dépôt d'azotate cristallisé qui empêcherait une décomposition subséquente.

On peut aussi préparer ce sel en mêlant le sulfure de baryum avec une dissolution concentrée d'azotate de soude et portant le mélange à l'ébullition ; il se sépare par le refroidissement des cristaux d'azotate de baryte, et il reste dans l'eau mère du sulfure de sodium (Mohr).

Un troisième procédé, dû à Kuhlmann, consiste à décomposer le chlorure de baryum par une dissolution saturée d'azotate de soude. Les trois quarts de l'azotate de baryte correspondant à l'azotate de soude employé se déposent immédiatement à l'état de petits cristaux. De nouvelles quantités peuvent être obtenues par la concentration des eaux mères et la cristallisation ; enfin les dernières traces de baryte sont séparées à l'état de sulfate artificiel, au moyen d'une addition d'acide sulfurique ou de sulfate de soude ; le liquide qui surnage contient du chlorure de sodium facile à purifier.

USAGES. — L'azotate de baryte sert à la préparation de la baryte et du sulfate de baryte. Il entre dans la composition de quelques feux d'artifice, auxquels il donne une couleur verte. On a essayé, mais sans succès, de le substituer au salpêtre dans la poudre de mine. On l'emploie dans les laboratoires, concurremment avec le chlorure de baryum, pour précipiter l'acide sulfurique libre ou les sulfates.

Sels doubles. — L'azotate de baryte forme avec l'azotate de potasse un sel double, à équivalents égaux, que l'on obtient en dissolvant l'un de ces deux sels dans une dissolution saturée de l'autre. Si on mélange les deux dissolutions saturées de nitrate de baryte et de nitrate de potasse, cette combinaison ne se produit pas (Karsten, *Schriften der Berl. Akad.* 1841).

Le nitrate de baryte donne, avec le phosphate d'ammoniaque, un précipité gélatineux qui se comporte comme une véritable combinaison de nitrate et de phosphate de baryte, mais que l'eau bouillante décompose en nitrate soluble et phosphate insoluble (Berzélius).

Enfin on connaît encore un autre sel double, l'*acétonitrate*, qui se produit quand on dissout de l'acétate de baryte dans un grand excès d'azotate; il cristallise en gros prismes rhomboïdaux droits à quatre équivalents d'eau (Lucien, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CIII, p. 113).

AZOTITE DE BARYTE. $AzO^3.BaO$.

PROPRIÉTÉS. — L'azotite de baryte est inaltérable à l'air, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud; presque insoluble dans l'alcool absolu. Sa dissolution offre une réaction alcaline; elle ne s'oxyde pas à l'air. Ce sel paraît être dimorphe; il peut, en effet, cristalliser en prismes hexagonaux réguliers, allongés, ou en prismes courts, rhomboïdaux droits, de $71^{\circ},75'$ (Fischer, *Poggend. Ann.*, t. LXXIV, p. 115).

PRÉPARATION. — On prépare l'azotite de baryte en calcinant doucement l'azotate jusqu'à ce qu'il ne se dégage presque plus d'oxygène, reprenant par l'eau, précipitant par un courant d'acide carbonique la baryte qui s'est formée, et abandonnant ensuite à elle-même la liqueur filtrée et concentrée; il se dépose d'abord de l'azotate non décomposé, puis de l'azotite. On peut aussi obtenir ce sel en dirigeant dans de l'eau de baryte les vapeurs qui se dégagent de l'acide azotique fumant que l'on chauffe, évaporant la liqueur à sec, et reprenant le résidu par un peu d'eau froide qui laisse tout le nitrate. L'alcool, qui ne dissout pas ce dernier sel, le séparerait bien également de l'azotite. Si l'on veut avoir un produit bien pur, il faut précipiter l'azotite d'argent par le chlorure de baryum.

AZOTITE DE BARYTE ET DE POTASSE.

Lang a décrit un azotite double de baryte et de potasse, $AzO^3.BaO + AzO^3.KO + HO$, qui cristallise en longues aiguilles fines, inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool (*Répert. de chim. pure*, t. V, p. 77).

PERCHLORATE DE BARYTE. $ClO^7.BaO$.

PROPRIÉTÉS. — Le perchlorate de baryte se présente sous la forme de longs prismes, solubles dans l'eau et l'alcool, un peu déliquescents. Il se change par la calcination en chlorure de baryum; mais il faut chauffer avec beaucoup de précaution pour éviter les projections.

PRÉPARATION. — On prépare le perchlorate de baryte soit en neutralisant l'acide perchlorique par la baryte ou le carbonate de baryte, soit en décomposant le perchlorate de zinc par l'eau de baryte.

CHLORATE DE BARYTE. $\text{ClO}^5.\text{BaO.HO}$.

PROPRIÉTÉS. — Le chlorate de baryte est soluble dans quatre parties d'eau froide et dans une quantité moindre d'eau bouillante; il ne se dissout pas dans l'alcool. Il est isomorphe avec les bromates de baryte et de strontiane, et cristallise en prismes rhomboïdaux.

Ce sel se décompose sous l'action de la chaleur, et il reste un résidu de chlorure de baryum faiblement alcalin; l'oxygène commence à se dégager à 25° et la fusion se produit à 400°. Quand on le chauffe trop rapidement, il devient incandescent et fait explosion. Mélangé avec un corps combustible, tel que le soufre ou le charbon, il détone par le choc. Un mélange de ce sel avec du benjoin et de la fleur de soufre s'enflamme au contact d'une goutte d'acide sulfurique et brûle avec une belle flamme verte.

PRÉPARATION. — Pour préparer le chlorate de baryte, il suffit de saturer l'acide chlorique par l'hydrate de baryte ou le carbonate de baryte et d'évaporer jusqu'à cristallisation.

CHLORITE DE BARYTE. $\text{ClO}^3.\text{BaO}$.

PRÉPARATION. — On obtient le chlorite de baryte en saturant l'acide chloreux par l'hydrate de baryte; la liqueur doit être évaporée jusqu'à pellicule et abandonnée ensuite dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, pour que le sel cristallise. Quand l'évaporation est plus lente, il y a décomposition.

PROPRIÉTÉS. — Ce sel est anhydre, très soluble; il se décompose, à la température de 255°, en chlorate de baryte et chlorure de baryum (Millon).

PERBROMATE DE BARYTE.

Le perbromate de baryte se prépare par double décomposition. C'est un précipité blanc, grenu, très peu soluble, même dans l'eau bouillante (Kammerer, *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. I, p. 129).

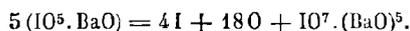
BROMATE DE BARYTE. $\text{BrO}^5.\text{BaO.HO}$.

PROPRIÉTÉS. — Le bromate de baryte cristallise en petits prismes éclatants, isomorphes avec le chlorate de baryte, contenant 1 équivalent d'eau, qui peut être chassé à 200°. Ce sel est peu soluble; il exige, pour se dissoudre, 130 parties d'eau froide et 24 parties d'eau bouillante. Quand on le chauffe, il se décompose violemment avec production de lumière; projeté sur des charbons ardents, il détone en donnant une lumière verte. Les acides sulfurique ou chlorhydrique en séparent du brome.

PRÉPARATION. — Pour préparer le bromate de baryte, on mélange deux dissolutions bouillantes : l'une de 100 parties de bromate de potasse, l'autre de 160 parties d'acétate de baryte ou de 74 parties de chlorure de baryum sec ; par le refroidissement, il se forme des cristaux de bromate. On peut encore retirer une petite quantité de ce sel par l'évaporation de l'eau mère (Rammelsberg).

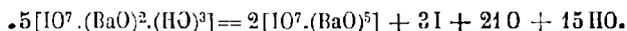
PERIODATES DE BARYTE.

On connaît trois periodates de baryte. Le premier a pour formule $\text{IO}^7 \cdot (\text{BaO})^5$; sa composition correspond ainsi à celle de l'acide hyperiodique cristallisé $\text{IO}^7 \cdot 5\text{HO}$. C'est un sel blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique, que l'on obtient en calcinant l'iodate de baryte dans une cornue :



Le second periodate a aussi une constitution remarquable : la baryte s'y trouve seulement substituée à la moitié de l'eau contenue dans l'acide, en sorte qu'il a pour formule $(\text{IO}^7)^2 \cdot (\text{BaO} \cdot \text{HO})^5$. On le prépare, soit en mêlant d'ammoniaque caustique le sel précédent dissous dans l'acide nitrique, soit en précipitant une dissolution d'azotate de baryte par du periodate de soude. On obtient ainsi un précipité un peu gélatineux, quelquefois jaunâtre, qui, à la température de 100° , perd l'eau qu'il contient en même temps qu'une partie de son oxygène (Rammelsberg, *Poggend..Ann.*, t. XLIV, p. 545).

Le troisième periodate $\text{IO}^7 \cdot (\text{BaO})^2 \cdot (\text{HO})^3$ se présente sous la forme d'un précipité blanc, qui se dépose quand on traite par l'eau de baryte une dissolution de periodate de soude basique, aiguisée d'acide azotique. Par la calcination au rouge, ce sel se décompose de la manière suivante :



(Langlois, *Ann. de chim. et de phys.*, [3], t. XXXIV, p. 257.)

Le periodate neutre de baryte est inconnu.

IODATE DE BARYTE. $\text{IO}^5 \cdot \text{BaO}$.

PROPRIÉTÉS. — L'iodate de baryte est une poudre blanche, très peu soluble, qui exige pour se dissoudre 1746 parties d'eau à 45° et 600 d'eau bouillante. Quand on le dissout dans l'acide nitrique un peu étendu et chaud, il cristallise par le refroidissement en petits prismes isomorphes avec le bromate et le chlorate ; il contient alors un équivalent d'eau de cristallisation qui s'échappe à 130° . Mis sur des charbons incandescents, il ne fond pas, mais il projette une lumière phosphorescente et détone incomplètement. Soumis à la distillation, il donne de l'oxygène et de l'iode, en laissant un résidu d'iodate de baryte quadribasique.

PRÉPARATION. — On peut préparer ce sel en saturant l'eau de baryte par l'iode. Mais le meilleur procédé consiste à précipiter une dissolution d'iodate de potasse par une quantité suffisante d'azotate de baryte ou de chlorure de baryum. On lave deux ou trois fois le précipité d'iodate de baryte avec de l'eau froide, puis on le fait bouillir avec de l'acide iodique, pour le débarrasser complètement du sel étranger (Millon, *Ann. de chim. et de phys.*, (3), t. IX, p. 407).

SULFATE NEUTRE DE BARYTE. $\text{SO}^3.\text{BaO}$.

SO^3	40,00	34,29
BaO	76,64	65,71
	116,64	100,00

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Le sulfate de baryte est un des corps les moins solubles que l'on connaisse ; 1 partie de ce sel exige 200 000 à 300 000 parties d'eau pour se dissoudre. En présence d'un acide, sa solubilité augmente notablement ; il se dissout dans :

23 072 parties d'acide chlorhydrique froid, de 1,03 de densité ;		
4 887 — — — — — chaud, de 1,02 ;		
9 273 — — — — — nitrique, de 1,02 ;		
40 800 — — — — — acétique, de 1,02.		

Il est très sensiblement soluble dans une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque et dans l'acide sulfurique concentré et bouillant. Cette dernière solution, étendue d'eau, abandonne une partie du sulfate ; laissée à elle-même, elle donne par le refroidissement un sel cristallisé en aiguilles brillantes, qui a été considéré comme un bisulfate de baryte $(\text{SO}^3)^2.\text{BaO}.\text{HO}$ (Berzélius).

Le sulfate de baryte, précipité par le chlorure de baryum, retient toujours une certaine quantité de ce dernier sel, qu'on ne peut enlever par le lavage. Cette quantité s'élève à $\frac{1}{500}$ du poids du sulfate de baryte, quand le lavage a été poussé aussi loin que possible (Siegler, *Journ. für prakt. Chim.*, t. LXIX, p. 142).

Le sulfate de baryte fond à une température élevée, en un émail blanc.

On peut obtenir le sulfate de baryte cristallisé comme le sel naturel, soit en fondant, dans un creuset bien fermé, du sulfate de soude avec du chlorure de baryum (Manross) ; soit en faisant chauffer pendant soixante heures, à 250° environ, un tube scellé contenant du sulfate de baryte récemment précipité et du bicarbonate de soude ou de l'acide chlorhydrique concentré (de Senarmont).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — Le sulfate de baryte est complètement indécomposable par une forte chaleur rouge ; à cette température, le charbon le réduit à l'état de sulfure. En mélange intime avec la limaille de fer, il donne au rouge de l'oxyde de fer et du sulfure de baryum que l'on peut séparer par l'eau. La limaille de zinc le décompose à la même température, et il se forme

une masse compacte, verdâtre, renfermant de la baryte, de l'oxyde et du sulfure de zinc, de laquelle il est difficile de séparer la baryte parce que cette base constitue avec l'oxyde de zinc un composé que l'eau ne détruit qu'en partie (D'Heureuse, *Ann. de Millon*, 1849, p. 80). Les carbonates alcalins décomposent incomplètement le sulfate de baryte, soit par la voie sèche, soit par la voie humide.

Le sulfate de baryte se décompose partiellement à la chaleur blanche; à la température de la fusion du fer, il perd tout son acide sulfurique et une partie de la base disparaît en même temps. Dans les recherches analytiques, il faut donc avoir soin de calciner ce sel à une température peu élevée (Bous-singault, *Compt. rend. de l'Acad. des sciences*, t. LXIV, p. 1159).

Le sulfate de baryte peut se combiner par voie sèche avec le sulfate de soude (Berthier). Il forme également avec le sulfate d'ammoniaque une combinaison qui cristallise en aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'acide chlorhydrique, que l'on prépare en mêlant une dissolution de sulfate d'ammoniaque saturée d'ammoniaque avec une dissolution de chlorure de baryum, puis ajoutant de l'eau de baryte à la liqueur.

ETAT NATUREL.—Le sulfate de baryte, que l'on désigne en minéralogie sous les noms de *baryte sulfatée*, *barytine* ou *spath pesant*, est très abondant dans la nature. Il forme des filons dans lesquels il est la seule matière de remplissage, et plus souvent il accompagne des minerais métalliques, tels que ceux de plomb, d'argent, d'antimoine, de cuivre, de mercure, de tellure argentifère; on le trouve aussi disséminé irrégulièrement dans des terrains stratifiés.

Le sulfate de baryte est rarement en cristaux parfaitement nets et bien transparents, possédant trois clivages faciles qui déterminent un prisme droit rhomboïdal de 101° 40'. Généralement il est blanc opaque ou blanc grisâtre, en masses cristallines, fibreuses, saccharoïdes, compactes ou terreuses. Sa densité est comprise entre 4,35 et 4,58; sa dureté est de 3,5. Ces caractères le rendent facile à distinguer des autres minéraux.

Voici la composition des différentes variétés de baryte sulfatée :

	a	b	c	d	e	f
Sulfate de baryte.....	99,55	99,37	98,20	97,80	94,10	97,50
Sulfate de strontiane.....	»	»	»	»	»	0,85
Sulfate de chaux.....	»	»	»	1,40	3,40	0,80
Oxyde de fer, alumine et silice..	} 0,45	{ 0,05	0,60	0,10	2,50	0,15
Eau.....						
Matières bitumineuses.....	»	»	1,20	0,60	»	»
	100,00	99,49	100,00	99,90	100,00	100,00
	g	h	i	k	l	
Sulfate de baryte.....	92,60	86,50	51,50	83,48	89,47	
Sulfate de strontiane.....	»	»	»	15,12	1,85	
Sulfate de chaux.....	5,40	8,60	48,50	0,89	»	
Oxyde de fer, alumine et silice..	1,50	3,20	»	0,25	8,44	
Eau.....	0,50	»	»	»	0,08	
Matières bitumineuses.....	»	1,40	tr. de fluor	»	»	
	100,00	99,70	100,00	99,74	99,84	

a, Baryte sulfatée cristallisée du Cumberland; *b*, baryte sulfatée lamelleuse de Nutfield; *c*, baryte sulfatée laminaire fétide de Kongsberg; *d*, baryte sulfatée saccharoïde gris clair de Pezey (Savoie); *e*, baryte sulfatée fibreuse de Bologne; *f*, baryte sulfatée bacillaire du Hartz; *g*, baryte sulfatée concrétionnée de Chaude-Fontaine; *h*, baryte sulfatée compacte gris clair très argileuse de Curban (Basses-Alpes); *i*, baryte sulfatée du Derbyshire; *k*, baryte sulfatée de Goerzig (Prusse); *l*, baryte sulfatée de Naurod (Nassau).

PRÉPARATION. — On obtient artificiellement le sulfate de baryte en précipitant un sel de baryte soluble par l'acide sulfurique ou un sulfate. Le précipité qui se produit est excessivement divisé et très blanc; il peut se combiner avec une petite quantité des sels qui ont servi à le préparer.

Voici quel est le procédé suivi pour préparer industriellement le sulfate de baryte artificiel (Kuhlmann, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. XLVII). On introduit dans de grandes cuves la dissolution de chlorure de baryum obtenue par le lessivage du chlorure brut et purifiée (voy. p. 12), et on ajoute de l'acide sulfurique des chambres de plomb, étendu d'eau et marquant 30 degrés à l'aréomètre de Baumé, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. A ce moment on brasse le tout et on laisse reposer. Le sulfate de baryte se sépare promptement; ce qui permet de siphonner le liquide surnageant, qui consiste en acide chlorhydrique à 6° B.

Cet acide peut directement s'appliquer à divers usages, tels que l'acidification des os, la revivification du noir animal, la production de quelques chlorures, etc. Il peut d'ailleurs être concentré à l'air libre jusqu'à 14° B., sans perte sensible; il présente alors un maximum de fixité et bout à 100°.

Le sulfate de baryte artificiel ainsi obtenu est soumis à un lavage méthodique qui enlève l'acide libre, puis il est transformé en une pâte ferme au moyen d'un filtre à sac. On rend l'expulsion de l'eau plus rapide et plus complète par la pression ou la force centrifuge, et quand la pâte est raffermie on la renferme dans des tonneaux pour la livrer au commerce; elle contient dans cet état 30 à 32 pour 100 d'eau. On peut dessécher ce produit et le mettre en pains par les procédés usités pour la céruse; mais pour la plupart de ses emplois, il vaut mieux le conserver à l'état de pâte, parce que, après une dessiccation avancée, il reprend difficilement l'état de division extrême qu'il possède au moment de sa précipitation.

En remplaçant le chlorure de baryum par de l'azotate de baryte, on obtient du sulfate de baryte et de l'acide nitrique à 10 ou 11 degrés. Si l'on voulait obtenir immédiatement un acide d'un degré plus élevé, le sulfate aurait un aspect cristallin. La concentration de l'acide azotique peut avoir lieu par la seule ébullition, sans grande perte, jusqu'à 25 degrés; on effectue cette opération dans des vases en verre, en grès ou en porcelaine.

USAGES. — Le sulfate de baryte naturel est employé comme fondant dans les usines à cuivre, pour la fabrication de certains verres, pour allonger la céruse, pour l'apprêt des calicots, et enfin pour la préparation de la baryte et des autres sels de baryte dans les laboratoires.

Comme cette substance, en masses compactes, résiste à l'action des divers agents corrosifs, tels que la lessive bouillante, la plupart des sels acides, le sel marin, le salpêtre, les acides chlorhydrique et phosphorique chauds, l'acide sulfurique étendu et froid, etc., on l'utilise dans quelques fabriques de produits chimiques pour construire économiquement les bassins destinés à contenir ces divers agents. Pour cela, on double le fond et les parois de ces récipients, construits en bois ou en pierre, avec des lames bien dressées de baryte sulfatée, et on remplit les joints avec un mastic composé de la même substance pulvérisée et d'une dissolution épaisse de caoutchouc dans l'essence de térébenthine.

Le sulfate de baryte artificiel, désigné sous les noms de *blanc fixe*, de *blanc de baryte*, a de nombreuses applications et l'industrie en consomme maintenant de grandes quantités. On s'en sert pour la peinture, le blanchiment des plafonds, le satinage des papiers de tenture, le glaçage des cartes et cartons, la confection de ces papiers imitant le linge avec lesquels on fabrique des cols et poignets de chemise, etc.

BISULFATE DE BARYTE. $2\text{SO}^3.\text{BaO}$.

Certains composés du baryum, tels que l'oxyde, le sulfure, le chlorure, le chlorate, l'iodate, l'azotate, le phosphate, le borate, le chromate, le carbonate et plusieurs autres sels à acides organiques, se dissolvent dans l'acide sulfurique monohydraté, en donnant naissance à du sulfate de baryte qui se précipite, du jour au lendemain, sous forme d'aiguilles radiées groupées en houppes soyeuses (Liés-Bodard et Jacquemin, *Compt. rend. de l'Acad. des sciences*, t. LXVI, p. 1206). Nous avons vu plus haut qu'on obtient également du bisulfate de baryte en laissant refroidir une dissolution bouillante de sulfate neutre dans l'acide sulfurique. Ce sel peut être anhydre, ou hydraté avec deux équivalents d'eau ; il est décomposé par l'eau en sulfate neutre et acide sulfurique.

SULFITE DE BARYTE. $\text{SO}^2.\text{BaO}$.

Le sulfite de baryte est blanc, insipide, insoluble dans l'eau, anhydre et inaltérable à l'air. Il décrépite par la chaleur ; chauffé en vase clos, il se dédouble en sulfate et sulfure de baryum. Il se dissout à chaud dans une dissolution d'acide sulfureux, et cristallise ensuite, par une évaporation lente ou par le refroidissement, soit en prismes hexagonaux, soit en petits tétraèdres à angles obtus.

Ce sel se prépare par double décomposition.

HYOSULFATE DE BARYTE. $\text{S}^2\text{O}^5.\text{BaO}$.

PROPRIÉTÉS. — L'hyosulfate ou dithionate de baryte se présente sous la forme de prismes à quatre pans (rhomboïdaux obliques) terminés par des sommets

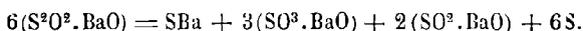
à quatre faces, contenant quatre équivalents d'eau, lorsqu'il a cristallisé dans une dissolution soumise à l'évaporation spontanée; mais quand il cristallise par le refroidissement d'une liqueur concentrée, il affecte la forme de prismes rhomboïdaux droits, contenant seulement deux équivalents d'eau. Les premiers cristaux s'effleurissent à l'air et deviennent opaques en perdant la moitié de leur eau. Les seconds au contraire sont inaltérables à l'air; ils sont solubles dans 1,1 partie d'eau bouillante et dans 4,04 parties d'eau à 18°, insolubles dans l'alcool; leur saveur est amère et astringente, et ils décrépitent fortement quand on les chauffe, en dégageant de l'eau et abandonnant un résidu de sulfate de baryte (Heeren, *Ann. de chim. et de phys.*, t. XL, p. 34).

PRÉPARATION. — On prépare ce sel en traitant une dissolution d'hyposulfate de manganèse par l'eau de baryte ou le sulfure de baryum, et concentrant la liqueur jusqu'à cristallisation.

En saturant l'acide sulfureux par le carbonate de baryte délayé dans l'eau, on obtient du bisulfite de baryte. Si l'on chauffe ce liquide, filtré rapidement, dans un tube scellé, il se forme du sulfate de baryte, de l'acide sulfurique libre, ainsi qu'un autre acide de la série thionique, et il reste de l'acide sulfureux (C. de Saint-Pierre, *Compt. rend. de l'Acad. des sciences*, t. LXXIV, p. 53).

HYPOSULFITE DE BARYTE. $S^2O^2.BaO$.

PROPRIÉTÉS. — L'hyposulfite de baryte est un sel peu soluble, qui cristallise en aiguilles transparentes renfermant un équivalent d'eau. Soumis à l'action de la chaleur, il abandonne une partie de son eau vers 170°; au-dessus de cette température, il perd du soufre et le reste de l'eau et laisse un résidu de sulfure de baryum, de sulfate de baryte et de sulfite de baryte :



(Rose, Rammelsberg, *Pogg. Ann.*, t. LVI, p. 26.)

PRÉPARATION. — On peut préparer ce sel en ajoutant de l'acide sulfureux à une dissolution de sulfure de baryum, ou bien en exposant une dissolution de ce dernier composé à l'action oxygénante de l'air. Mais il est préférable de traiter une dissolution d'hyposulfite de soude par l'acétate de baryte; le sel se dépose; on verse ensuite de l'alcool dans la liqueur pour précipiter complètement l'hyposulfite de baryte, tandis que l'acétate de soude reste en dissolution.

TRITHIONATE DE BARYTE. $S^3O^5.BaO$.

On obtient ce sel en saturant l'acide trithionique par le carbonate de baryte et mêlant à la liqueur un grand excès d'alcool; il se dépose en paillettes brillantes, à deux équivalents d'eau, dont la solution aqueuse s'altère très rapidement avec production de sulfate (Kessler, *Pogg. Ann.*, t. LXXIV, p. 250).

TÉTRATHIONATE DE BARYTE. $S^4O^5.BaO$.

Le tétrathionate de baryte affecte la forme de gros cristaux tabulaires, à deux équivalents d'eau, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. On le prépare en décomposant une dissolution d'hyposulfite de baryte par l'iode, $2(S^2O^3.BaO) + I = I_2 + S^4O^5.BaO$, et séparant le tétrathionate de l'iodeure de baryum par cristallisation, ou bien en traitant une dissolution d'acide tétrathionique par son équivalent d'acétate de baryte et ajoutant de l'alcool.

PENTATHIONATE DE BARYTE. $S^5O^5.BaO$.

Ce sel se présente sous la forme de prismes à base carrée, très solubles dans l'eau. L'alcool fort le précipite de sa solution aqueuse à l'état d'aiguilles soyeuses, transparentes, qui se transforment dans la liqueur en gros cristaux en retenant fortement de petites quantités d'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, ce sel se décompose en donnant de l'eau, du soufre, de l'acide sulfureux et du sulfate de baryte. Sa dissolution aqueuse se décompose également sous l'influence de la chaleur pour laisser déposer des cristaux prismatiques dont la formule est $S^4O^5.BaO.S^5O^5.BaO.6HO$ (Ludwig, *Ann. de Millon*, 1848, p. 49).

SÉLÉNIATE DE BARYTE. $SeO^3.BaO$.

Le séléniate de baryte est une poudre blanche tout aussi insoluble dans l'eau et l'acide nitrique que le sulfate de baryte. Il est incomplètement décomposé par l'acide sulfurique. A l'ébullition, l'acide chlorhydrique le transforme en sélénite. Chauffé dans un courant rapide d'hydrogène, il se change avec ignition en sélénure de baryum. On le prépare par double décomposition (Berzélius).

SÉLÉNITES DE BARYTE.

Le *sélénite de baryte neutre*, $SeO^2.BaO$, est blanc, pulvérulent, anhydre, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides sélénieux, chlorhydrique et azotique, difficilement fusible. On le prépare par double décomposition.

Le *bisélénite de baryte*, $(SeO^2)^2.BaO$, se produit quand on sature l'acide sélénieux par du carbonate de baryte. Si on ne laisse pas le moindre excès d'acide, la dissolution laisse déposer, par l'évaporation spontanée, une masse confusément cristallisée, blanche, très lentement soluble dans l'eau. En présence d'un petit excès d'acide, ce bisélénite se dépose en petits grains ronds, composés de rayons concentriques dont la surface est quelquefois polie. En ajoutant de l'ammoniaque à sa dissolution, on obtient un précipité de sélénite neutre (Berzélius).

TELLURATES DE BARYTE.

On connaît trois tellurates de baryte, qui s'obtiennent par double décomposition d'un tellurate alcalin et du chlorure de baryum.

Le *tellurate neutre*, $\text{TeO}^3 \cdot \text{BaO}$, est une poudre blanche, pesante, légèrement soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante, soluble dans l'acide azotique. Au moment de sa précipitation, il contient trois équivalents d'eau que l'on peut chasser à une température supérieure à 200° .

Le *bitellurate* $(\text{TeO}^3)^2 \cdot \text{BaO}$ forme une masse floconneuse, plus soluble dans l'eau et plus légère que le sel neutre. L'eau finit par le décomposer en tellurate neutre et quadritellurate.

Le *quadritellurate de baryte*, $(\text{TeO}^3)^4 \cdot \text{BaO}$, est encore plus soluble et plus léger que les deux sels précédents; il est jaune à chaud, et blanc à froid. Il se dissout dans l'acide acétique (Berzélius).

TELLURITES DE BARYTE.

Le *tellurite neutre*, $\text{TeO}^2 \cdot \text{BaO}$, obtenu par voie humide, est blanc, volumineux; soluble dans beaucoup d'eau. Préparé par voie sèche, à l'aide d'un mélange d'acide tellureux et de carbonate de baryte que l'on fait fondre à la température rouge, il forme une masse blanche cristalline, peu soluble dans l'eau bouillante. Sa dissolution aqueuse a une réaction alcaline; l'acide carbonique la trouble.

Le *quadritellurite*, $(\text{TeO}^2)^4 \cdot \text{BaO}$, se produit quand on traite le sel neutre par l'acide azotique très étendu. Il fond au rouge naissant, et se prend, par le refroidissement, en un verre limpide incolore (Berzélius).

PHOSPHATES DE BARYTE.

On distingue trois séries de phosphates de baryte : les *phosphates ordinaires* ou *normaux*, le *pyrophosphate* et les *métaphosphates*.

PHOSPHATES NORMAUX. — 1° Le *phosphate tribasique*, $\text{PhO}^5 \cdot (\text{BaO})^3$, se produit quand on verse une dissolution de phosphate tribasique de soude dans une dissolution de chlorure de baryum; il se forme un précipité pulvérulent, lourd, qui renferme de l'eau très difficile à expulser.

2° Le *phosphate bibasique* ou *neutre*, $\text{PhO}^5 \cdot (\text{BaO})^2 \cdot \text{HO}$, s'obtient également par double décomposition, à l'aide d'un sel de baryte soluble et du phosphate neutre de soude ou d'ammoniaque. Il se dépose en écailles cristallines, solubles dans 20 500 parties d'eau, moins solubles dans l'ammoniaque, un peu plus solubles dans les sels ammoniacaux ou les chlorures de baryum et de sodium, très solubles dans les acides azotique, chlorhydrique et acétique étendus. On se fonde souvent, dans les analyses chimiques, sur la solubilité de ce phosphate dans l'acide azotique pour le séparer du sulfate de baryte, qui est complètement inso-

luble dans cet acide. L'ammoniaque en excès précipite de sa solution acide du phosphate tribasique ou une combinaison de phosphate tribasique et de phosphate bibasique.

3° Quand on fait digérer une dissolution concentrée d'acide phosphorique avec du phosphate neutre de baryte, on obtient, par l'évaporation, le *phosphate acide*, ou *monobasique*, $\text{PhO}^5.\text{BaO}.\text{(HO)}^3$, sous forme cristalline. Ce sel est blanc, inaltérable à l'air, d'une saveur faiblement acide, soluble dans les acides étendus sans décomposition; l'eau, au contraire, le dédouble en acide phosphorique et phosphate neutre.

4° Si on ajoute de l'alcool à la dissolution acide du sel précédent, on obtient un précipité blanc, volumineux, soluble dans l'eau, de *phosphate sesquibasique de baryte*, $(\text{PhO}^5)^2.(\text{BaO})^3$.

PYROPHOSPHATE DE BARYTE. — On prépare le pyrophosphate de baryte en précipitant une dissolution de baryte par l'acide pyrophosphorique, ou le pyrophosphate de soude par un sel soluble de baryte. Ce sel se présente sous la forme d'une poudre blanche, amorphe, très peu soluble dans l'eau et dans les acides pyrophosphorique et sulfureux aqueux, plus soluble dans les acides chlorhydrique et azotique, insoluble dans l'acide acétique, le sel ammoniac et le pyrophosphate de soude. Il se combine avec le pyrophosphate de soude pour former un sel double $[\text{PhO}^5.(\text{BaO})^2]^3.[(\text{PhO}^5.(\text{NaO})^2]^3.3\text{HO}$, qui prend naissance quand on verse goutte à goutte une dissolution de chlorure de baryum dans une solution bouillante de pyrophosphate de soude maintenu en excès.

MÉTAPHOSPHATES DE BARYTE. — 1° Le *monométaphosphate de baryte*, $\text{PhO}^5.\text{BaO}$, est une poudre blanche insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et surtout dans l'acide sulfurique concentré, que l'on obtient en dissolvant du carbonate de baryte dans un excès d'acide phosphorique ordinaire et évaporant la liqueur jusqu'à 316°.

2° Le *bimétaphosphate de baryte* se prépare par double décomposition, à l'aide d'un sel soluble de baryte et du bimétaphosphate de soude ou d'ammoniac. C'est un sel cristallisé, dont la formule est $(\text{PhO}^5)^2.(\text{BaO})^2.2\text{HO}$, peu soluble dans l'eau, indécomposable, même à chaud, par les acides chlorhydrique et azotique concentrés, mais décomposable par l'acide sulfurique ou par une dissolution de carbonate de soude, qui devient anhydre au-dessus de 250° et qui se transforme par la calcination.

3° Le *trimétaphosphate* se prépare, comme le précédent, par double décomposition. Il est un peu plus soluble dans l'eau et cristallise en beaux prismes rhomboïdaux qui ont pour formule $(\text{PhO}^5)^3.(\text{BaO})^3.3\text{HO}$, qui perdent toute leur eau à une température supérieure à 400° et sont modifiés par la calcination.

4° L'*hexamétaphosphate* $(\text{PhO}^5)^6.(\text{BaO})^6$ se présente, quand il vient d'être préparé par double décomposition, sous forme d'un précipité gélatineux, soluble dans le sel ammoniac et l'acide nitrique, et que la dessiccation rend cassant et translucide.

PHOSPHITES DE BARYTE.

Le *phosphite neutre de baryte*, $\text{PhO}^3 \cdot (\text{BaO})^2 \cdot 2\text{HO}$, se précipite au bout de quelques jours dans une liqueur formée par le mélange de deux dissolutions : l'une de phosphite de soude, l'autre de chlorure de baryum. Ce sel a une apparence cristalline, s'effleurit à l'air et se transforme en phosphate neutre par la calcination (Berzelius).

On prépare le *biphosphite*, $\text{PhO}^3 \cdot \text{BaO} \cdot 5\text{HO}$, en dissolvant le sel neutre dans l'acide phosphoreux et évaporant doucement la liqueur ; il forme alors une masse sirupeuse qui, desséchée dans le vide sur l'acide sulfurique, produit de petits cristaux grenus, très déliquescents. La chaleur décompose partiellement sa dissolution et en sépare des cristaux lamellaires très brillants de phosphite neutre.

HYPOPHOSPHITE DE BARYTE. $\text{PhO} \cdot \text{BaO} \cdot 3\text{HO}$.

L'hypophosphite de baryte se produit quand on fait bouillir du phosphore avec de l'hydrate de baryte. Si l'on mêle de l'alcool à sa dissolution aqueuse jusqu'à ce qu'elle commence à perdre sa transparence, le sel se dépose peu à peu par le repos en beaux prismes d'un éclat nacré, flexibles et inaltérables à l'air ; il renferme trois équivalents d'eau dont l'un s'en va à 100° , tandis que les deux autres ne disparaissent qu'à une température si élevée que le phosphore s'oxyde à leurs dépens ; c'est ce qui a fait penser à M. Wurtz que ces deux équivalents sont de l'eau de constitution. Si l'on traite la dissolution d'hypophosphite par l'acide hypophosphoreux, les cristaux ont la forme de tables carrées et diffèrent des précédents en ce qu'ils contiennent un équivalent d'eau en moins.

Une dissolution d'hypophosphite de baryte, chauffée avec de la potasse caustique, donne naissance à de l'hydrogène et à du phosphite de baryte. Le même sel, soumis à l'action de la chaleur dans une cornue, produit de l'hydrogène phosphoré, qui se dégage, et un résidu de phosphate de baryte (Rose, Wurtz, *Ann. de chim. et de phys.*, [3], t. XVI).

ARSÉNIATES DE BARYTE.

On prépare l'*arséniate de baryte neutre*, $\text{AsO}^5 \cdot (\text{BaO})^2$, en versant goutte à goutte une dissolution d'arséniate de soude cristallisé dans une dissolution de chlorure de baryum. Il se forme un précipité qui disparaît au premier moment, puis, après quelques instants, la liqueur laisse déposer une masse cristalline peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique, d'où il cristallise facilement en octaèdres à base carrée, à deux équivalents d'eau. L'eau chaude décompose ce sel en *arséniate acide*, $\text{AsO}^3 \cdot \text{BaO}$, et en *arséniate tribasique*, $\text{AsO}^5 \cdot (\text{BaO})$ Schieffer).

On peut obtenir encore l'arséniate acide en saturant la baryte par l'acide arsénique jusqu'à l'apparition d'un précipité; ce sel est soluble et cristallisable.

Quant à l'arséniate tribasique, on le prépare également d'une autre manière en précipitant le chlorure de baryum par une solution ammoniacale d'acide arsénique. Il est très peu soluble; il exige pour se dissoudre environ 2000 parties d'eau froide et 33000 parties d'eau ammoniacale; il se dissout mieux dans une solution de sel ammoniac (Field).

ARSÉNIATE DOUBLE DE BARYTE ET D'AMMONIAQUE.

L'arséniate de baryte se combine avec l'ammoniaque pour former un sel double, $\text{AsO}_5 \cdot (\text{BaO})^2 \cdot (\text{AzH}^3 \cdot \text{HO})^2 \cdot 2 \text{HO}$, pulvérulent, cristallin, qui, vu au microscope, a l'aspect de prismes déliés. Ce composé se produit quand on dissout l'arséniate de baryte dans l'acide azotique, que l'on précipite par l'ammoniaque et qu'on laisse le précipité dans la liqueur jusqu'à ce qu'il soit transformé en poudre cristalline (Baumann).

ARSÉNITE DE BARYTE.

L'arsénite de baryte est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides étendus et les sels ammoniacaux, que l'on produit en ajoutant de l'acide arsénieux à un excès d'hydrate de baryte.

CARBONATE DE BARYTE. $\text{CO}^2 \cdot \text{BaO}$.

CO^2	22,00	22,30
BaO	<u>76,64</u>	<u>77,70</u>
	98,64	100,00

ÉTAT NATUREL. — Le carbonate de baryte neutre, que les minéralogistes appellent *baryte carbonatée* ou *withérite*, se rencontre dans la nature à deux états différents : en cristaux, ou en rognons arrondis à texture fibreuse et rayonnée. On le trouve dans des filons de galène, dans les terrains de transition et carbonifère, dans le granite et le porphyre, en Angleterre, en Styrie, en Silésie, au Chili, etc. Il est toujours blanc; sa densité est de 4,2 à 4,3; sa dureté 3 à 3,5.

Les cristaux définis sont ordinairement des prismes à six faces, qui dérivent d'un prisme rhomboïdal droit; ils sont très purs et leur composition répond bien à la formule $\text{CO}^2 \cdot \text{BaO}$. Le carbonate en masses cristallines ou en rognons est au contraire rarement pur; il contient presque toujours du sulfate de baryte, du carbonate de chaux, de l'oxyde de fer, et quelquefois du sulfate et du carbonate de strontiane, du quartz et de l'argile. Voici, par exemple, la composition d'un échantillon de baryte carbonatée de Brownley-Hill (Cumberland), auquel

Thomson a donné le nom de *sulfato-carbonate de baryte*, à cause de la forte proportion de sulfate de baryte qu'il renferme :

Carbonate de baryte	64,72
Sulfate de baryte	34,70
Carbonate de chaux	0,18
Eau	0,40
	100,00

PROPRIÉTÉS. — Le carbonate de baryte est presque insoluble dans l'eau, qui n'en dissout que $\frac{4}{10000}$; il est plus soluble dans une eau chargée d'acide carbonique.

La solubilité du carbonate de baryte dans l'eau pure, mise en présence d'une atmosphère contenant de l'acide carbonique, est donnée par la même loi que celle qui se rapporte au carbonate de chaux (Schlœsing, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. LXXV, p. 73).

Le carbonate de baryte, récemment précipité, est extrêmement divisé. Aussi on ne peut le séparer par filtration qu'après un repos prolongé ou une longue ébullition qui lui donne une certaine consistance et l'empêche de passer à travers les pores du filtre.

Il fond à la chaleur blanche, puis il se décompose en perdant son acide carbonique ; cette décomposition devient beaucoup plus facile quand il est mélangé avec du charbon (Abich). La vapeur d'eau facilite également le départ de l'acide carbonique, surtout quand le carbonate de baryte est mêlé avec son poids de carbonate de chaux ou de chaux hydratée ; il suffit alors que la chaleur atteigne le rouge et la présence du charbon n'est pas nécessaire (Jacquelin).

D'après Struve (*Zeitsch. Anal. Chem.*, 1872, 22) il se forme toujours un peu de bioxyde de baryum quand on calcine le carbonate de baryte.

Le carbonate de baryte naturel n'est décomposé que très lentement par l'acide sulfurique ; mais si l'on ajoute trois ou quatre centièmes d'acide chlorhydrique au mélange d'eau et d'acide sulfurique, et qu'on le maintienne à une douce ébullition, les morceaux de carbonate de baryte, quelque gros qu'ils soient, disparaissent peu à peu en se changeant complètement en une belle poudre blanche, de la plus grande ténuité, entièrement formée de sulfate de baryte. Cette expérience peut être faite dans un cours d'une manière très intéressante : on porte à l'ébullition de l'acide sulfurique étendu d'eau dans deux matras au fond desquels on a mis quelques fragments de carbonate de baryte ; on introduit dans l'un d'eux quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et l'on voit aussitôt se détacher des fragments de carbonate une poudre blanche et se produire une vive effervescence, tandis que dans le second matras, c'est à peine si la liqueur est troublée par une trace de sulfate de baryte.

Le carbonate de baryte se combine par voie sèche avec le chlorure de sodium, le chlorure de baryum et le sulfate de soude (Berthier).

USAGES. — Le carbonate de baryte est exploité en grand à Fallowfield près Hexham, dans le Northumberland, pour les fabriques de produits chimiques et pour les manufactures de glaces. En Écosse, on utilise ses propriétés vénéneuses

pour la destruction des rongeurs ; c'est ce qui lui a fait donner le nom de *pietre contre les rats* ; il serait à désirer que l'emploi de cette substance se répandit en France.

On peut s'en servir pour le traitement des mélasses provenant de la fabrication du sucre de betteraves. Enfin les chimistes l'emploient dans les analyses pour précipiter à froid le peroxyde de fer et pour le séparer de divers protoxydes sur lesquels le carbonate alcalino-terreux n'agit pas à la température ordinaire.

Préparation du carbonate de baryte artificiel. — Le carbonate de baryte naturel est très rarement pur. Quand on veut obtenir ce sel à l'état de pureté absolue, il faut le préparer artificiellement par double décomposition avec un sel de baryte et du carbonate de soude ; ou mieux du carbonate d'ammoniaque additionné d'un peu d'ammoniaque caustique. On le lave ensuite avec beaucoup de soin pour enlever le sel de soude en excès, ou on le calcine assez fortement pour chasser les sels ammoniacaux.

SESQUICARBONATE DE BARYTE.

Quelques chimistes admettent qu'il se forme un sesquicarbonate de baryte $(\text{CO}^2)^3 \cdot (\text{BaO})^2$ quand on précipite un sel de baryte soluble par un sesquicarbonate de potasse ou de soude. L'existence de ce sel est contestable.

BICARBONATE DE BARYTE.

Le bicarbonate de baryte, $(\text{CO}^2)^2 \cdot \text{BaO}$, n'existe qu'en dissolution. On l'obtient en faisant arriver un courant d'acide carbonique dans de l'eau qui tient en suspension du carbonate de baryte obtenu par double décomposition et encore humide ; le carbonate naturel et le même composé produit artificiellement et fortement desséché se dissolvent beaucoup moins bien. La dissolution de bicarbonate de baryte se trouble quand on la chauffe à l'ébullition, et laisse en très peu de temps déposer la totalité du carbonate neutre.

RHODIZONATE DE BARYTE.

On prépare le rhodizonate de baryte en versant une dissolution alcoolique d'acide rhodizonique dans une dissolution alcoolique de chlorure de baryum. Au bout de quelque temps, il se dépose une poudre d'un rouge vif, insoluble dans l'eau, et qui par la dessiccation prend un éclat d'un rouge vert.

CROCONATE DE BARYTE. $\text{C}^5\text{O}^4 \cdot \text{BaO}$.

Le croconate de baryte se précipite sous la forme d'une poudre jaune quand

on mélange une dissolution de chlorure de baryum avec celle d'un croconate alcalin.

MELLITATE DE BARYTE. $C^4O^3.BaO$.

Le mellitate de baryte constitue une poudre blanche qui se précipite quand on mélange deux dissolutions, l'une d'acétate de baryte et l'autre d'acide mellitique. Il se dissout dans un excès d'acide mellitique et peut être obtenu cristallisé dans cette liqueur.

CYANATE DE BARYTE. $CyO.BaO$.

PROPRIÉTÉS. — Le cyanate de baryte se présente en petits cristaux prismatiques, soyeux, solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool absolu. Sa dissolution aqueuse est décomposée par la chaleur en carbonate de baryte et en ammoniacque.

PRÉPARATION. — Pour le préparer, on fait arriver un courant de cyanogène dans de l'eau de baryte; on décompose le cyanure de baryum ainsi formé par un courant d'acide carbonique; on filtre la liqueur, on la concentre par l'évaporation et on ajoute de l'alcool qui précipite le cyanate de baryte. On peut aussi l'obtenir par double décomposition d'un mélange de cyanate de potasse et d'acétate de baryte, auquel on ajoute de l'alcool. Le meilleur procédé consiste à fondre dans une cornue du cyanurate de baryte; ce sel se transforme en cyanate (Berzélius).

CYANURATES DE BARYTE.

Il existe deux combinaisons d'acide cyanurique avec la baryte: le *cyanurate acide* $Cy^3O^3.BaO.2HO$ et le *cyanurate neutre* $Cy^3O^3.(BaO)^2.HO$.

On prépare le premier en ajoutant goutte à goutte de l'eau de baryte à une dissolution bouillante d'acide cyanurique jusqu'au moment où la liqueur ne s'éclaircit plus, laissant cette liqueur à une température de 60 à 70° pendant quelques heures, filtrant et évaporant. On obtient ainsi des prismes transparents, à quatre équivalents d'eau, qui se déshydratent en partie à 200° et complètement vers 280°.

Le cyanurate neutre se produit quand on ajoute de l'ammoniacque à un mélange d'une solution bouillante d'acide cyanurique et de chlorure de baryum.

BORATES DE BARYTE.

Les différents borates alcalins, traités par le chlorure de baryum, donnent des composés correspondants, pulvérulents, blancs, peu solubles, fusibles à la

chaleur rouge. Ces sels se dissolvent plus facilement dans une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque ou de chlorure de baryum que dans l'eau pure.

Le sel neutre est décomposé en présence de l'eau par l'acide carbonique.

SILICATES DE BARYTE.

La silice forme avec la baryte, par voie humide et par voie sèche, des composés assez nombreux, mais fort mal étudiés jusqu'à présent, qui fondent difficilement et sont opaques après le refroidissement.

Les silicates préparés par voie sèche ne paraissent éprouver aucune altération quand on les met en présence de l'eau à la température ordinaire ; à l'aide de la chaleur, la vapeur d'eau ne leur enlève qu'une faible proportion de la base. Ceux qui sont préparés par voie humide sont un peu plus facilement décomposés par l'eau, qui leur enlève à la longue une partie de la baryte ; l'action de l'eau est infiniment plus faible que celle qu'elle exerce sur les silicates des alcalis fixes.

La plupart des acides, minéraux et organiques, décomposent les silicates de baryte qui ne contiennent pas une trop forte proportion d'acide silicique.

Lorsque la baryte constitue plus des deux tiers du composé, la silice est déplacée par l'acide chlorhydrique (Berzelius).

M. Pisani a signalé la formation artificielle d'un silicate de baryte cristallisé (*Comptes rendus de l'Acad. des sc.*, 1876). En observant un flacon ayant contenu longtemps de l'hydrate de baryte en dissolution, il a remarqué, incrustés sur les parois, des cristaux très nets et transparents, qu'il a reconnus pour des cristaux de silicate de baryte, du système orthorhombique. La silice a été évidemment empruntée au verre du flacon.

En faisant restaurer un four à chlorure de baryum, M. Kuhlmann a constaté que, dans la partie de ce four où le sulfate de baryte était le plus rapproché du foyer et en contact avec la brique, il s'était développé en abondance une matière verte et bleue, ne contenant ni soude, ni manganèse, ni cobalt, et qui paraît être un *outrigger* (silicate avec acide sulfurique) dans lequel la baryte remplace la soude.

STRONTIUM

St = 43,84

HISTORIQUE. — L'existence de la *strontiane* fut soupçonnée en 1790 par Cranford dans un minéral venant du *Cap Strontian* (Écosse), appelé pour ce motif *strontianite*, et que l'on croyait être alors du carbonate de baryte ; mais elle ne fut bien constatée que par Hope et Klaproth de 1793 à 1794. Le strontium fut isolé en 1807, comme le baryum, d'après les indications de Davy.

ÉTAT NATUREL. — Le strontium forme deux espèces minérales, le carbonate et le sulfate ; il existe presque toujours en petite quantité dans l'aragonite et la brewstérite. M. Dieulafait l'a signalé, avec le barvum, dans toutes les roches primordiales et dans les eaux de la mer ; on le trouve aussi dans un grand nombre de sources minérales.

PROPRIÉTÉS. — Le strontium a un éclat métallique assez faible ; sa couleur est jaune, un peu plus foncée que celle du calcium ; sa densité, plus élevée que celle du baryum, est de 2,542. Il fond au rouge naissant et ne se volatilise pas au rouge. Sa conductibilité électrique est représentée par 6,71 à 20°, celle de l'argent étant 100 à 0°.

Le strontium absorbe facilement l'oxygène de l'air et décompose l'eau pour se transformer en strontiane. Il brûle comme le calcium et se comporte de la même manière avec le chlore, le brome, l'iode, les acides, etc. (Matthiessen).

PRÉPARATION. — La plupart des procédés que nous avons décrits pour la préparation du baryum sont applicables au strontium. On peut faire l'électrolyse de l'hydrate de strontiane (Davy), ou du chlorure de strontium (Matthiessen), ou bien décomposer la strontiane anhydre ou le nitrate de strontiane par un gaz tonnant (Clarke).

En chauffant à 90° de l'amalgame de sodium (à 25 pour 100) avec une solution concentrée de chlorure de strontium, on obtient un amalgame de strontium, très altérable. Cet amalgame, lavé et séché rapidement, puis chauffé au rouge naissant dans un courant d'hydrogène, donne une masse fondue de strontium (Benno Franz, *Bull. de la Soc. chim.*, 1870, t. XIII, p. 235).

PROTOXYDE DE STRONTIUM

St.....	43,84	84,57
O.....	8,00	15,43
	51,54	100,00

PROPRIÉTÉS. — Le protoxyde de strontium, ou strontiane, forme une masse poreuse, comme la baryte anhydre, grisâtre, infusible et fixe, dont la densité est de 3,932 (Karsten). Une forte calcination au rouge de l'azotate de strontiane dans une fiole de porcelaine donne des hexaèdres microscopiques de strontiane.

Chauffé au chalumeau, le protoxyde de strontium produit une vive incandescence. Il attire l'humidité et l'acide carbonique de l'air; il se combine à l'eau en produisant une grande élévation de température. Il n'absorbe pas directement l'oxygène et se distingue en cela de la baryte. Chauffé au rouge dans un courant de chlore sec, il se convertit en chlorure.

La strontiane se dissout dans l'eau et donne, par le refroidissement de la dissolution aqueuse, un hydrate cristallisé en longues aiguilles qui retiennent dix équivalents d'eau. Ces cristaux sont déliquescents et absorbent facilement l'acide carbonique de l'air; à 100°, ils perdent neuf équivalents d'eau et se transforment en un hydrate StO.HO , qui fond au rouge sombre et abandonne son dernier équivalent d'eau au rouge vif (Bloxam, *Quart. Jour. chem. Soc.*, t. XIII, p. 48).

L'hydrate cristallisé se dissout dans 52 parties d'eau à 15° et dans 2,4 parties d'eau bouillante. Cette solution, qui porte le nom d'*eau de strontiane*, est très alcaline et avide d'acide carbonique qui en précipite du carbonate de strontiane.

La strontiane est une base presque aussi énergique que la baryte, et les sels de ces deux terres alcalines présentent la plus grande analogie par l'ensemble de leurs propriétés. Mais elle ne paraît pas être vénéneuse comme la baryte.

PRÉPARATION. — On prépare la strontiane anhydre en décomposant l'azotate de strontiane par la chaleur dans une cornue de porcelaine, ou bien en chauffant au rouge blanc un mélange de carbonate de strontiane et de charbon.

Dans le dernier procédé, la strontiane n'est pas pure; elle est mélangée de charbon. On peut, au moyen de l'eau, la séparer à l'état hydraté.

On obtient encore la strontiane hydratée en décomposant par un oxyde métallique en présence de l'eau, comme pour la baryte, le sulfure produit par la réduction du sulfate, et faisant cristalliser la solution, ou en traitant simplement ce sulfure par l'eau, comme on verra plus loin.

BIOXYDE DE STRONTIUM. StO^2 .

PROPRIÉTÉS. — Le bioxyde de strontium hydraté se présente à l'état de lamelles cristallines, blanches, brillantes et nacrées, paraissant appartenir au

système quadratique, isomorphes avec les combinaisons correspondantes de baryum et de calcium, et contenant huit équivalents d'eau. Ces lamelles sont presque insipides, peu solubles dans l'eau, et rougissent sensiblement le papier de curcuma. Elles perdent toute leur eau à 130° et se transforment en une poudre blanche de bioxyde anhydre; à une température plus élevée, elles se décomposent, sans fondre, en protoxyde anhydre et oxygène (Schoene, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXI, p. 268).

Conroy a décrit deux autres hydrates isomorphes avec le précédent, $\text{StO}^2 + \text{HO}$ et $\text{StO}^2 + 12\text{HO}$ (*Chem. Soc. J.*, [2], 11, 808).

Le bioxyde de strontium ne s'altère pas à la température ordinaire; mais lorsqu'il est humide, il se décompose peu à peu en abandonnant une partie de son oxygène. L'eau chaude le décompose bien plus rapidement que l'eau froide, en donnant un dégagement assez abondant de gaz, et abandonnant par refroidissement de l'hydrate de strontiane cristallisé. Les acides azotique, chlorhydrique, acétique, etc., attaquent tout à coup le bioxyde de strontium, et produisent une certaine quantité d'eau oxygénée et des sels correspondants de strontiane; le bioxyde de manganèse, l'oxyde d'argent, favorisent le dégagement de l'oxygène, au point que l'effervescence est très sensible (Thénard).

PRÉPARATION. — Le procédé de préparation indiqué par Thénard, qui a découvert le bioxyde de strontium, consiste à soumettre une dissolution de strontiane à l'action de l'eau oxygénée. On lave par décantation, puis sur le filtre, les paillettes cristallines qui se précipitent immédiatement, et on les sèche d'abord à l'aide de papier à filtre, puis sous la cloche de la machine pneumatique. Il est nécessaire que la strontiane soit en excès, sans quoi il se formerait une combinaison de bioxyde d'hydrogène et de bioxyde de strontium (Schoene).

On peut encore préparer l'hydrate de peroxyde de strontium en traitant une solution de strontiane par une solution de peroxyde de sodium additionnée d'acide azotique. Les lamelles cristallines que l'on obtient ainsi renferment, selon les circonstances, 8, 10 ou 12 équivalents d'eau (Conroy, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XX, p. 444).

CHLORURE DE STRONTIUM. ClSt .

Cl.....	35,46	44,72
St.....	43,84	55,28
	<hr/>	<hr/>
	79,30	100,00

PROPRIÉTÉS. — Le chlorure de strontium cristallise dans l'eau en longues aiguilles, qui sont des prismes hexaèdres à six équivalents d'eau, dont la densité est de 1,921. Ces aiguilles sont déliquescentes, fusibles dans leur eau de cristallisation, et se transforment finalement, sous l'influence de la chaleur, en une masse vitreuse de chlorure anhydre, dont la densité est de 2,803.

Ce sel est très soluble dans l'eau et assez soluble dans l'alcool. Une partie de chlorure anhydre se dissout dans 1,5 p. d'eau à 15° et dans 0,8 p. d'eau bouil-

lante ; dans 24 p. d'alcool à 15° et dans 19 p. d'alcool bouillant. Cette dernière dissolution brûle avec une belle flamme pourpre, et sert à distinguer le chlorure de strontium du chlorure de baryum, qui ne modifie pas d'une manière sensible la couleur de la flamme de l'alcool. L'acide chlorhydrique libre diminue beaucoup la solubilité du chlorure de strontium, qui est presque insoluble dans l'acide concentré.

Sels doubles. — Le chlorure de strontium anhydre absorbe quatre équivalents ou 46 pour 100 de gaz ammoniac. Il se combine avec d'autres chlorures, ceux de mercure et d'étain par exemple.

PRÉPARATION. — On prépare le chlorure de strontium en soumettant la strontiane à l'action du chlore, ou bien en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le carbonate de strontiane ou le sulfure de strontium. On l'obtient encore par la calcination d'un mélange de chlorure de calcium et de sulfate de strontiane.

BROMURE DE STRONTIUM. BrSt.

Le bromure de strontium se produit par l'action de l'acide bromhydrique sur l'hydrate ou le carbonate de strontiane. Il cristallise en aiguilles efflorescentes, contenant 6 équivalents d'eau, qui, sous l'influence de la chaleur, éprouvent d'abord la fusion aqueuse, puis la fusion ignée et laissent une masse blanche de bromure anhydre, dont la densité est de 3,962. Ce sel est très soluble dans l'eau, qui, à 20°, dissout son poids de bromure anhydre, et à 100°, 2 fois 1/2 son poids ; il est peu soluble dans l'alcool.

Le bromure de strontium anhydre absorbe 3,2 pour 100 ou 1 équivalent de gaz ammoniac. Le sel cristallisé se comporte, en présence de l'acide oxalique, de la même manière que le bromure de calcium.

IODURE DE STRONTIUM. ISt.

L'iodure de strontium cristallise en tables hexagonales, à six équivalents d'eau, fusibles dans leur eau de cristallisation. L'iodure anhydre est très soluble dans l'eau ; il exige pour se dissoudre 0 p. 56 d'eau à 20° et 0,27 à 100° ; sa densité est de 4,415 ; il fond sans décomposition à l'abri de l'air, mais au contact de l'air il se transforme en strontiane et iode.

L'iodure de strontium donne avec l'acide oxalique la même réaction que l'iodure de calcium.

FLUORURE DE STRONTIUM. FSt.

Quand on traite la strontiane ou le carbonate de strontiane par l'acide fluorhydrique, ou bien que l'on précipite une solution d'un sel de strontiane par un fluorure alcalin, on obtient une poudre blanche de fluorure de strontium, inso-

luble dans l'acide fluorhydrique. Ce dernier caractère distingue ce sel du fluorure de baryum, qui est dissous par un excès d'acide fluorhydrique.

HYDROFLUOSILICATE DE STRONTIANE. $3\text{Fl}^{\text{Si}}.2\text{Fl}^{\text{Si}}$.

On prépare ce sel en saturant l'acide hydrofluosilicique par le carbonate de strontiane. Il cristallise en prismes courts, quadrilatères, terminés par des sommets dièdres. Ces cristaux sont un peu solubles dans l'eau froide; mais la dissolution se trouble légèrement par l'ébullition; ils perdent leur eau de cristallisation par une douce chaleur.

L'hydrofluosilicate de strontiane est soluble dans un excès, même très petit, d'acide hydrofluosilicique, ce qui permet de le séparer de l'hydrofluosilicate de baryte qui est complètement insoluble dans cet acide.

SULFURES DE STRONTIUM.

Monosulfure de strontium. — On prépare le monosulfure de strontium soit comme celui de baryum, en réduisant le sulfate par le charbon, soit en faisant agir à une haute température le soufre sur la strontiane anhydre ou le carbonate de strontiane, soit en décomposant par la chaleur le sulfite ou l'hyposulfite de strontiane.

Ce sel est blanc, grenu, friable. L'eau le décompose en sulphydrate de sulfure, polysulfure et hydrate de strontiane.

Il possède, comme les autres sulfures alcalino-terreux, la propriété de luire dans l'obscurité après avoir été exposé à la lumière. La phosphorescence varie avec le mode de préparation: ainsi elle est vert jaune pour le sulfure résultant de l'action du noir de fumée sur le sulfate de baryte; violette pour celui que l'on obtient en chauffant de la strontiane anhydre avec du soufre, à 500°, etc. (Becquerel, *Ann. de chim. et de phys.*, [3], t. LV, p. 46, et t. LXII, p. 71).

Bisulfure de strontium. — Quand on fait bouillir du monosulfure de strontium avec du soufre en excès, il se dépose par le refroidissement des cristaux prismatiques jaunes de bisulfure de strontium. L'eau mère paraît retenir en dissolution un sulfure plus élevé (Gay-Lussac).

Tétrasulfure de strontium. — On obtient le tétrasulfure de strontium en faisant digérer 3 équivalents de soufre et un équivalent de monosulfure avec de l'eau, et évaporant jusqu'à consistance sirupeuse à une température inférieure à 17°. Le résidu se solidifie par refroidissement, vers 8°, en une masse cristalline rouge brun, dont la composition est $\text{S}^4\text{St}.6\text{HO}$, très hygroscopique, soluble dans l'eau et dans l'alcool. La solution aqueuse de ce polysulfure s'oxyde à l'air; il se forme de l'hyposulfite qui reste dissous, et il se sépare du soufre et un peu de carbonate de strontiane. La solution alcoolique, exposée également à l'air,

abandonne des cristaux rouges transparents, décomposables par l'eau, d'un oxysulfure de la formule $S^4St.StO.12HO$.

Pentasulfure de strontium. — Le pentasulfure de strontium se produit quand on fait dissoudre un équivalent de soufre par le sulfure précédent. Comme le pentasulfure de baryum, il ne peut exister qu'en dissolution et celle-ci abandonne, par la concentration dans le vide, un résidu de soufre et de tétrasulfure (Schoene).

Sulphhydrate de sulfure de strontium. — On obtient ce sel soit en saturant l'hydrate de strontiane par l'hydrogène sulfuré, soit en décomposant, comme nous avons vu plus haut, le monosulfure par l'eau. Il ressemble beaucoup au composé correspondant de baryum, et cristallise par évaporation en larges prismes striés qui, sous l'action de la chaleur, perdent leur eau de cristallisation, puis se décomposent en hydrogène sulfuré et monosulfure. Si l'on fait bouillir sa solution à l'abri de l'air, on la transforme en hydrogène sulfuré et hydrate de strontiane.

SULFOCARBONATE DE STRONTIANE. $SSt.S^2C$.

Ce sel est jaune clair, cristallin, soluble dans l'eau. Humecté, il se colore en rouge brun, mais cette teinte se dissipe à mesure qu'il se dessèche.

SULFARSÉNIATES DE STRONTIANE.

Le sulfure de strontium forme avec le pentasulfure d'arsenic trois combinaisons qui présentent de grandes analogies avec les composés de baryte correspondants.

Le *sulfarséniat neutre*, $(SSt)^2.S^5As$, est soluble dans l'eau; en traitant sa dissolution aqueuse par l'alcool, on en sépare le *sulfarséniat tribasique* $(SSt)^3.S^5As$, qui est également très soluble dans l'eau.

SÉLÉNIURES DE STRONTIUM.

Le sélénium forme avec le strontium plusieurs combinaisons, qui ont été peu étudiées. On obtient un polyséléniure couleur de chair, décomposable par les acides, en ajoutant au polyséléniure de potassium un sel de strontiane (Berzelius). On connaît également un sélénydrate de séléniure de strontium.

SULFOTELLURITE DE STRONTIANE. $(SSt)^3.S^2Te$.

Ce composé est jaune clair, soluble; sa dissolution, soumise à l'évaporation,

laisse une masse amorphe. On le prépare en faisant bouillir une dissolution de sulfure de strontium avec du sulfure de tellure.

SULFOCYANURE DE STRONTIUM. $S^2CySt.3HO.$

Le sulfocyanure de strontium est soluble dans l'eau et l'alcool. La dissolution aqueuse, concentrée par la chaleur, puis refroidie, donne des prismes longs, minces et entrelacés, à trois équivalents d'eau; tandis que, par une évaporation lente, on obtient des cristaux mamelonnés. Ce sel est déliquescent; il ne perd son eau de cristallisation qu'au moment où il se décompose, c'est-à-dire à 156°.

AZOTATE DE STRONTIANE. $AzO^5.StO.$

AzO ⁵	54,00	51,02
StO	51,84	48,98
	105,84	100,00

PRÉPARATION. — On prépare l'azotate de strontiane comme l'azotate de baryte, en traitant par l'acide azotique le carbonate ou le sulfure.

PROPRIÉTÉS. — Quand on fait évaporer par la chaleur sa solution aqueuse, on obtient des cristaux anhydres, formant des octaèdres réguliers ou des cubo-octaèdres limpides, dont la densité est de 2,962. Par évaporation lente à froid, cette solution donne des cristaux prismatiques, du type clinorhombique, contenant quatre équivalents d'eau, fortement biréfringents, très efflorescents, dont la densité est de 2,305, et qui se déshydratent complètement à 100°.

L'azotate de strontiane hydraté a une saveur fraîche et piquante. Il se dissout dans cinq fois son poids d'eau à la température ordinaire, et dans 1/2 partie d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool; ce qui permet, dans l'analyse, de le séparer de l'azotate de chaux, sel soluble dans l'alcool. Sous l'influence de la chaleur, il se déshydrate d'abord, puis fond au rouge en donnant successivement de l'azotite et de la strontiane.

USAGES. — L'azotate de strontiane, mélangé à différents corps combustibles, tels que le soufre et le charbon, est employé par les artificiers pour faire des feux rouges.

AZOTITE DE STRONTIANE. $AzO^3.StO.$

On obtient l'azotite de strontiane en suivant les procédés que nous avons décrits pour la préparation de l'azotite de baryte, ou bien en décomposant l'azotite d'argent par le chlorure de strontium. Ce sel est anhydre et cristallise en aiguilles déliquescentes (Nicklès). Quand l'évaporation a lieu à basse température, il peut cristalliser en octaèdres contenant un équivalent d'eau (Hampe).

PERCHLORATE DE STRONTIANE. $\text{ClO}^7.\text{StO}$.

L'acide perchlorique, saturé par le carbonate de strontiane, donne des cristaux prismatiques déliquescents de perchlorate de strontiane, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

CHLORATE DE STRONTIANE. $\text{ClO}^5.\text{StO}$.

On prépare le chlorate de strontiane en saturant l'acide chlorique par de l'hydrate ou du carbonate de strontiane. Ce sel a une saveur fraîche et piquante; il est déliquescent, soluble dans l'eau et dans l'alcool; sous l'influence de la chaleur, il décrépite, fond et se décompose. Sa dissolution, évaporée lentement, donne des cristaux pyramidés anhydres (Waechter); par l'évaporation sur l'acide sulfurique, il se forme de petits cristaux grenus, renfermant cinq équivalents d'eau (Souchay).

CHLORITE DE STRONTIANE. $\text{ClO}^3.\text{StO}$.

Le chlorite de strontiane, que l'on obtient en neutralisant l'acide chloreux par de l'hydrate de strontiane, est cristallin et déliquescent; une température de 200° le décompose en un mélange de chlorure et de chlorate (Millou).

BROMATE DE STRONTIANE. $\text{BrO}^5.\text{StO}$.

Ce sel se présente sous la forme de cristaux prismatiques rhomboïdaux, à arêtes latérales tronquées, peu solubles, inaltérables à l'air, contenant deux équivalents d'eau, et qui se déshydratent complètement à 120° .

PERIODATES DE STRONTIANE.

Le *periodate pentabasique*, $\text{IO}^7.\text{StO}^5$, s'obtient par la calcination de l'iodate de strontiane.

Quand on dissout du carbonate de strontiane dans de l'acide periodique en excès, il se produit des prismes pointés ou des tables hexagonales de *periodate normal*, $\text{IO}^7.\text{StO}.6\text{HO}$, qui perdent quatre équivalents d'eau sur l'acide sulfurique.

Si on neutralise exactement l'acide periodique par le carbonate de strontiane, on obtient le periodate $\text{IO}^7.(\text{StO})^2.4\text{HO}$ en croûtes cristallines mélangées de cristaux du sel précédent, qu'on peut enlever par l'eau. Ce sel perd un tiers de son eau à 100° (Rammelsberg).

IODATE DE STRONTIANE.

On prépare l'iodate de strontiane en ajoutant de l'iode à de l'hydrate de strontiane, ou en mélangeant deux dissolutions d'iodate de soude et de chlorure de strontium. Quand ce mélange a lieu à froid, l'iodate de strontiane se précipite en petits octaèdres de la formule $\text{IO}^5.\text{StO}.6\text{HO}$; s'il a lieu à chaud, le précipité est pulvérulent et a pour formule $\text{IO}^5.\text{StO}.\text{HO}$.

Ce sel est peu soluble dans l'eau, qui en dissout seulement $\frac{1}{342}$ à 16° et $\frac{1}{110}$ à 100° .

SULFATE NEUTRE DE STRONTIANE. $\text{SO}^3.\text{StO}$.

SO^3	40,00	43,55
StO	51,84	56,45
	91,84	100,00

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS. — Le sulfate de strontiane se forme quand on ajoute de l'acide sulfurique ou un sulfate soluble à la solution d'un sel de strontiane. On obtient ainsi un précipité pulvérulent, blanc, moins insoluble que le sulfate de baryte, dont la densité est de 3,707. Il se dissout dans 3000 à 4000 parties d'eau bouillante et dans 15 000 parties d'eau froide ; les sulfates solubles et l'acide sulfurique étendu diminuent sa solubilité. Il est soluble dans 474 parties d'eau froide contenant 8,5 pour 100 d'acide chlorhydrique, et dans 432 parties d'eau contenant 4,8 pour 100 d'acide nitrique. Une solution de sel marin le dissout facilement, mais l'acide sulfurique le précipite ; cette précipitation est empêchée ou diminuée par la présence de l'acide métaphosphorique ou des citrates alcalins.

Quand on fait digérer le sulfate de strontiane avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque, il se transforme peu à peu en carbonate, réaction que ne donne pas le sulfate de baryte. A une température élevée, il fond, puis se décompose partiellement à la chaleur blanche, et complètement à la température de la fusion du fer, comme le sulfate de baryte, en perdant en outre par volatilisation une partie de la strontiane (Boussingault).

En présence du charbon, la chaleur le transforme en sulfure, plus facilement que le sulfate de baryte.

ÉTAT NATUREL. — Le sulfate de strontiane, auquel les minéralogistes donnent le nom de *strontiane sulfatée* ou *célestine*, se présente dans la nature avec les mêmes variétés de texture que la baryte sulfatée. On le trouve rarement en filons ; il est plus ordinairement en veines, en veinules ou en rognons dans les bancs et les assises de gypse et de sel gemme, ou bien dans les marnes qui les accompagnent.

On a signalé le sulfate de strontiane dans quelques sources minérales, notam-

ment à Bourbonne-les-Bains (Haute-Marne), à Modling, près Vienne (Autriche).

Le sulfate de strontiane forme de beaux cristaux prismatiques, transparents et vitreux, dans les terrains gypseux de la Sicile, où il est toujours accompagné de soufre. Voici quelle est la composition de ces cristaux (Stromeyer) :

Sulfate de strontiane.....	99,43
Oxyde de fer et d'alumine.....	0,03
Eau.....	0,18
	<hr/>
	99,64

La variété fibreuse est ordinairement d'un bleu clair, qui lui a fait donner son nom de *célestine*.

La strontiane sulfatée a pour densité 3,89; sa dureté est un peu supérieure à celle de la chaux carbonatée. On s'en sert pour la préparation de tous les autres sels de strontiane, en la transformant préalablement en sulfure.

SULFATE ACIDE DE STRONTIANE.

On obtient le bisulfate de strontiane, $(\text{SO}^3)^2.\text{StO}.\text{HO}$, en dissolvant le sulfate neutre dans l'acide sulfurique et précipitant par l'eau.

Si on laisse cette dissolution attirer lentement l'humidité, il se produit des lamelles brillantes de bisulfate à deux équivalents d'eau $(\text{SO}^3)^2.\text{StO}.\text{(HO)}^2$.

SULFATE DOUBLE DE STRONTIANE ET DE POTASSE.

Quand on fait bouillir une solution de sulfate neutre de strontiane avec du sulfate de potasse, il se précipite un sulfate double, insoluble, surtout en présence d'un excès de sulfate alcalin.

HYPOSULFATE DE STRONTIANE. $\text{S}^2\text{O}^6.\text{StO}$.

On prépare l'hyposulfate de strontiane comme le sel correspondant de baryte. Ce sel se présente en cristaux rhomboédriques, isomorphes avec ceux d'hyposulfate de chaux et de plomb, contenant quatre équivalents d'eau, inaltérables à l'air, solubles dans 1,5 partie d'eau bouillante et dans 4 parties d'eau à 46°, et qui décrépitent quand on les chauffe (Heeren).

SULFITE DE STRONTIANE. $\text{SO}^2.\text{StO}$.

Le sulfite de strontiane s'obtient par double décomposition, ou par l'action de l'acide sulfureux sur le carbonate de strontiane en suspension dans l'eau. C'est un sel blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, soluble dans une dissolution

d'acide sulfureux, d'où il se dépose en grains cristallins qui, exposés à l'air, se transforment peu à peu en sulfate. Soumis à l'action de la chaleur, il se transforme en un mélange de sulfure et de sulfate : $4(\text{SO}^2.\text{StO}) = \text{SSt} + 3(\text{SO}^3.\text{StO})$.

HYPOSULFITE DE STRONTIANE.

Ce sel se prépare de la même manière que l'hyposulfite de baryte. Il est soluble dans 4 p. d'eau à 13° et dans 1,75 à 100°; par le refroidissement de sa solution aqueuse, il cristallise en rhomboédres volumineux transparents; l'alcool le précipite de cette solution en petits cristaux aiguillés d'un aspect soyeux. Les cristaux obtenus à froid renferment cinq équivalents d'eau; ils en perdent quatre à 100°, et 1/2 à 200°.

Par la calcination, l'hyposulfite de strontiane laisse dégager du soufre et donne un résidu de sulfate et de sulfure $4(\text{S}^2\text{O}^2.\text{StO}) = 4\text{S} + 3(\text{SO}^3.\text{StO}) + \text{SSt}$.

TÉTRATHIONATE DE STRONTIANE. $\text{S}^4\text{O}^5.\text{StO}$.

On obtient ce sel comme le composé correspondant de baryte. Il n'est qu'incomplètement précipité par l'alcool. Il cristallise en prismes minces contenant un équivalent d'eau, par l'évaporation lente de sa solution aqueuse; mais il se décompose en même temps partiellement en acide sulfurique, soufre et sulfate de strontiane (Kessler).

SÉLÉNITES DE STRONTIANE

Le *bisélénite de strontiane*, $(\text{SeO}^2)^2.\text{StO}$, se produit quand on sature l'acide sélénieux par du carbonate de strontiane. On obtient par l'évaporation une masse amorphe, blanche, brillante, peu soluble dans l'eau, même dans l'eau bouillante. On peut aussi faire cristalliser ce sel par évaporation en grands prismes brillants anhydres (Nilson, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXI, p. 254).

Soumis à une calcination prolongée, le bisélénite de strontiane se transforme en *sélénite neutre* $\text{SeO}^2.\text{StO}$, en perdant la moitié de son acide. Ce dernier sel est pulvérulent, infusible et complètement insoluble; on peut l'obtenir sous forme d'une poudre cristalline contenant trois équivalents d'eau, qui disparaissent par une simple exposition à l'air sec (Nilson).

TELLURATE DE STRONTIANE. $\text{TeO}^3.\text{StO}$.

Quand on verse une solution de chlorure de strontium dans une solution de tellurate de soude, il se précipite une poudre blanche et floconneuse de tellurate

de strontiane, qui ne s'affaisse pas et qui est soluble dans une grande quantité d'eau.

TELLURITE DE STRONTIANE. $\text{TeO}^2.\text{StO}$.

Le tellurite de strontiane se prépare de la même manière que le tellurite de baryte, avec lequel il offre une grande analogie.

PHOSPHATES DE STRONTIANE.

Le *phosphate tribasique*, $\text{PhO}^5.(\text{StO})^3$, est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, les sels ammoniacaux et les chlorures alcalins, indécomposable par les alcalis. Chauffé au chalumeau, il fond et devient en même temps phosphorescent. En faisant digérer ce sel dans l'acide phosphorique à une douce chaleur, on obtient le *phosphate acide* $\text{PhO}^5.\text{StO}.\text{(HO)}^2$.

Le *pyrophosphate de strontiane* forme un précipité bleu, qui devient cristallin par l'ébullition.

PHOSPHITE DE STRONTIANE. $\text{PhO}^3.(\text{StO})^2$.

L'acide phosphoreux, saturé par du carbonate de strontiane, donne un sel cristallisé qui a pour formule $\text{PhO}^3.(\text{StO})^2.2\text{HO}$, et que l'eau chaude décompose en un sel basique insoluble et un sel acide soluble et incristallisable. Soumis à l'action de la chaleur, le phosphite de strontiane dégage de l'hydrogène et se transforme en pyrophosphate.

HYPOPHOSPHITE DE STRONTIANE.

On prépare ce sel, comme l'hypophosphite de baryte, en faisant bouillir du phosphate avec de l'hydrate de strontiane ou du sulfure de strontium en dissolution aqueuse. Il est déliquescent, inaltérable à l'air et à 100°, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; il est difficile de l'obtenir cristallisé (Wurtz).

ARSÉNIATE DE STRONTIANE.

L'*arséniate de strontiane*, $\text{AsO}^5.(\text{StO})^3$, ressemble à l'arséniate de baryte; il cristallise dans l'acide acétique en lamelles presque rectangulaires. Il peut aussi se combiner avec l'ammoniaque pour constituer un sel double qui se précipite en une poudre cristalline formée de prismes rhomboïdaux (Baumann).

ARSÉNITE DE STRONTIANE.

L'arsénite de strontiane est un sel soluble dans l'eau, que l'on prépare en décomposant le carbonate de strontiane par l'acide arsénieux :

CARBONATE DE STRONTIANE. $\text{CO}^2.\text{StO}$.

CO^2	22,00	29,79
StO	51,84	70,21
	74,84	100,00

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS. — Le carbonate de strontiane se prépare par double décomposition ou par l'action de l'acide carbonique sur l'hydrate de strontiane. C'est un sel à peu près insoluble dans l'eau, car il exige pour se dissoudre 18 000 parties d'eau bouillante et 100 000 parties d'eau froide. Il est un peu soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique et s'en sépare de nouveau en aiguilles. Il est soluble dans la plupart des acides et dans les sels ammoniacaux; l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque le précipitent de cette dernière solution. Sa densité est de 3,58.

Le carbonate de strontiane se décompose, comme le carbonate de baryte, sous l'influence d'une température très élevée. La présence de la vapeur d'eau ou du charbon facilite cette décomposition.

ÉTAT NATUREL. — La *strontiane carbonatée*, ou *strontanite*, est une substance de filon, qui accompagne surtout la galène, la pyrite ou la blende. Sa densité est de 3,65 et sa dureté de 3,5. Elle est complètement isomorphe de l'aragonite, et cristallise en prismes à six faces dérivant du prisme rhomboïdal droit sous l'angle de $117^{\circ} 19'$; mais ses formes sont rarement appréciables. Elle est quelquefois tout à fait incolore, plus souvent d'un bleu très éclatant et quelquefois colorée en vert plus ou moins foncé.

La strontiane carbonatée est rarement pure; elle renferme presque toujours, à l'état de mélange, du carbonate de chaux et des oxydes de fer et de manganèse :

	a	b	c
Acide carbonique.....	30,31	29,94	31,70
Strontiane.....	65,60	67,52	65,06
Chaux.....	3,47	1,28	3,64
Oxyde de manganèse.....	} 0,07	{ 0,09	»
Oxyde de fer.....		{ »	0,22
Eau.....	0,07	0,07	0,25
	99,52	98,90	99,87

a Strontiane de Strontian (Ecosse), analysée par Stromeyer; b de Braunsdorf (Saxe), par le même; c de Clausthal (Harz), par Jordan.

On rencontre aussi le carbonate de strontiane dans les eaux de quelques sources, où il est dissous à la faveur de l'acide carbonique. Telles sont les sources de Vichy, de Saint-Nectaire, de Saint-Allyre en Auvergne, de Vic, d'Evau dans la Creuse, de Saint-Galmier dans la Loire, etc.

La *stromnite* ou *barystrontianite*, que l'on trouve en nodules à texture fibreuse dans une ancienne mine de galène à Stromness, et dans l'île Mainland, l'une des Orcades, paraît être un mélange de strontianite et de barytine. Elle renferme, d'après Traill :

Carbonate de strontiane.....	68,6
Sulfate de baryte.....	27,5
Carbonate de chaux.....	2,6
Oxyde de fer.....	0,1
	98,8

Le *calstron-baryte* est un mélange de sulfate de baryte et de carbonate de strontiane et de chaux qui a été trouvé par Shepard à Schohanee, dans l'État de New-York. Voici quelle est sa composition :

Sulfate de baryte.....	65,55
Carbonate de strontiane.....	22,30
Carbonate de chaux.....	12,50
	100,35

L'*emmonite* ou *emmonsite*, que Thomson a signalé dans le comté de Schoharie (Etats-Unis), est un carbonate de strontiane calcaire avec peroxyde de fer, alumine et silice.

Le calcaire est quelquefois accompagné d'une forte proportion de carbonate de strontiane. M. Jannéaz a constaté sous l'argile plastique du parc d'Issy, près de Paris, l'existence d'un dépôt blanc, friable, tachant les doigts, ayant une densité de 2,8 et présentant la composition suivante :

Carbonate de chaux.....	75,0
Carbonate de strontiane.....	20,0
Carbonate de baryte.....	0,5
Argile.....	4,0
Alumine.....	0,6
Eau.....	0,4
	100,5

(Bull. de la Soc. géol. de Fr., [2], t. XXIX, p. 41.)

RHODIZONATE DE STRONTIANE.

Le rhodizonate de strontiane est, de tous les rhodizonates, celui qui présente a plus belle couleur rouge ; il devient vert par la dessiccation. On l'obtient soit en traitant, par le chlorure de strontium, une dissolution alcoolique d'acide

rhodizonique; soit en mélangeant une dissolution de rhodizonate de potasse avec une dissolution de chlorure de strontium.

CROCONATE DE STRONTIANE.

Le croconate de strontiane cristallise en petites lames, peu solubles dans l'eau, que l'on obtient en saturant l'acide croconique par le carbonate de strontiane.

BORATES DE STRONTIANE.

Biborate de strontiane. — Le carbonate de strontiane est attaqué par une solution bouillante d'acide borique et donne un sel qui se dépose en mamelons cristallins. Si l'on introduit ce sel, ou le borate provenant de l'action du borax sur le nitrate de strontiane, dans un mélange à équivalents égaux de chlorures alcalins, il se transforme sans fondre en cristaux de *biborate de strontiane*. On obtient le même sel en ajoutant au mélange un grand excès de chlorure de strontium.

Le biborate de strontiane, $(\text{BoO}^3)^2.\text{StO}$, est en aiguilles longues, fines et minces, assemblées en pinceaux. Il est fort peu soluble dans l'eau; il faut 130 p. d'eau pour en dissoudre 1 p. L'acide azotique le dissout facilement à froid. Soumis à l'action d'une forte chaleur, il fond et donne, par le refroidissement, une masse vitrifiée.

Sesquiborate de strontiane. — Si l'on répète les expériences qui précèdent en ajoutant de la strontiane caustique en excès, on n'obtient plus des aiguilles fines, mais des prismes à quatre pans, épais, plus volumineux et couverts de stries; ils sont terminés souvent par un pointement et se dissolvent bien dans les acides; leur composition montre que c'est là le *sesquiborate de strontiane* $(\text{BoO}^3)^3.(\text{StO})^2$.

Borate neutre de strontiane. — Un mélange à équivalents égaux d'acide borique et de strontiane caustique, fortement chauffé dans un creuset de charbon, laisse un résidu solide au-dessus duquel est une matière fondue. Celle-ci devient, en se refroidissant, une masse couverte d'aiguilles brillantes, qui, traitée dans le mélange de chlorures alcalins avec un peu de chlorure de strontium, cristallise très facilement. Les cristaux, assez gros, courts, striés et terminés par un pointement, sont du *borate neutre de strontiane*. $\text{BoO}^3.\text{StO}$.

Borate basique de strontiane. — Enfin, si cette dernière opération se fait en présence d'un excès de strontiane caustique, les cristaux prismatiques, accolés les uns aux autres, que l'on obtient, sont fort petits; ils sont colorés en jaune par des traces d'oxyde de fer et constituent un *borate basique* de la formule $(\text{StO})^3.(\text{BoO}^3)^2$. Ce sel, comme le précédent, se dissout facilement à froid dans les acides étendus autres que l'acide acétique (Ditte, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. LXXVII, p. 783).

Hexaborate de strontiane. — On connaît encore un *borate acide* correspondant à la formule $(\text{BoO}^3)^6.\text{StO}$, qui est pulvérulent et fort peu soluble.

SILICATES DE STRONTIANE.

Les combinaisons de la silice et de la strontiane sont peu connues. On obtient une masse peu soluble dans l'eau, décomposable par les acides, quand on fait fondre 1 p. d'acide silicique et 2 p. de strontiane. Un mélange de quantités égales de silice et de strontiane donne par la fusion un verre jaunâtre ou un émail blanc.

CALCIUM

Ca = 20

PROPRIÉTÉS. — *Propriétés physiques.* — Le calcium, indiqué par Davy et mis en liberté par Seebeck en 1808 à l'aide d'un procédé analogue à celui de la préparation du baryum, est un métal solide à la température ordinaire, d'une couleur jaune clair semblable à celle du métal des cloches ou de l'or argentifère. Quand la surface est récemment découverte, elle paraît plus claire; mais lorsqu'on fait réfléchir la lumière successivement sur deux surfaces de calcium, la teinte passe au jaune intense. Récemment limé, le calcium possède un vif éclat. Sa cassure est irrégulière et un peu grenue. Sa dureté se rapproche de celle du spath calcaire. Il est extrêmement ductile, et il se laisse couper, forer, limer, marteler et réduire en lamelles de l'épaisseur d'une feuille de papier pelure; cependant les feuilles martelées ne peuvent être pliées sans se casser.

La densité du calcium est de 1,584, d'après Bunsen; de 1,8, d'après Caron. Sa conductibilité électrique à 17° est représentée par 22, celle de l'argent étant de 100 (Matthiessen). Il n'est pas sensiblement volatil.

Propriétés chimiques. — Le calcium se conserve plusieurs jours dans l'air complètement sec sans perdre son éclat; dans l'air humide, il se couvre bientôt d'une couche grisâtre et se convertit en hydrate de chaux. Chauffé sur une mince feuille de platine au-dessus d'une lampe à esprit de vin, il fond au rouge, s'enflamme et brûle avec un vif éclat; sa limaille, projetée dans la flamme d'un bec Bunsen, donne de magnifiques étincelles étoilées.

Le chlore, le brome et l'iode attaquent faiblement le calcium à froid; à chaud la combinaison a lieu avec incandescence. Il se combine au soufre fondu en dégageant de la chaleur et de la lumière. La vapeur de phosphore le transforme à la température rouge en phosphure de calcium. Le mercure le dissout à chaud et produit un amalgame blanc.

Le calcium décompose facilement l'eau à la température ordinaire et se change en hydrate de chaux avec dégagement d'hydrogène et de chaleur. Les acides azotique, sulfurique et chlorhydrique étendus accélèrent la réaction; souvent même le métal s'enflamme quand on le projette sur ce premier acide étendu. Au contact de l'acide azotique monohydraté, le calcium reste inaltéré, avec sa surface polie et brillante, même à une température voisine de l'ébullition; mais dès que l'acide bout, ce remarquable phénomène de passivité cesse et le métal s'oxyde vivement (Matthiessen).

Le calcium attaque le zinc éthyle (Wanklyn).

Ce métal se combine en deux proportions avec l'oxygène pour former le protoxyde de calcium CaO et le bioxyde CaO^2 .

ÉTAT NATUREL. — Le calcium est trop oxydable pour exister dans la nature à l'état métallique. On l'a signalé, allié à d'autres métaux, dans des aérolithes : le fer météorique trouvé en 1859 dans le désert d'Atacama, au Chili, en contient 0,13 pour 100 (Domeyko). Certaines fontes en renferment : ainsi M. Grüner en a constaté 0,27 pour 100 dans une fonte écailleuse de Brousseval (Haute-Marne).

A l'état de combinaison, le calcium est un des corps les plus répandus dans la nature. On le trouve surtout combiné à l'acide carbonique, à l'acide sulfurique, à la silice, à l'acide phosphorique. Ses principaux minéraux sont : la *chaux carbonatée* ; la *dolomie*, carbonate double de chaux et de magnésie ; le *gypse*, ou sulfate de chaux hydraté ; l'*anhydrite*, ou sulfate de chaux anhydre ; le *spath fluor*, ou fluorure de calcium ; l'*apatite*, ou phosphate de chaux ; la *chaux arséniatée* ; la *chaux boratée* ; la *glauabérite*, sulfate double de soude et de chaux ; la *wollastonite*, ou silicate de chaux ; l'*amphibole*, le *pyroxène*, l'*apophyllite*, silicates à plusieurs bases, dans lesquels la chaux entre pour une forte part, etc.

PRÉPARATION. — *Électrolyse de la chaux*. — Le procédé indiqué par Davy pour la préparation du calcium ne donne pas un métal pur. Selon ce savant, le produit obtenu était en effet d'un blanc d'argent, tandis que l'on sait maintenant que le calcium possède une couleur jaune.

Électrolyse du chlorure de calcium. — Matthiessen est parvenu à obtenir une quantité notable de métal pur en décomposant par voie d'électrolyse le chlorure de calcium (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XLIV, p. 60). On fond dans un creuset de terre un mélange de deux équivalents de chlorure de calcium avec un équivalent de chlorure de strontium et du sel ammoniac, jusqu'à ce que ce dernier se soit volatilisé. Ce mélange est coulé et refondu dans un petit creuset de porcelaine sur une lampe à double courant d'air. Le courant destiné à décomposer le chlorure de calcium passe de l'électrode positif, qui est en charbon de cornue, cylindrique, à surface aussi grande que possible et terminé par un fil de clavecin long de 4 millimètres, dans un fil de fer plus fort plongeant dans le mélange et se joignant au premier immédiatement au-dessus de la masse fondue. On laisse la surface se solidifier autour de ce fil, et de trois en trois minutes, on retire le fil avec la croûte adhérente qui, broyée dans un mortier, laisse apparaître des globules aplatis ; ordinairement ils sont fondus et fixés sur le fil. Il est essentiel que, pendant le passage du courant, la surface du chlorure reste solide, afin de préserver de l'oxydation le calcium, qui tend à surnager la masse fondue. Le chlorure de strontium ne se décompose pas dans cette circonstance.

Bunsen a proposé l'électrolyse d'une solution concentrée de chlorure de calcium avec un fil de platine amalgamé comme électrode négatif. On opère de la manière que nous avons décrite en traitant du baryum ; le fil de platine se recouvre d'une couche grise de calcium amalgamé.

Décomposition de l'iodure de calcium par le sodium. — MM. Liès-Bodard et Jobin (*Ann. de chim. et de phys.*, [3], t. LIV, p. 364) ont reconnu que l'on peut réduire assez facilement l'iodure de calcium par le sodium. On place au fond d'un creuset cylindrique en fer, dont le couvercle ferme à vis, une partie de sodium que l'on recouvre de sept parties d'iodure de calcium; puis, après avoir vissé le couvercle, on chauffe le creuset lentement au rouge sombre, pendant une demi-heure, en imprimant de temps en temps des mouvements de rotation au creuset. On porte ensuite la température au rouge vif, et on la maintient pendant une heure et demie ou deux heures, en évitant avec soin le rouge blanc, car alors la réaction inverse se produirait et il se reformerait de l'iodure de calcium. Après le refroidissement du creuset, on trouve le calcium en culot recouvert d'une légère couche de sodium, ou bien en globules brillants disséminés dans la masse.

Soustadt (*Chem. News*, t. IX, p. 140) a légèrement modifié ce procédé en substituant à l'iodure de calcium un mélange à équivalents égaux d'iodure de potassium et de chlorure de calcium.

Décomposition du chlorure de calcium par le zinc et le sodium. — Nous indiquerons enfin un dernier mode de préparation, dû à Caron (*Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. L, p. 547). On fait un mélange de 300 parties de chlorure de calcium fondu avec 400 parties de zinc grenailé et 100 parties de sodium, et on l'introduit dans un creuset que l'on chauffe au rouge. La réaction est très faible, et au bout de quelque temps on voit apparaître des flammes de zinc qui sortent du creuset; on modère alors le feu juste assez pour que la volatilisation du zinc ne continue pas. Au bout d'un quart d'heure, on retire le creuset et on le laisse refroidir; on y trouve un culot métallique très fragile, à cassure brillante, contenant quelquefois des prismes à base carrée assez bien formés. C'est un alliage renfermant de 10 à 15 pour 100 de calcium.

Cet alliage est à peine attaqué par l'eau, surtout à la température ordinaire; les acides sulfurique et oxalique ont une action faible sur lui à cause de l'insolubilité des sels produits; il est au contraire dissous rapidement par les acides chlorhydrique et azotique. Quand l'opération a été bien conduite, il ne contient pas de sodium.

Pour retirer le calcium de cet alliage, il suffit de placer ce dernier dans un creuset de charbon de cornue et d'expulser le zinc par la chaleur. Il est nécessaire que l'alliage soit en morceaux aussi gros que possible, sans quoi le calcium se rassemble difficilement. S'il contient du sodium, le creuset se fend, et on n'a également que du calcium mal rassemblé et en petite quantité.

PROTOXYDE DE CALCIUM

Ca	20,00	71,43
O	8,00	28,57
	<hr/>	<hr/>
	28,00	100,00

Le protoxyde de calcium, ou *chaux*, que l'on a regardé comme un corps

simple jusqu'à la découverte du potassium et du sodium, était connu dès la plus haute antiquité. Il ne se trouve pas en liberté dans la nature ; mais il forme un grand nombre de combinaisons naturelles que nous avons énumérées ci-dessus. C'est aussi une des substances qui ont les plus fréquentes applications industrielles.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — La chaux est une substance blanche, tendre, dont la densité est égale à 2,3. Elle est infusible au feu de forge le plus violent, et se ramollit seulement au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. Cette infusibilité à peu près complète a été utilisée pour la confection de creusets réfractaires, destinés par exemple à la fusion du platine.

La chaux peut cristalliser en hexaèdres à surface brillante. On obtient ces cristaux, assez gros pour être déterminés à l'œil nu, en calcinant fortement au rouge du nitrate de chaux dans une fiole de porcelaine. Ils sont plus durs que la chaux amorphe et offrent une plus grande résistance aux agents chimiques (C. Brügellmann, *Ann. Phys.*, [2], 2, 466).

MM. St. Meunier et Levallois ont signalé (*Ac. des sc.*, 28 juin 1880) une substance cristalline, de densité égale à 3,32, produite aux dépens des parois d'un four continu où on cuit la chaux de Champigny. Le revêtement de ce four, chauffé à l'oxyde de carbone, avait éprouvé l'action d'une température de 1200 à 1300°, pendant une durée de vingt-huit mois consécutifs. Cette substance était de l'oxyde de calcium à peu près pur et présentait la composition suivante :

Chaux.....	96,5
Eau hygroscopique.....	1,9
Quartz.....	0,8
	<hr/>
	99,2

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — La chaux est caustique comme les alcalis et exerce une action destructive semblable sur les tissus animaux. Elle verdit fortement le sirop de violette et rougit le sirop de curcuma.

Elle a une si grande affinité pour l'eau qu'elle l'absorbe avec rapidité et qu'elle s'hydrate en donnant naissance à un dégagement de chaleur et produisant un sifflement accompagné d'épaisses vapeurs. L'élévation de température est souvent assez considérable pour déterminer l'inflammation de la poudre. Le maximum de chaleur s'obtient quand on ajoute à la chaux environ la moitié de son poids d'eau.

Les chauffourniers utilisent cette propriété pour allumer de petits tas de menu bois et de feuilles sèches. Mais on voit combien il peut être dangereux d'accumuler des fragments de chaux anhydre dans un endroit non garanti de la pluie, à proximité de matières combustibles.

En s'hydratant, la chaux se fendille, augmente beaucoup de volume, *foisonne*, suivant l'expression technique, et se réduit finalement en une poudre blanche, légère, douce au toucher, qui a perdu presque toute sa causticité. Si l'on n'a pas ajouté trop d'eau, cette poudre représente alors sensiblement un monohydrate, CaO. HO, auquel on donne le nom de *chaux éteinte*, par opposition à celui de

chaux vive, réservé à la chaux anhydre, CaO. En ajoutant une plus grande quantité d'eau, on obtient une pâte laiteuse qu'on appelle *lait de chaux*.

Quand on abandonne la chaux vive à l'air, il se produit encore un hydrate, mais en même temps, par suite de l'absorption d'acide carbonique, il se forme un carbonate, dont la proportion, d'abord très faible, va progressivement en augmentant. Peu à peu, la masse s'approche, d'après Fuchs, de la composition définie dont la formule est $\text{CaO} \cdot \text{HO} + \text{CO}^2 \cdot \text{CaO}$.

En se carbonatant à l'air, la chaux reprend la dureté du calcaire qui a servi à la préparer. C'est sur cette propriété qu'est basé son emploi dans la confection des mortiers.

Solubilité dans l'eau. — La chaux est peu soluble dans l'eau, et présente cette particularité qu'elle l'est plus à froid qu'à chaud; aussi sa dissolution se trouble quand on la fait bouillir. D'après Dalton, 1 litre d'eau dissout à 15° 1^{gr},30 de chaux, et à 100° seulement 0^{gr},79. L'hydrate de chaux se dissout un peu mieux que la chaux caustique.

La solubilité de la chaux dans l'eau dépend encore d'une foule de circonstances qui ont été étudiées par M. Lamy (*Ann. de chim. et de phys.*, 1878, t. XIV, p. 145). Elle varie avec le mode de préparation de la matière, son degré de cuisson, son état d'agrégation moléculaire, la durée du contact de la chaux et de l'eau, etc. Ainsi la chaux résultant de la calcination au rouge de l'hydrate de chaux est plus soluble que la chaux du marbre, et celle-ci l'est plus que la chaux du nitrate. Voici quels sont les poids de ces diverses variétés dissous dans un litre d'eau :

Température.	Chaux de nitrate.	Chaux de marbre.	Chaux deshydratée ou recuite au rouge.
Degrés.	gr.	gr.	gr.
0	1,362	1,381	1,430
10	1,311	1,342	1,384
15	1,277	1,299	1,348
30	1,142	1,162	1,195
45	0,996	1,005	1,033
60	0,844	0,868	0,885
100	0,562	0,576	0,584

Cette dissolution, qui porte le nom d'*eau de chaux*, est un réactif fréquemment employé dans les laboratoires, dans la médecine et dans l'industrie. La préparation en est très simple, car il suffit de placer des fragments de chaux éteinte dans un grand flacon que l'on remplit complètement d'eau distillée et qu'on maintient bien bouché. On agite fréquemment le flacon, puis on laisse reposer, et on décante la liqueur claire avec un siphon. Si l'on a soin de remplacer chaque fois le liquide enlevé par de l'eau distillée, on a toujours de l'eau de chaux saturée.

Exposée à l'air, l'eau de chaux attire promptement l'acide carbonique; il se forme d'abord à sa surface de petites pellicules blanches de carbonate de chaux, puis elle se trouble.

Si on l'évapore lentement dans le vide, elle laisse déposer de petits cristaux d'hydrate $\text{CaO} \cdot \text{HO}$ en prismes hexaèdres (Gay-Lussac).

La chaux est presque complètement insoluble dans l'eau qui contient de la potasse ou de la soude libre en quantité notable; une très petite proportion d'alcali accroît au contraire le titre d'une dissolution de chaux (Lamy). L'ammoniaque favorise la dissolution de la chaux (Pelouze).

Sucrate de chaux. — Le sucre, ajouté à l'eau qu'on met en contact avec la chaux, a la propriété d'augmenter son pouvoir dissolvant dans une forte proportion et dans un rapport direct avec le poids du sucre employé. Il se forme une véritable combinaison, mais dans laquelle se retrouvent encore les caractères d'alcalinité de la chaux; on lui donne le nom de *sucrate* ou *saccharate de chaux*. Cette combinaison jouit, comme la chaux et comme la plupart des sels de chaux, de la propriété d'être moins soluble dans l'eau à chaud qu'à froid. Ainsi, lorsqu'on la fait bouillir, elle se trouble et se coagule, à la manière du blanc d'œuf, et une partie du sel se sépare; mais, à mesure que la liqueur se refroidit, le sel se redissout et, à la température ambiante, la liqueur reprend sa limpidité primitive. Le sucrate de chaux est facilement décomposable par l'acide carbonique.

La solution aqueuse de sucrate de chaux est souvent employée dans le dosage des acides ou des alcalis par liqueurs titrées.

La mannite agit sur la chaux de la même manière que le sucre.

Action des métalloïdes. — L'action des différents métalloïdes sur la chaux est analogue à celle qu'ils exercent sur la potasse et la soude.

La chaux peut, dans certaines décompositions, agir par sa présence comme la mousse de platine. Ainsi le gaz ammoniac est facilement décomposé en ses deux éléments quand on le fait passer sur de la chaux portée au rouge sombre. On pourrait se servir de cette propriété pour préparer de l'hydrogène pur, dans le cas où la présence de l'azote ne nuit pas, par exemple pour la réduction des oxydes métalliques (Bouet-Bonfill).

Nous rappellerons que, lorsqu'on fait passer un mélange d'ammoniaque sur de la chaux portée à la température de 100° , il se forme de l'acide azotique.

PRÉPARATION DE LA CHAUX. — Comme la chaux est indécomposable par la chaleur, on emploie pour sa préparation des sels de chaux dont les acides sont susceptibles d'être chassés à une température élevée. L'azotate de chaux pourrait être utilisé; mais ce sel n'étant pas abondant, c'est toujours du carbonate que l'on se sert.

La fabrication industrielle de la chaux sera exposée en détail dans le volume consacré aux applications. Quand on veut obtenir de la chaux chimiquement pure, on dissout le carbonate de chaux dans l'acide azotique pur jusqu'à saturation complète; puis on mêle la dissolution avec de l'eau de chaux limpide ou un peu d'hydrate de chaux qui précipite la magnésie, l'oxyde de fer, l'alumine, etc., contenus dans le carbonate. La dissolution est ensuite filtrée, additionnée d'une goutte d'acide azotique et évaporée à siccité; enfin le résidu est calciné dans un creuset jusqu'à ce que tout l'acide soit expulsé.

USAGES DE LA CHAUX. — Il n'y a guère de substances qui aient des applications aussi nombreuses et aussi variées que la chaux. On l'emploie dans l'art des constructions pour la confection des mortiers, dans le tannage pour gonfler les peaux, dans la fabrication du gaz de l'éclairage pour absorber les acides sulfhydrique et carbonique, dans la préparation de la potasse et de la soude pour enlever par voie humide l'acide carbonique aux carbonates alcalins, dans la saponification des corps gras destinés à la fabrication des bougies stéariques, dans la fabrication du sucre de betterave pour l'opération qui porte le nom de *défécation*.

Elle sert dans l'agriculture comme amendement. Lorsqu'une terre est trop argileuse, on la mélange souvent avec une certaine quantité de chaux qui, en absorbant l'eau et l'acide carbonique, se délite et rend la terre plus légère, plus poreuse, et la végétation plus facile. Cette addition de chaux permet aussi de restituer à la terre l'élément calcaire que les plantes lui enlèvent chaque année.

BIOXYDE DE CALCIUM. CaO^2 .

Le bioxyde de calcium est tout à fait analogue au bioxyde de strontium ; il jouit des mêmes propriétés et on le prépare de la même manière. On peut l'obtenir tantôt en lames brillantes et nacrées, tantôt en poudre : sous la première forme, en ajoutant l'eau de chaux peu à peu à l'eau oxygénée acide ; sous la seconde, en ajoutant beaucoup de cette base à la fois (Thénard).

Le bioxyde de calcium anhydre fond au rouge ; en perdant son oxygène, il devient de moins en moins fusible. De même que les bioxydes de baryum et de strontium, il forme avec l'eau oxygénée une combinaison définie $\text{CaO}^2 \cdot \text{HO}^2 + 2 \text{HO}$ (Schæne).

CHLORURE DE CALCIUM. ClCa .

Cl.	35,5	63,96
Ca.	20,0	36,04
	<u>55,5</u>	<u>100,00</u>

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET ORGANOLEPTIQUES. — Le chlorure de calcium est un sel incolore, d'une saveur amère. Il cristallise en prismes à six pans, souvent striés, terminés par des pyramides à six équivalents d'eau ; desséchés dans le vide, ces cristaux perdent quatre équivalents d'eau. En chauffant légèrement une dissolution sursaturée de chlorure de calcium, on peut obtenir de grandes lames cristallines transparentes, ne contenant que quatre équivalents d'eau (Lefebvre, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. LXX, p. 685).

Le chlorure de calcium a une grande affinité pour l'eau ; c'est un des corps les plus déliquescents que l'on connaisse. Il est extrêmement soluble dans l'eau, qui peut en dissoudre quatre fois son poids à la température de 15°. Une dissolution saturée, contenant 325 parties de ce sel pour 100 parties d'eau, n'entre en ébullition qu'à la température de 179°,5.

Soumis à l'action de la chaleur, le chlorure de calcium hydraté fond d'abord

dans son eau de cristallisation à 28°, puis quand toute l'eau est partie, c'est-à-dire vers 200°, et qu'on élève davantage la température, il éprouve la fusion ignée; on peut alors le couler en plaques. A cet état, il est phosphorescent : après avoir été exposé à la lumière solaire, il luit pendant quelque temps dans l'obscurité; on lui donnait autrefois le nom de *phosphore de Homberg*.

Quand on dissout du chlorure de calcium anhydre dans l'eau, on constate une élévation de température due à l'hydratation du sel. Si, au contraire, on dissout le sel hydraté, la température s'abaisse; mais, une fois la dissolution effectuée, elle s'échauffe chaque fois qu'on ajoute une nouvelle quantité d'eau; ce qui prouve que le refroidissement primitif doit être attribué au changement d'état du sel cristallisé, à son passage de l'état solide à l'état liquide qui exige une quantité de chaleur égale à la chaleur latente de fusion. Que l'on prenne en effet du chlorure hydraté liquide, ou, autrement dit, surfondu dans son eau de cristallisation, et qu'on le dissolve dans l'eau, il se comportera exactement comme le chlorure anhydre et déterminera une élévation de température (Ditte, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. LXXXV, p. 1103).

Un mélange réfrigérant de glace pilée et de chlorure cristallin, réduit en poudre, peut produire un abaissement de température de 45° et peut par conséquent congeler le mercure.

Le chlorure de calcium anhydre se dissout facilement dans l'alcool qui, à la température de 80°, en prend 7 dixièmes de son poids. Par l'évaporation de cette solution, on obtient des cristaux rectangulaires contenant 59 pour 100 ou trois équivalents et demi d'alcool jouant un rôle analogue à l'eau de cristallisation (Graham).

D'après MM. Rabuteau et Ducoudray, 3 grammes de chlorure de calcium, injectés dans les veines d'un chien, amènent sa mort immédiate par arrêt du cœur (*Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, 17 février 1873).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — Chauffé au delà du rouge sombre, le chlorure de calcium se volatilise en partie et dégage de l'acide chlorhydrique; le résidu consiste en un mélange de chlorure de calcium, de chaux et de carbonate de chaux. Sous l'action de la vapeur d'eau, la décomposition de ce sel par la chaleur est complète; Pelouse a indiqué cette réaction pour la préparation industrielle de l'acide chlorhydrique.

Il n'est pas possible d'évaporer complètement une dissolution aqueuse de chlorure de calcium, sans qu'il y ait décomposition partielle. D'après M. Dibbits (*Soc. pour l'avancem. des sc. natur. d'Amsterdam*, 6 novembre 1872), l'acide chlorhydrique commence à se dégager à la température de 147°, alors que la composition du liquide est $\text{ClCa} + \text{HO}$.

Le chlorure de calcium se combine avec l'ammoniaque. 100 parties de ce sel anhydre peuvent absorber 119 parties de gaz ammoniac pour former un composé auquel on attribue la formule $\text{ClCa} \cdot 4 \text{AzH}^3$, et qui, en se dissociant sous l'influence de la chaleur, se transforme successivement en des composés moins ammoniacaux $\text{ClCa} \cdot 2 \text{AzH}^3$ et $\text{ClCa} \cdot \text{AzH}^3$, puis perd finalement toute son ammoniaque. C'est pourquoi on ne peut se servir du chlorure de calcium pour dessécher l'ammoniaque.

Chauffé avec les sulfates de baryte et de strontiane, le chlorure de calcium se transforme en sulfate de chaux et produit des chlorures de baryum et de strontium.

ÉTAT NATUREL. — Le chlorure de calcium existe dans les eaux de la mer, de rivières, de fontaines et de puits; on le trouve souvent aussi dans les matériaux salpêtrés.

PRÉPARATION. — On prépare le chlorure de calcium en dissolvant du marbre ou de la craie dans l'acide chlorhydrique, et faisant évaporer la solution neutre, ou bien en faisant passer du chlore sur de la chaux portée au rouge. On peut encore obtenir ce sel en traitant par l'eau les résidus de la préparation de l'ammoniaque, saturant par l'acide chlorhydrique la liqueur, qui est toujours alcaline, et évaporant ensuite à sec; ce procédé est le plus simple.

USAGES. — Le chlorure de calcium anhydre est employé dans les laboratoires pour dessécher les gaz (excepté le gaz ammoniac) ou pour enlever l'eau mélangée à des liquides d'origine organique. Il a une action plus énergique quand il est en masse poreuse, produite par une fusion pâteuse, que quand il est complètement fondu et vitreux; néanmoins il ne dessèche pas aussi bien les gaz que l'acide sulfurique.

Une solution médiocrement concentrée de chlorure de calcium, jetée sur des charbons ardents, les recouvre à l'instant d'une couche vitreuse qui s'oppose à la combustion. On a proposé de mettre à profit cette propriété pour arrêter les progrès des incendies.

Dans quelques villes, entre autres à Rouen, on se sert, pour l'arrosage des rues, d'une dissolution de chlorure de calcium. Le sol se trouve ainsi imprégné d'une matière hygrométrique qui entretient l'humidité à sa surface pendant plusieurs jours.

Certains médecins ont proposé de traiter le choléra-morbus asiatique par des bains généraux chauds de chlorure de calcium (*Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. XXII, p. 23).

OXYCHLORURE DE CALCIUM. $(\text{CaO})^3.\text{ClCa}$.

Quand on fait bouillir pendant quelque temps une solution concentrée de chlorure de calcium à laquelle on a ajouté de la chaux, et qu'on laisse refroidir la liqueur, il se dépose de longues aiguilles fines et incolores, dont la composition correspond à la formule $(\text{CaO})^3.\text{ClCa}.15\text{H}_2\text{O}$. Ce composé n'est stable qu'en présence d'une solution de chlorure de calcium; il se décompose immédiatement en chlorure de calcium et en chaux, sous l'influence de l'eau pure ou de l'alcool.

L'oxychlorure de calcium anhydre existe assez souvent dans les résidus de la préparation de l'ammoniaque. C'est ce sel qui rend alcalin le chlorure de calcium calciné au contact de l'air.

BROMURE DE CALCIUM. BrCa.

On prépare le bromure de calcium en faisant agir l'acide carbonique sur la chaux, ou en traitant une dissolution de bromure de fer par un lait de chaux; par l'évaporation de la liqueur, le sel cristallise en longues aiguilles incolores et déliquescentes, très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, qui se décomposent partiellement quand on les calcine à l'air. Une partie de sel exige à 0°, 0,80 d'eau pour se dissoudre; à 20°, 0,70; à 60°, 0,36; à 105°, 0,32; cette solution aqueuse dissout facilement le brome.

Quand on pulvérise du bromure de calcium avec des cristaux d'acide oxalique, il se dégage à froid du gaz bromhydrique en très grande abondance; sous l'influence de la chaleur, ce mélange donne d'abord beaucoup d'acide bromhydrique, puis un mélange de ce dernier, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone (A. Bertrand, *Associat. franç. pour l'avanc. des sc.*, Congrès de Clermont-Ferrand, p. 330).

IODURE DE CALCIUM. ICa.

L'iodure de calcium présente une grande analogie avec le bromure et le chlorure; il est blanc, déliquescent, soluble dans l'eau et l'alcool, cristallisé en aiguilles prismatiques, décomposable par la chaleur. On peut l'obtenir par l'action de l'acide iodhydrique ou de l'iodure de fer sur la chaux.

L'iodure de calcium a été employé pour la préparation du calcium par MM. Liès-Bodard et Jobin, qui ont indiqué le procédé suivant pour obtenir ce sel (*Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. XLVII, p. 23): On met en suspension dans de l'eau du sulfure de calcium produit par l'action du charbon sur le plâtre à la température rouge, et on ajoute peu à peu de l'iode jusqu'à ce que le liquide ne se décolore plus. On verse un lait de chaux, pour précipiter les oxydes étrangers provenant du plâtre ou du charbon, on filtre et on évapore rapidement la liqueur jusqu'à siccité complète; on retire du feu quand l'iode commence à se dégager, on détache la croûte d'iodure et on la chauffe à l'abri de l'air dans un creuset. On obtient ainsi une masse cristalline, formée de lamelles nacrées, qui se laisse facilement écraser sous le pilon.

Quand on pulvérise un mélange d'iodure de calcium et d'acide oxalique, on obtient à froid un abondant dégagement d'acide iodhydrique; par une élévation de température, on met de l'iode en liberté (A. Bertrand, *loc. cit.*).

Ce sel absorbe facilement le gaz ammoniac avec lequel il forme un composé $\text{ICa} \cdot 3\text{AzH}^3$.

FLUORURE DE CALCIUM. FICa.

Fl.....	49,00	48,72
Ca.....	20,00	51,28
	<hr/>	<hr/>
	39,00	100,00

PROPR.ÉTÉS. — Le fluorure de calcium est blanc, très peu soluble dans l'eau,

qui n'en dissout que 1/26 000 de son poids, à la température de 15°, soluble dans les acides fluorhydrique, azotique et chlorhydrique. L'ammoniaque le précipite de cette dissolution sous la forme d'une gelée transparente.

Le fluorure de calcium entre en fusion à une température élevée et cristallise par le refroidissement.

L'acide sulfurique concentré le décompose très rapidement, en dégageant de l'acide fluorhydrique. Les alcalis et les carbonates alcalins le décomposent par voie sèche en donnant un fluorure alcalin soluble. Sous l'influence d'une température élevée, la vapeur d'eau agit également sur ce sel pour produire de la chaux et de l'acide fluorhydrique. Au rouge, l'oxygène et le chlore l'attaquent en mettant probablement du fluor en liberté.

Quand on fait passer de la vapeur de sulfure de carbone sur un mélange de fluorure de calcium et de charbon chauffé au rouge vif, le fluorure est complètement décomposé : il se forme du sulfure de calcium et des composés fluorés qui sont volatils (Fremy).

ÉTAT NATUREL. — Le fluorure de calcium naturel, auquel les minéralogistes donnent le nom de *spath fluor* ou *chaux fluatée*, est presque toujours cristallisé en cubes ou avec la texture cristalline ; très rarement il est en masses concrétionnées ou compactes. Ce n'est qu'exceptionnellement qu'il est incolore ; il présente presque toujours des teintes vives et variées, jaunes, verdâtres ou violettes. Sa dureté est un peu supérieure à celle de la chaux carbonatée, sa densité est de 3,1.

Lorsqu'on soumet le spath fluor à l'action de la chaleur, il devient phosphorescent. Certaines variétés possèdent cette propriété à un haut degré ; telle est la *chlorophane*, minéral trouvé à Nertschinsk en Sibérie et dans le Connecticut, qui émet après la calcination une lumière verte. Ce minéral, dissous dans l'acide chlorhydrique et précipité par l'ammoniaque, est susceptible encore de luire pendant quelque temps quand on le chauffe. Quand la chlorophane a perdu cette propriété, on peut la rendre de nouveau lumineuse en faisant passer une série d'étincelles électriques immédiatement au-dessus de sa surface (de Grothuss).

Le spath fluor est rarement pur. Les cristaux les mieux formés contiennent souvent en mélange intime du quartz, de l'argile, du carbonate de chaux, du sulfate de chaux, du sulfate de baryte. Ces mêmes corps se trouvent encore en plus fortes proportions dans les variétés concrétionnées et compactes. Un échantillon du Derbyshire, désigné improprement sous le nom spécifique de *ratofkite*, contient :

Fluorure de calcium	48,50
Sulfate de baryte	51,50
	<hr/>
	100,00

Le spath fluor se présente exclusivement en filons ; il est souvent associé aux minerais de plomb et de zinc, au minerai d'étain (Cornouailles), à la topaze et à l'émeraude (Bohême). Il se rencontre aussi dans plusieurs eaux minérales

(Carlsbad, Bourbonne-les-Bains, etc.) et forme quelques millièmes de la partie minérale des os et surtout de l'émail des dents.

USAGES. — Le spath fluor sert à la préparation de l'acide fluorhydrique et des fluorures de bore et de silicium. On l'utilise en métallurgie comme fondant, notamment pour le traitement des minerais de cuivre. Comme il présente souvent de belles teintes violettes ou jaunes, on en fait aussi des objets d'art, tels que des coupes, des vases, etc.

PRÉPARATION. — Le fluorure de calcium étant à peu près insoluble dans l'eau, il est facile de l'obtenir par double décomposition en précipitant un fluorure soluble par un sel de chaux; mais, dans ce cas, il n'est pas pur et retient toujours une certaine quantité de sel de chaux ou de fluorure alcalin.

Si on dissout le fluorure de calcium amorphe dans certains chlorures fondus, tels que ceux de calcium, de potassium ou de sodium, qu'on laisse refroidir aussi entement que possible et qu'on fasse bouillir le produit fondu avec de l'eau, il reste du fluorure de calcium cristallisé en petits octaèdres. En décomposant une dissolution d'hydrofluosilicate de chaux acide par une solution de chlorure de calcium neutre, et chauffant dans un tube fermé pendant dix heures à la température de 250°, on obtient sur les parois du tube des cristaux microscopiques consistant en octaèdres ou en combinaisons de l'octaèdre et de l'hexaèdre. Il se produit encore des cristaux de spath fluor quand on chauffe dans les mêmes conditions du fluorure de calcium amorphe avec de l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique (Scheerer et Drechsel, *J. pr. chem.* (2), 7, 63).

HYDROFLUORATE DE CHAUX. (F¹Ca. F¹B).

L'hydrofluorate de chaux, que l'on obtient en traitant le carbonate de chaux par un excès d'acide hydrofluorique, est une poudre à saveur acide, rougissant le tournesol, décomposable par l'eau en un sel acide et en un sel insoluble à excès de fluorure de calcium.

HYDROFLUOSILICATE DE CHAUX. (F¹Ca)³.(F¹Si)³.

On prépare ce sel en dissolvant le carbonate de chaux dans l'acide hydrofluosilicique et évaporant à une douce chaleur. Il cristallise en prismes carrés très réguliers. L'eau le décompose partiellement en mettant du fluorure de calcium en liberté; l'évaporation de la liqueur donne des cristaux neutres. L'acide chlorhydrique le dissout sans décomposition; cependant, par une évaporation prolongée, cette liqueur dégage de l'acide hydrofluosilicique et le sel se transforme en chlorure de calcium.

NIVOIT. — CALCIUM.

MONOSULFURE DE CALCIUM. S⁵Ca.

S.	16,00	44,44
Ca.	20,00	55,56
	36,00	100,00

PROPRIÉTÉS. — Le monosulfure de calcium est blanc, amorphe, d'une saveur hépatique et d'une réaction alcaline, à peu près insoluble dans l'eau. Ce liquide, surtout quand il est bouillant, le décompose en sulfhydrate de sulfure, S⁵Ca.SH, et en chaux hydratée (H. Rose). Cette dissolution de sulfhydrate de sulfure, évaporée dans le vide au-dessus de la potasse caustique, laisse du sulfure de calcium blanc, cristallin, probablement hydraté, pendant qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré (Berzélius).

Quand on fait bouillir le monosulfure de calcium avec une grande quantité d'eau, on obtient une liqueur qui, filtrée et évaporée rapidement dans une cornue, dégage de l'hydrogène sulfuré et laisse déposer, par le refroidissement, d'abord du sulfate de chaux, puis des aiguilles d'un jaune d'or d'un oxyde de calcium dont la composition répond à la formule S⁵Ca.(CaO)⁵.20H₂O (H. Rose).

En présence de l'eau, le sulfure de calcium est facilement décomposé par l'acide carbonique, d'après l'équation : S⁵Ca + HO + CO² = CO².CaO + H₂S.

Le monosulfure de calcium est phosphorescent; après avoir été exposé à la lumière, il luit pendant longtemps dans l'obscurité. On le nomrait autrefois *phosphore de Canton*.

PRÉPARATION. — On peut préparer ce corps : 1° en calcinant du sulfate de chaux avec du charbon, $\frac{1}{2}$ S⁵O³.CaO + 2C = S⁵Ca + 2CO²; 2° en décomposant au rouge du sulfate de chaux par l'oxyde de carbone, $\frac{1}{2}$ S⁵O³.CaO + 4CO = S⁵Ca + 4CO²; 3° en faisant agir un courant de vapeur de sulfure de carbone mélangé d'acide carbonique sur de la chaux incandescente.

USAGES. — Le sulfure de calcium est employé dans les laboratoires pour la préparation de l'hydrogène sulfuré. Comme il dégage lentement ce gaz sous l'influence de l'humidité ou de l'eau chargée d'acide carbonique, on a proposé de l'utiliser en agriculture pour la destruction des insectes nuisibles.

BISULFURE DE CALCIUM. S²Ca.

Quand on fait bouillir pendant quelques instants un mélange de lait de chaux et de soufre en excès, et qu'on laisse refroidir la liqueur filtrée, il se forme des cristaux jaunes, dont la composition correspond à la formule S²Ca.3H₂O (Herschell). C'est à l'aide de ce corps et de l'acide chlorhydrique en excès que l'on prépare le bisulfure d'hydrogène.

Le bisulfure de calcium est peu soluble dans l'eau froide qui n'en dissout que $\frac{1}{400}$ environ de son poids.

PENTASULFURE DE CALCIUM. S^5Ca .

Le pentasulfure de calcium se produit quand on soumet le mélange précédent à une ébullition prolongée. Ce composé absorbe l'oxygène avec rapidité; Scheele l'employait pour faire l'analyse de l'air atmosphérique. Il peut servir, comme le bisulfure de calcium, à la préparation du bisulfure d'hydrogène.

SULFHYDRATE DE SULFURE DE CALCIUM. $SH.SCa$.

Nous avons vu que le sulfure de calcium, soumis à l'action de l'eau, donne du sulfhydrate de sulfure. On peut encore préparer ce composé en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur la chaux hydratée.

La dissolution de sulfhydrate de sulfure de calcium, évaporée dans le vide au-dessus de la potasse caustique, laisse du sulfure de calcium blanc, cristallin, probablement hydraté, pendant qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré (Berzélius).

OXYSULFURES DE CALCIUM.

Le monosulfure de calcium et la chaux forment un oxysulfure stable, insoluble dans l'eau, dont la formule est $(SCa)^2.CaO$. Cet oxysulfure ne se produit pas à froid, il est nécessaire de chauffer fortement le mélange de 2 équivalents de sulfure de calcium et de 1 équivalent de chaux; si l'on prend une plus forte proportion de chaux, cette base n'entre pas en combinaison, mais agit comme chaux libre. Cet oxysulfure existe dans la charrée fraîche (Hoffmann, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. LXII, p. 291).

On admet généralement qu'un oxysulfure de la même composition se forme dans la fabrication de la soude artificielle par le procédé de Leblanc. D'après M. Scheurer-Kestner (*Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. I, p. 169), le sulfure de calcium serait simplement mélangé, dans les mares de soude, avec un excès de chaux.

Quand on prépare le bisulfure de calcium, il se forme en même temps un oxysulfure de calcium dont la composition est $S^2Ca.(CaO)^2.4HO$ (Herschell) ou $S^4Ca.(CaO)^3.12HO$ (Schœne).

On connaît encore une combinaison de pentasulfure de calcium et de chaux $S^5Ca.(CaO)^5.20HO$, qui provient, comme nous l'avons vu plus haut, de la décomposition du sulfure de calcium. Cet oxysulfure est en cristaux jaune d'or, qui blanchissent, même à l'abri de l'air; l'acide chlorhydrique le décompose en dégageant un quart seulement du soufre à l'état d'hydrogène sulfuré. On peut le considérer comme un mélange ou une combinaison d'hyposulfite et d'un autre oxysulfure: $S^2O^2.CaO + (SCa)^3.(CaO)^2 + 20HO$. D'après Schœne sa formule serait différente de celle que lui attribue H. Rose: $S^4Ca.(CaO)^4.18HO$.

Nous signalerons enfin une combinaison qui se forme à l'état d'aiguilles jaunes dans les résidus de la fabrication de la soude exposés longtemps à l'air et à laquelle Kuhlmann a assigné la formule $SO^3.CaO.(SCa)^3.6HO$.

SULFOCARBONATE DE SULFURE DE CALCIUM. $\text{SCa.S}^2\text{C}$.

On obtient ce composé en introduisant du sulfure de calcium et une petite quantité d'eau dans du sulfure de carbone et soumettant le mélange à une température de 30° jusqu'à complète dissolution du sulfure de calcium. Cette liqueur, évaporée dans le vide, donne une masse saline, d'un jaune citron clair, soluble dans l'alcool ; à la température de l'ébullition, il se dépose du carbonate de chaux.

CYANURE DE CALCIUM. CyCa .

On le prépare en solution aqueuse en saturant la chaux par de l'acide cyanhydrique. L'évaporation de sa solution le décompose en carbonate de chaux et ammoniaque.

SULFOCYANURE DE CALCIUM. $\text{S}^2\text{CyCa.3HO}$.

Le sulfocyanure de calcium cristallise en aiguilles très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il ne perd son eau de cristallisation que vers 170° , température à laquelle il commence à se décomposer.

MELLONURE DE CALCIUM.

Le mellonure de calcium se prépare par double décomposition. Il cristallise en aiguilles contenant quatre équivalents d'eau, dont trois sont éliminés à 120° (Liebig).

SÉLÉNIURE DE CALCIUM.

Quand on chauffe presque au rouge naissant un mélange de sélénium et de chaux caustique pure, ces deux corps s'unissent et donnent une masse noire ou brun foncé, insoluble dans l'eau et insipide. Sous l'action des acides, il se sépare du sélénium en flocons rouges, sans dégagement d'hydrogène sélénié, la masse renfermant un perséléniure de calcium et du sélénite de chaux, et l'acide sélénieux mis en liberté décomposant l'hydrogène sélénié. Chauffé jusqu'au rouge, ce composé abandonne du sélénium et se transforme en un séléniure de calcium d'un rouge brun qui, par le frottement, produit une poudre couleur de chair, insoluble (Berzélius).

SÉLÉNIOCYANURE DE CALCIUM.

Ce composé cristallise en aiguilles étoilées.

SULFARSÉNIATES DE CHAUX.

Le *pyrosulfarséniate de chaux*, $(\text{SCa})^2 \cdot \text{S}^5\text{As}$, ressemble au sel correspondant de baryte; c'est une masse amorphe, jaune, soluble dans l'alcool, renfermant de l'eau qu'elle perd à 60° et qu'elle reprend à l'air humide en se gonflant.

Le *sulfarséniate normal*, $(\text{SCa})^2 \cdot \text{S}^5\text{As}$, est très soluble et cristallisable. Soumis à l'action de la chaleur, il se transforme partiellement en sulfate.

SULFARSÉNITES DE CHAUX.

Le trisulfure d'arsenic forme avec le sulfure de calcium deux combinaisons : le *pyrosulfarsénite*, $(\text{SCa})^2 \cdot \text{S}^3\text{As}$, brun, soluble, incristallisable, et le *sulfarsénite normal*, $(\text{SCa})^2 \cdot \text{S}^3\text{As} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, qui cristallise en petits cristaux incolores, penniformes, très solubles dans l'eau.

HYPOSULFARSÉNITE DE CHAUX.

Le bisulfure d'arsenic se combine au sulfure de calcium pour donner un composé, $\text{SCa} \cdot \text{S}^2\text{As}$, pulvérulent, rouge, insoluble dans l'eau.

PHOSPHURE DE CALCIUM.

PROPRIÉTÉS. — Le phosphure de calcium, ou *phosphure de chaux*, est une substance brune amorphe, obtenue par l'action de la vapeur de phosphore sur la chaux portée au rouge, dont la composition, d'après Thénard, est représentée par la formule $\text{Ph}^4(\text{CaO})^7$. Ce composé, mis en contact avec l'eau, fournit du gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable et de l'hypophosphite de chaux.

PRÉPARATION. — Quand on veut obtenir de grandes quantités de phosphure de chaux, on remplit de boulettes de chaux un grand creuset de terre dont le fond est percé d'un trou dans lequel on engage le col d'un petit ballon renfermant du phosphore. On place le creuset sur la grille d'un fourneau, de telle sorte que ce ballon se trouve au-dessous de la grille. On chauffe le creuset au rouge vif, puis on approche quelques charbons du ballon pour réduire lentement le phosphore en vapeurs qui passent dans le creuset. Quand l'opération est terminée, on trouve un mélange de phosphure de calcium et de phosphate de chaux.

On peut encore préparer ce produit en introduisant dans un ballon de la chaux et du phosphore en couches alternatives, dans la proportion de 3 parties de la première substance pour 1 de la seconde, enlevant l'oxygène de l'air par la combustion d'un morceau de phosphore et exposant ce ballon bien fermé à une température suffisante pour fondre le phosphore, pendant vingt-quatre heures environ.

SILICIURE DE CALCIUM.

PRÉPARATION. — Le silicium forme avec le calcium un composé indiqué par M. Woehler (*Ann. de chim. et de phys.* (2), t. LXIX, p. 224), que l'on prépare en fondant au fourneau à vent le mélange suivant :

Silicium cristallisé, finement broyé..	20	grammes.
Chlorure de calcium fondu, pulvérisé.	200	—
Sodium en petits morceaux.....	46	—

Le silicium, le chlorure de calcium et environ moitié du sodium sont mêlés; d'autre part, dans un creuset de terre porté au rouge, on introduit du chlorure de sodium fondu et le reste du sodium, puis on y verse rapidement le mélange que l'on vient de préparer et on recouvre le tout d'une couche de chlorure de sodium fondu et pulvérisé. Après avoir tassé le contenu du creuset et fermé avec un couvercle, on active le feu. On emploie comme combustible un mélange de coke et de charbon de bois, de manière à atteindre la température d'un essai de fer. On maintient le feu une demi-heure après la disparition des flammes jaunes du sodium, puis on laisse refroidir. On trouve dans le creuset un culot bien net de siliciure de calcium.

Le produit ainsi obtenu n'est pas pur; il contient du silicium libre, du magnésium, du sodium, de l'aluminium et du fer. En laissant de côté ces matières étrangères, sa composition centésimale serait la suivante :

Silicium.....	58,3
Calcium.....	41,7
	<hr/>
	100,0

Ce qui conduit à la formule Si^4Ca^3 .

PROPRIÉTÉS. — Le siliciure de calcium impur est gris de plomb; il a l'éclat métallique; sa texture est à grandes lamelles; à la surface on observe des faces cristallines brillantes; quelques grains plus petits présentent des indices de la forme hexagonale.

A l'air, il se désagrège peu à peu en lamelles graphitoïdes. L'eau agit sur lui comme oxydant et hydratant; elle le désagrège en quelques heures en dégageant de l'hydrogène et dissolvant de la soude, de la chaux et un peu de chlorure de calcium.

L'acide azotique, même fumant, n'exerce aucune action sur le siliciure de calcium. L'acide chlorhydrique l'attaque avec dégagement d'hydrogène et formation d'un corps de couleur orangée, auquel M. Wœhler a donné le nom de *silicon*. L'acide sulfurique étendu et l'acide acétique agissent comme l'acide chlorhydrique. L'acide fluorhydrique décompose énergiquement le siliciure de calcium avec production de la substance jaune; mais celle-ci ne tarde pas à blanchir, puis à disparaître dans l'acide employé.

Le siliciure de calcium ne s'altère pas quand on le chauffe dans un courant de vapeur d'eau.

AZOTATE DE CHAUX. $AzO^5.CaO$.

AzO^5	54,00	65,85
CaO	28,00	34,15
	<u>82,00</u>	<u>100,00</u>

ÉTAT NATUREL. — L'azotate de chaux constitue principalement les efflorescences salines que l'on observe sur les murs humides ; il a été longtemps utilisé pour la fabrication du salpêtre, avant que l'on connût les dépôts de nitre naturel. On le rencontre en quantité notable dans certaines sources, surtout dans celles qui sortent de terrains marneux.

PROPRIÉTÉS. — Ce sel a une saveur amère et fraîche ; il est déliquescent, très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'acide azotique concentré. Il cristallise dans l'eau en longs prismes hexagonaux terminés par des pyramides à six faces, contenant 4 équivalents d'eau ; sa densité est de 2,472 ; il fond à 44° dans son eau de cristallisation et se décompose en laissant un résidu de chaux anhydre.

La dissolution aqueuse de l'azotate de chaux peut être évaporée à siccité, et le résidu chauffé à 200° sans décomposition. Cependant, en présence des peroxydes de fer et de manganèse, et probablement d'autres corps plus ou moins poreux qui ne peuvent exercer aucune action chimique sur le nitrate de chaux, le sel perd une partie de son acide à une température peu supérieure à 100°.

PRÉPARATION. — On prépare ce sel en dissolvant simplement du carbonate de chaux dans l'acide nitrique ; la liqueur, concentrée par la chaleur, se prend par le refroidissement en une masse cristalline.

AZOTATES BASIQUES. — Il paraît exister deux azotates basiques dont la composition n'a pas été déterminée.

AZOTITE DE CHAUX. $AzO^3.CaO$.

L'azotite de chaux est un sel déliquescent que l'on obtient par double décomposition entre l'azotite d'argent et le chlorure de calcium.

PERCHLORATE DE CHAUX. $ClO^7.CaO$.

En évaporant dans le vide une solution d'acide perchlorique saturée par de l'hydrate de chaux, on obtient des cristaux prismatiques de perchlorate de chaux très déliquescents, solubles dans l'eau et l'alcool absolu.

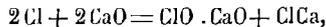
CHLORATE DE CHAUX. $\text{ClO}^5.\text{CaO}$.

On prépare le chlorate de chaux soit directement, soit en traitant une dissolution de chlorate de potasse par l'hydrofluosilicate de chaux. Ce sel est déliquescent, soluble dans l'eau et l'alcool, et ne cristallise que difficilement. Évaporée dans le vide, sa solution donne des cristaux prismatiques, rhomboïdaux, à sommet oblique, contenant 2 équivalents d'eau, qui peuvent être éliminés par une chaleur modérée; chauffés brusquement à 100° , ces cristaux fondent dans leur eau de cristallisation.

HYPOCHLORITE DE CHAUX. $\text{ClO}.\text{CaO}$.

On obtient l'hypochlorite de chaux pur en saturant une solution d'acide hypochloreux par l'hydrate de chaux. Ce sel est soluble dans l'eau, peu stable, et se décompose facilement, même à la température ordinaire, en dégageant de l'oxygène et laissant un résidu de chlorure et de chlorate; il agit comme un oxydant énergique. Les acides les plus faibles le décomposent et mettent en liberté l'acide hypochloreux. L'acide chlorhydrique en excès ne donne que du chlore, par une action secondaire de cet acide sur l'acide hypochloreux : $\text{ClO} + \text{ClH} = \text{Cl}^2 + \text{HO}$.

Si l'on fait agir le chlore sur la chaux libre ou carbonatée, en présence de l'eau, il se forme un composé spécial, qui paraît être un mélange d'hypochlorite de chaux et de chlorure de calcium :



auquel on donne dans l'industrie le nom de *chlorure de chaux* et qui est remarquable par ses propriétés décolorantes.

CHLORURE DE CHAUX.

CONSTITUTION CHIMIQUE. — On n'est pas d'accord sur la véritable constitution chimique du chlorure de chaux. Quelques chimistes, qui n'admettent pas dans ce composé la présence de l'hypochlorite de chaux, le considèrent comme une combinaison instable de chlore et de chaux répondant à la formule ClCaO . Les travaux de Balard sur l'acide hypochloreux conduisent à la formule $\text{ClCa} + \text{ClO}.\text{CaO}$.

Mais aucune de ces deux formules ne correspond à la composition du produit que l'on obtient en faisant absorber, à la température ordinaire, du chlore sec par de l'hydrate de chaux pur et sec jusqu'à refus. D'après Kolb (*Ann. de chim.*

et de phys., nov. 1867, p. 266), le produit préparé de cette manière est un chlorure type qui contient :

Chlore actif	38,5
Chlore inactif	0,4
Chaux	45,6
Eau	14,7
Perte et traces de chlorate	0,8
	100,0

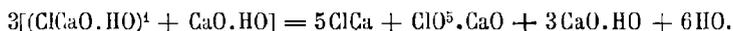
résultats qui peuvent être interprétés le plus exactement par la formule $2\text{Cl} + 3(\text{CaO}.\text{HO}) = 2(\text{ClCaO}.\text{HO}) + \text{CaO}.\text{HO}$. L'eau ferait ainsi partie intégrante de ce corps, que l'on n'a d'ailleurs jamais pu obtenir anhydre.

Enfin, d'après Frésenius (*Ann. de chim. et de pharm.*, t. CXVIII, p. 317), le chlorure de chaux aurait une formule plus compliquée : $\text{ClO}.\text{CaO} + \text{ClCa}.\text{2CaO} + 2\text{HO}$; ce serait un mélange hydraté d'hypochlorite de chaux et d'un oxychlorure de calcium.

PROPRIÉTÉS. — Le chlorure de chaux est blanc, amorphe, pulvérulent et exhale une odeur faible de chlore ou d'acide hypochloreux. Il se dissout incomplètement dans l'eau en laissant un résidu de chaux hydratée et donnant un liquide limpide qui, d'après Kolb, renferme le produit $2(\text{ClCaO}.\text{HO})$.

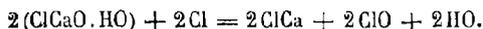
L'acide carbonique décompose le chlorure de chaux humide en mettant en liberté de l'acide hypochloreux et formant du carbonate de chaux ; mais quand le chlorure de chaux est bien sec, il se dégage du chlore ; ce qui tendrait à prouver que ce produit ne contient pas d'acide hypochloreux. Les autres acides affaiblis dégagent également de l'acide hypochloreux en premier lieu, puis du chlore, par suite de l'action de ce dernier acide sur l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition du chlorure de calcium. L'acide azotique forme avec le chlorure de chaux une espèce d'eau régale.

Le chlorure de chaux solide, sous l'influence d'une température inférieure à 100° , se convertit en chlorate, chlorure et hydrate de chaux, en vertu de l'équation suivante :



Le chlorure de chaux liquide est plus stable, et ce n'est qu'à l'ébullition qu'il se change en chlorate, en même temps qu'il dégage de l'oxygène et du chlore. La lumière directe agit sur le chlorure sec comme la chaleur, mais moins énergiquement ; quant au chlorure liquide, il donne du chlorite de chaux, en outre des autres produits.

A froid, le chlore n'exerce aucune action sur le chlorure de chaux sec ; il est au contraire absorbé par le chlorure liquide, qui devient fortement acide. Si on fait passer un courant de chlore jusqu'à refus et qu'on expulse par un courant d'acide carbonique l'excès de gaz, on obtient un liquide qui, par la distillation, donne de l'acide hypochloreux. Cette réaction, qui est représentée par l'équation suivante, peut servir à la préparation de l'acide hypochloreux (Kolb) :



La dissolution aqueuse de chlorure de chaux est décomposée, même à froid, par les bioxydes de manganèse, de cuivre et de mercure et par le sesquioxyde de fer ; elle donne un courant continu d'oxygène, qui ne s'arrête que quand tout le chlorure de chaux a été transformé en chlorure de calcium (Mitscherlich).

Le chlorure de chaux agit, sur les corps organiques et les décompose ; il détruit les couleurs végétales, surtout en présence d'un acide libre.

FABRICATION DU CHLORURE DE CHAUX. — On prépare industriellement le chlorure de chaux de la même manière que dans les laboratoires, en faisant arriver un courant de chlore dans un lait de chaux ou sur de la chaux éteinte. Ces procédés seront décrits avec détails dans le volume consacré aux applications.

BROMATE DE CHAUX. $\text{BrO}^5. \text{CaO}$.

Le bromate de chaux forme de petits cristaux prismatiques terminés par une pyramide, appartenant au système rhomboïdal droit. Il se dissout dans 1,1 partie d'eau, et ne perd son eau de cristallisation qu'à 180°.

PERIODATE DE CHAUX. $\text{IO}^7. (\text{CaO})^3$.

Le periodate de chaux est un précipité blanc, cristallin, renfermant 3 équivalents d'eau, qui se produit quand on verse une dissolution d'azotate de chaux dans une dissolution de periodate de potasse ou de soude. Soumis à l'action de la chaleur, il perd de l'eau, de l'iode et de l'oxygène, et laisse un résidu dont la formule est $\text{IO}^7. (\text{CaO})^5$ (Langlois).

IODATE DE CHAUX. $\text{IO}^5. \text{CaO}$.

On peut préparer ce sel soit en précipitant l'iodate de potasse par le chlorure de calcium, soit en dissolvant de l'iode dans de l'hypochlorite de chaux qui agit comme un oxydant énergique. Il cristallise dans le système du prisme rhomboïdal, et contient alors six équivalents d'eau, dont cinq peuvent être chassés à 130° et le dernier à 200°. Il est peu soluble : il exige, pour se dissoudre, 400 parties d'eau froide et 100 parties d'eau bouillante.

SULFATE DE CHAUX ANHYDRE. $\text{SO}^3. \text{CaO}$.

SO^3	40,00	58,82
CaO	28,00	41,18
	68,00	100,00

ÉTAT NATUREL. — Le sulfate de chaux anhydre, que les minéralogistes appellent *anhydrite* ou *karsténite*, se présente dans la nature à l'état cristallin,

fibreux ou saccharoïde. Il est rarement cristallisé avec régularité ; sa forme primitive est un prisme rectangulaire droit. Sa densité est de 2,964 ; sa dureté est supérieure à celle du marbre statuaire. Ce minéral est tantôt incolore, tantôt coloré en gris ou en rose par des matières organiques ou par de l'oxyde de fer. Les masses lamelleuses, fibreuses ou saccharoïdes sont presque toujours mélangées de diverses matières étrangères, sable quartzéux, argile, oxyde de fer, substances organiques ; elles sont même quelquefois traversées par des veinules de sulfate de strontiane ou de sulfate de baryte.

La *vulpinite* est une variété d'anhydrite saccharoïde, accompagnée d'un peu de silice qui augmente sa dureté. Elle est quelquefois bleuâtre, et on l'emploie alors comme marbre, notamment à Milan, où elle est connue sous le nom de *marbre bardiglio de Bergame*. Elle peut être associée à une certaine quantité de sel gemme, ce qui lui a fait donner le nom de *muriacite*.

L'anhydrite est beaucoup moins abondante que le sulfate hydraté. Elle ne forme de masses un peu considérables que dans les Alpes et la Nouvelle-Écosse et se présente surtout à la jonction des terrains cristallisés et des terrains sédimentaires.

PROPRIÉTÉS. — L'anhydrite, exposée à l'air humide, absorbe très lentement l'eau pour se transformer peu à peu en sulfate hydraté ; d'après plusieurs géologues, c'est ainsi que se seraient formées certaines masses de gypse. Elle ne se dissout dans l'eau qu'avec une extrême lenteur dans la proportion de 2 à 3 grammes par litre, quand elle est parfaitement porphyrisée ; on l'accélère pas la dissolution en chauffant à l'ébullition. Les acides azotique et chlorhydrique la dissolvent également avec beaucoup de difficulté. Les carbonates alcalins, par voie sèche comme par voie humide, la décomposent facilement quand elle est réduite en poudre fine et la transforment en carbonate de chaux.

Le sulfate de chaux commence à se décomposer à la chaleur blanche ; il abandonne tout son acide sulfurique à la température de la fusion du fer produite par l'appareil Schlœsing. Dans les recherches analytiques, il faut donc opérer la calcination de ce sel à une température peu élevée (Boussingault, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. LXIV, p. 1159).

SULFATE DE CHAUX HYDRATÉ. $\text{SO}^3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{HO}$.

SO^3	40,00	46,51
CaC.....	28,00	32,56
2HC.....	18,00	20,93
	<hr/>	<hr/>
	86,00	100,00

PROPRIÉTÉS. — Le sulfate de chaux hydraté, désigné ordinairement sous les noms de *gypse* ou *Pierre à plâtre*, cristallise en grandes tables transparentes, qui se clivent facilement et présentent la forme de prismes droits à base rhomboïdale, dont les angles sont de 113° et de 67° ; ces cristaux sont ordinairement groupés en fers de lance, ou bien en prismes volumineux, en fines aiguilles, en lames (fig. 3, 4, 5).

Le sulfate de chaux est incolore, insipide, ou d'une saveur légèrement amère. Sa densité est de 2,31. Il se laisse profondément entamer par l'ongle, et on le considère comme le moins dur de tous les minéraux.

Il se dissout assez lentement dans l'eau quand il est simplement concassé en

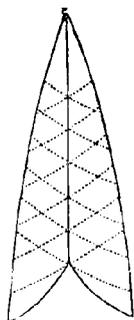


FIG. 3.

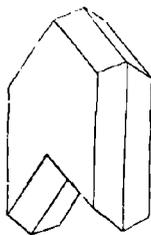


FIG. 4.

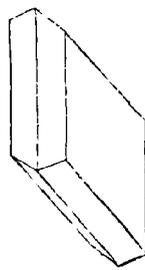


FIG. 5.

gros sable; il se dissout plus facilement quand il est en poudre fine. 1000 parties d'eau en dissolvent un peu plus de 2 parties à 10° et à 100°, et près de 4 parties à 35°; ce sel présente donc un maximum de solubilité à cette dernière température (Poggiale). Il est tout à fait insoluble dans l'alcool; cette propriété est utilisée dans l'analyse chimique.

La présence de sels ammoniacaux dans l'eau favorise la dissolution du sulfate de chaux; il en est de même du chlorure de sodium. L'acide chlorhydrique bouillant, l'acide azotique et surtout l'acide sulfurique concentré le dissolvent facilement; il se forme dans ce dernier cas un bisulfate $(\text{SO}^3)_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{HO}$, décomposable par l'eau.

Lorsque le sulfate de chaux se dépose d'une dissolution à la température de 120°, comme cela arrive quelquefois dans les chaudières à vapeur alimentées par des eaux séléniteuses, ses cristaux ont pour formule $(\text{SO}^3 \cdot \text{CaO})^2 \cdot \text{HO}$.

Le meilleur dissolvant du sulfate de chaux est l'hyposulfite de soude, en solution concentrée, surtout quand elle est chauffée légèrement. Cette dissolution se trouble un peu, en abandonnant du soufre, par une ébullition prolongée. Il se forme probablement un hyposulfite double (Dichl, *Répert. de chim. pure*, 1860, p. 312).

Quand on chauffe le gypse, il commence à perdre son eau à une température voisine de 100°; puis il se déshydrate complètement vers 170°, et devient pulvérulent et farineux. Au contact de l'eau, le sulfate de chaux ainsi déshydraté se combine avec les deux équivalents d'eau qui lui ont été enlevés et reprend sa dureté primitive. La rapidité avec laquelle se fait cette combinaison est en rapport avec la température à laquelle le gypse a été soumis; si le gypse a été cuit à plus de 200°, il n'absorbe de l'eau qu'avec beaucoup de difficulté et de lenteur; au delà de 400°, il se comporte comme l'anhydrite, dont on ne peut obtenir un plâtre susceptible de se gâcher et de faire prise avec l'eau. À une température supérieure, on arrive à fritter, puis à fondre le sulfate de chaux, et même à le décomposer.

Le sulfate de chaux se transforme en sulfure de calcium sous l'influence de matières organiques en décomposition. Ce sulfure, se décomposant ensuite par l'action de l'acide carbonique, donne naissance à un dégagement d'acide sulfhydrique. On peut expliquer ainsi la présence de ce gaz dans certaines eaux qui contenaient originairement du sulfate de chaux.

Une réaction semblable peut s'opérer dans le sol de certaines villes, telles que Paris, où il se trouve une grande quantité de sulfate de chaux. Quelquefois même le soufre est mis en liberté.

ÉTAT NATUREL. — Le gypse existe dans presque toutes les formations géologiques et fréquemment en masses considérables. On le trouve principalement en couches puissantes dans les terrains tertiaires, et en amas lenticulaires dans les marnes irisées. En veinules ou en cristaux isolés, il se présente dans tous les terrains, dans certains filons, dans les couches de houille et de lignite, dans certains dépôts de minerais de fer.

A l'état naturel, le gypse est en cristaux parfaitement nets ou en masses lamellaires, fibreuses, saccharoïdes, compactes.

Le gypse lamellaire présente, comme les cristaux, trois clivages distincts, dont l'un, beaucoup plus facile que les deux autres, permet de diviser aisément le minéral en lamelles très minces.

Le sulfate de chaux fibreux est en plaques minces à fibres droites, larges, avec une légère indication de clivage dans le sens de leur largeur. Il a un éclat nacré et soyeux ; il est blanc laiteux et translucide.

Le sulfate de chaux saccharoïde, connu dans les arts sous le nom d'*albâtre*, est grenu comme le marbre statuaire, et lui serait identique sans sa forte translucidité qui lui donne un aspect particulier. Sa couleur habituelle est le blanc de neige ; cependant quelques variétés sont légèrement grisâtres, jaunâtres ou rougeâtres. Comme il est très tendre, on le taille aisément avec un instrument coupant, sans le secours du ciseau, et on en fait divers objets d'ornement. Il ne faut pas confondre cet albâtre gypseux avec l'*albâtre calcaire*, qui n'est autre chose que du carbonate de chaux.

Le sulfate de chaux compact a une cassure esquilleuse et une teinte blanc jaunâtre un peu sale.

Le *sulfate de chaux calcarifère* est une cinquième variété qui forme une espèce de passage entre la chaux sulfatée cristallisée et la chaux sulfatée saccharoïde ; elle se compose de petits cristaux agglomérés de la variété trapézienne, dont la cassure paraît grenue à la simple vue. Sa couleur ordinaire est le blanc jaunâtre, et elle renferme généralement de l'argile et du carbonate de chaux.

USAGES. — Le plâtre est employé dans les constructions comme ciment ; il présente l'avantage de se solidifier en quelques minutes. On s'en sert aussi pour le moulage.

On donne de la dureté au plâtre en le gâchant avec une eau chargée de gomme ou de gélatine (*stuc*), en le plongeant dans de l'eau contenant 10 pour 100 d'alun (*plâtre aluné*), ou en le *silicatisant*.

L'agriculture fait aussi un grand usage du plâtre pour faciliter le développement de certaines plantes et particulièrement des légumineuses.

Enfin on a proposé d'utiliser le gypse pour la fabrication de l'acide sulfurique.

BISULFATE DE CHAUX. $(\text{SO}^3)^2. \text{CaO}. \text{HO}$.

Quand on traite le sulfate de chaux par l'acide sulfurique à une température de 80 à 100°, il se transforme en une masse grenue dont une portion est dissoute dans l'acide et s'en sépare en grande partie par le refroidissement en petits cristaux granuleux qui, vus au microscope, ont l'apparence de prismes courts, incolores et transparents et ont pour formule $(\text{SO}^3)^2. \text{CaO}. \text{HO}$.

Ce sel se décompose à l'air; la moitié de son acide sulfurique, attirant l'humidité, se sépare, et il reste une poudre fine de sulfate neutre. L'eau le décompose instantanément et de la même manière (Berzélius).

SULFATES DE CHAUX ET DE POTASSE.

Quand on mélange une poudre fine de sulfate de chaux (gypse, anhydrite ou plâtre fortement calciné) avec une dissolution concentrée et froide de sulfate de potasse, les deux sels se combinent presque immédiatement. On obtient de belles paillettes blanches, nacrées, formées elle-mêmes par des groupes d'aiguilles fines, transparentes et qui rayonnent d'un même point. Ces cristaux ont pour formule $3 \text{SO}^3. 2 \text{CaO}. \text{KO}. 3 \text{HO}$ ou $2(\text{SO}^3. \text{CaO}). (\text{SO}^3. \text{KO}). 3 \text{HO}$; ils sont décomposés par l'eau, même froide, qui enlève peu à peu tout le sulfate de potasse.

Si on ajoute un peu d'acide sulfurique au mélange des deux sulfates et qu'on fasse bouillir la liqueur, le sulfate de chaux se rassemble au fond du vase, sous la forme d'une poudre blanche qui, après vingt-quatre ou quarante-huit heures de repos, est transformée tout entière en cristaux bien nets dont la formule est $2 \text{SO}^3. \text{CaO}. \text{KO}. \text{HO}$ ou $(\text{SO}^3. \text{CaO}). (\text{SO}^3. \text{KO}). \text{HO}$. Ces cristaux perdent leur éclat par la chaleur en devenant anhydres; ils sont, comme les précédents, décomposés par l'eau (Ditte, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.*, t. LXXXIV, p. 86).

SULFATES DE CHAUX ET DE SOUDE.

Le sulfate double de chaux et de soude, ou *glaubérite* $(\text{SO}^3. \text{CaO}). (\text{SO}^3. \text{NaO})$, est une espèce minérale cristallisée, dont la forme primitive est un prisme rhomboïdal oblique qui se trouve quelquefois disséminé dans le sel gemme, notamment à Villa-Rubia (Espagne), à Vic, etc.

On reproduit artificiellement la glaubérite, d'après Berthier, en délayant du sulfate de chaux anhydre dans une dissolution de sulfate de soude.

Si on fait digérer à 80° 1 partie de sulfate de chaux précipité avec 50 parties de sulfate de soude cristallisé et 25 parties d'eau, on obtient une bouillie épaisse formée d'aiguilles qui ont pour composition $\text{SO}^3. \text{CaO}. (\text{SO}^3. \text{NaO})^2. 2 \text{HO}$, et qui, sous l'influence d'une forte chaleur, se transforment peu à peu en cris-

taux microscopiques, d'apparence rhomboédrique, de glaubérite. On reproduit également ces derniers cristaux en employant le double d'eau dans le mélange précédent, et élevant la température jusqu'à celle de l'ébullition (Fritzsche, *Bulletin de l'Acad. de Saint-Petersbourg*, t. XVI, p. 123).

SULFATE DE CHAUX ET DE RUBIDIUM.

La réaction est exactement la même entre le sulfate de chaux et le sulfate de rubidium qu'entre ce premier sel et le sulfate de potasse; la liqueur se prend en masse, par suite de la formation d'un sel double en aiguilles transparentes groupées en étoiles et fusibles au rouge, qui ont pour formule $3\text{SO}^3.2\text{CaO.RbO}.3\text{HO}$ ou $2(\text{SO}^3.\text{CaO}).(\text{SO}^3.\text{RbO}).3\text{HO}$ (Ditte, *loc. cit.*).

SULFATE DE CHAUX ET D'AMMONIAQUE.

La combinaison du sulfate de chaux avec le sulfate d'ammoniaque, pris en dissolution très concentrée, n'a lieu qu'au bout de plusieurs jours. Il se forme de longues aiguilles très brillantes, isolées les unes des autres, que l'eau froide décompose immédiatement en enlevant le sel ammoniacal, et qui, pour cette raison, sont difficiles à purifier de leur eau mère. La formule de ce sel double est $2\text{SO}^3.\text{CaO}.\text{AzH}^4\text{O}.\text{HO}$ ou $(\text{SO}^3.\text{CaO}).(\text{SO}^3.\text{AzH}^4\text{O}).\text{HO}$, analogue à celle de l'un des sels doubles donnés par le sulfate de potasse (Ditte, *loc. cit.*).

HYPOSULFATE DE CHAUX.

L'*hyposulfate*, ou *dithionate de chaux*, se prépare comme le sel correspondant de baryte. Il forme des cristaux transparents, $\text{S}^2\text{O}^5.\text{CaO}.4\text{HO}$, très solubles dans l'eau, car ils n'exigent pour se dissoudre que 2,46 parties d'eau à 19° et 0,8 partie à 100°.

SULFITE DE CHAUX.

PROPRIÉTÉS. — Le *sulfite de chaux* est incolore, soluble dans 800 parties d'eau froide, beaucoup plus soluble en présence d'un excès d'acide sulfureux, d'où il se sépare en aiguilles hexagonales, $\text{SO}^2.\text{CaO}.2\text{HO}$. Il s'effleurit à l'air et se transforme rapidement en sulfate; soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en sulfate et sulfure.

PRÉPARATION. — On le prépare comme le sulfate de soude, en faisant agir le gaz acide sulfureux sur la chaux hydratée ou le carbonate de chaux. Nous avons vu plus haut (p. 68) qu'il peut se former spontanément dans les résidus de la fabrication de la soude artificielle.

HYPOSULFITE DE CHAUX. $S^2O^2.CaO.6HO.$

PROPRIÉTÉS. — L'hyposulfite de chaux cristallise facilement en prismes hexaèdres incolores. Il s'effleurit à 40 degrés et se dissout dans son poids environ d'eau froide.

Ce sel n'est pas aussi stable que le sel de soude correspondant. Sous l'influence de circonstances qui ne sont pas encore exactement déterminées, il éprouve parfois même en vase clos une décomposition et se transforme en une bouillie jaunâtre de soufre et de sulfite de chaux ($S^2O^2.CaO=SO^2.CaO+S$). Sous l'action de l'air, ce dernier sel se change lui-même en sulfate de chaux.

Une dissolution concentrée d'hyposulfite de chaux éprouve une décomposition du même genre quand on la chauffe à 60 degrés. Aussi, quand on veut obtenir le sel cristallisé, faut-il concentrer sa dissolution au-dessous de cette température.

PRÉPARATION. — On prépare l'hyposulfite de chaux en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans du sulfure de calcium, que l'on obtient en calcinant du gypse avec du charbon et que l'on maintient en ébullition dans un grand excès d'eau, ou que l'on se procure en faisant bouillir de la chaux et du soufre avec de l'eau.

Procédé Kopp. — L'hyposulfite de chaux est employé pour la préparation en grand du vermillon d'antimoine. Or le produit industriellement, d'après M. Kopp, en faisant bouillir pendant un certain temps, dans une chaudière en fonte, des résidus de soude frais, mélangés avec 10 à 15 pour 100 de soufre pulvérisé pour transformer le sulfure de calcium des résidus en polysulfure, introduisant le tout, après refroidissement, dans des cuves munies d'agitateurs et saturant par l'acide sulfureux jusqu'à ce qu'il se produise une réaction faiblement acide.

La figure 6 représente une section verticale de l'appareil dans lequel cette opération est exécutée. A et B, cuves disposées par étages et communiquant à la partie supérieure par le tuyau *c*; *d*, tube par lequel on fait arriver l'acide sulfureux; *e*, cloison de métal forçant le gaz à descendre pour se trouver au contact de la dissolution et de la pluie liquide produite par le mouvement de rotation de la zone à palettes *f*; *g*, nouvelle cloison destinée à contrarier le gaz et à le faire redescendre avant qu'il s'échappe; *h*, cloison placée dans la seconde cuve B remplissant les mêmes fonctions que *e*; *i*, roue à palettes identiques à *f*; *j*, seconde cloison semblable à *g*; *k*, tuyau de dégorgeement des gaz non absorbés; *l*, entonnoir de tôle, percé de trous, pour déterminer l'appel du gaz dans le tuyau *k*; *m*, robinet par lequel on fait écouler le liquide de la cuve B, afin de l'essayer; *n*, robinet qui permet de faire passer le liquide de la cuve B dans la cuve A, quand cette dernière est vide; *p*, troisième robinet servant à soustraire le liquide de la cuve A; *q*, orifice destiné à renouveler directement le liquide de la cuve A, quand on ne juge pas à propos d'y faire passer celui de la cuve B; *r*;

orifice par lequel on introduit de nouveau dans la cuve B du liquide pour remplacer celui qu'on a fait passer dans la cuve A.

La liqueur retirée des cuves est additionnée d'une petite quantité de résidu de soude qui lui redonne une réaction neutre; on la laisse ensuite se clarifier par le repos, on décante et on concentre jusqu'au point de cristallisation.

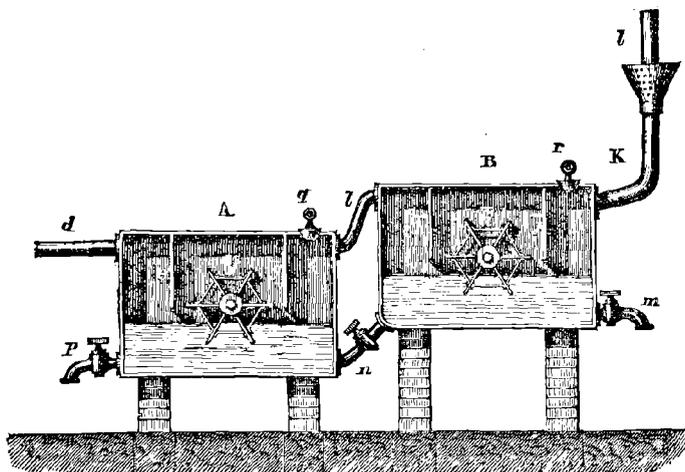


FIG. 6.

Pour éviter la décomposition du sel, il est indispensable de veiller à ce que la température s'abaisse à mesure que le degré de concentration s'élève et à ce qu'elle n'atteigne jamais, en tout cas, 60 degrés. On a proposé, dans ce but, de faire l'évaporation dans le vide.

Les cristaux ainsi obtenus, ne sont pas suffisamment purs; on les redissout dans une quantité d'eau telle que la densité de la solution soit de 1,45, et on laisse cristalliser de nouveau.

Procédé Jullien. — On sait que les résidus de soude s'effleurissent sous l'action de l'humidité de l'air. On facilite cette action en disposant les résidus en couches minces, que l'on retourne fréquemment. On soumet ensuite la masse à un lessivage et on traite la lessive par l'acide sulfureux. Il se produit du soufre qui se précipite et de l'hyposulfite de chaux qui reste en dissolution. Le liquide clarifié, puis concentré, donne des cristaux d'hyposulfite de chaux.

Procédé Townsend et Walker. — On peut arriver au même résultat sans acide sulfureux. Les résidus de soude sont soumis à des retournements et à des arrosages fréquents; le sulfure de calcium se transforme d'abord en polysulfure, puis en sulfite et hyposulfite de chaux, que l'on enlève par un lessivage de la masse. Si cette lessive contient encore une trop grande quantité de polysulfure de calcium, on la fait passer en pluie dans une tour à coke, où elle circule en sens inverse d'un courant d'air, destiné à rendre l'oxydation plus com-

plète. Par l'évaporation on l'amène à une densité de 1,25, on la laisse se clarifier par le repos, puis on la décompose par le sulfate de soude ; on obtient ainsi de l'hyposulfite de soude et un précipité de sulfate de chaux qui entraîne des quantités notables d'hyposulfite et de sulfite de chaux. Ce précipité, lessivé de manière à conserver encore 2 à 3 parties d'hyposulfite, constitue ce qu'on appelle l'*antichlore précipité* et est destiné à la fabrication du papier, où il est utilisé à la fois comme antichlore et comme gypse.

TRITHIONATE DE CHAUX. $S^3O^5.CaO$.

Le *trithionate de chaux*, ou *hyposulfate monosulfuré*, s'obtient par l'évaporation dans le vide d'une liqueur résultant de la digestion, à 60 degrés en vase clos pendant quelques jours, d'une dissolution concentrée d'hyposulfate de chaux avec du soufre en poudre fine. Il se présente en masse cristalline déliquescence (Baumann).

SÉLÉNIATE DE CHAUX. $SeO^3.CaO.2HO$.

Le *séléniate de chaux* présente avec le sulfate de chaux hydraté une telle analogie, qu'il est difficile de distinguer immédiatement ces deux sels, qui sont isomorphes, ont la même solubilité dans l'eau, perdent et reprennent leur eau de cristallisation dans les mêmes conditions.

SÉLÉNITES DE CHAUX.

Le *sélénite neutre de chaux*, $SeO^2.CaO$, est un sel cristallin, doux au toucher, peu soluble dans l'eau. Il fond au rouge en attaquant fortement le verre ; il se produit en même temps un gonflement, par suite duquel la masse du verre se remplit de bulles qui s'élargissent peu à peu et perforent le verre, de sorte que le sel fondu s'écoule par les ouvertures.

Le *bisélénite de chaux*, $(SeO^2)^2.CaO$, cristallise en prismes, inaltérables à l'air, qui perdent leur excès d'acide par la calcination ou par l'action de l'ammoniaque.

TELLURATE DE CHAUX. $TeO^3.CaO$.

Le *tellurate de chaux* se présente sous la forme de flocons blancs, solubles dans l'eau bouillante.

TELLURITES DE CHAUX.

On connaît trois combinaisons d'acide tellureux et de chaux :

1° Le *tellurite neutre*, $TeO^2.CaO$, soluble dans l'eau, infusible à la température de fusion de l'argent ;

2° Le *bitellurite*, $(\text{TeO}_2)_2 \cdot \text{CaO}$, qui est fusible au rouge blanc et se prend par le refroidissement en écailles nacréées ;

3° Le *quadritellurite*, $(\text{TeO}_2)_4 \cdot \text{CaO}$, encore plus fusible que le précédent.

CARBONATE DE CHAUX. $\text{CO}_2 \cdot \text{CaO}$.

CO ₂	22,00	44,00
CaO	28,00	56,00
	50,00	100,00

COULEUR, DENSITÉ, DURETÉ. — Le carbonate de chaux pur est parfaitement blanc ; mais il suffit de quelques traces de matières étrangères, telles que des substances organiques ou des oxydes métalliques, pour le colorer. Sa densité est très variable : elle est de 2,72 pour le spath d'Islande, et de 2,94 pour l'aragonite ; elle peut même atteindre des chiffres plus élevés pour les variétés impures. Il en est de même de la dureté, qui paraît dépendre du mode de formation du carbonate de chaux : ainsi le marbre raie la pierre à chaux, qui raie elle-même la craie.

SOLUBILITÉ DANS L'EAU. — Le carbonate de chaux n'est pas entièrement insoluble dans l'eau pure, qui peut en dissoudre, à 0°, deux à trois cent-millièmes et à 100°, dix à onze cent-millièmes. La proportion de sel dissous varie suivant les conditions dans lesquelles on opère ; elle est plus élevée quand, au lieu de faire agir directement l'eau sur du carbonate finement pulvérisé, on fait bouillir une dissolution de carbonate de chaux dans l'eau chargée d'acide carbonique, jusqu'à ce que ce gaz ait entièrement disparu ; elle est alors de 0^{gr},036 par litre. La présence des sels ammoniacaux favorise beaucoup cette dissolution.

L'eau saturée d'acide carbonique à 0° dissout 0,00070 de son poids de carbonate de chaux, et 0,00088 à 10°, c'est-à-dire une proportion beaucoup plus élevée que l'eau pure. Quelques chimistes admettent qu'au lieu d'être simplement dissous, ce sel est en réalité à l'état de bicarbonate de chaux ; le fait que l'eau chargée de carbonate de chaux retient l'acide carbonique bien plus facilement que l'eau pure donne une grande force à cette opinion.

La facilité avec laquelle le carbonate de chaux se dissout dans l'eau chargée d'acide carbonique et le peu de stabilité de cette dissolution, à la température et sous la pression ordinaires, expliquent un grand nombre de phénomènes naturels :

1° Quand une eau naturelle, tenant en dissolution de l'acide carbonique, passe sur des calcaires, elle dissout du carbonate de chaux ; en filtrant à travers les fentes des roches, elle arrive jusqu'au jour, où elle s'évapore et laisse déposer les matières dissoutes. C'est ainsi que se forment les *stalactites* à la voûte et les *stalagmites* sur le sol de certaines grottes naturelles.

2° Plusieurs sources minérales, riches en acide carbonique, abandonnent à l'air une partie de ce gaz et déposent des masses à structure fibreuse ou des grains isolés de carbonate de chaux, ou *pisolites*. Elles peuvent quelquefois

incruster les objets qu'on y plonge, en les recouvrant complètement d'un dépôt calcaire; on donne aux objets ainsi transformés le nom de *pétrifications*. Telles sont les sources de Saint-Allyre, près de Clermont-Ferrand, et de San-Filippo en Toscane.

3° La même origine peut être attribuée aux tufs calcaires, connus sous le nom de *travertins*, qui constituent de grands dépôts en Italie et dont la formation se continue de nos jours.

4° La dissolution du carbonate de chaux à la faveur de l'acide carbonique modifie constamment la composition et les propriétés physiques des terrains agricoles; par elle l'eau devient potable ou impropre aux usages domestiques et industriels.

Les dépôts calcaires, qui obstruent souvent les dépôts de conduite des eaux, et les incrustations des chaudières à vapeur, sont produits par des eaux chargées d'acide carbonique.

Les conditions dans lesquelles s'opère le départ de l'acide carbonique, pour donner naissance à ces phénomènes, sont loin d'être constantes. Le dégagement du gaz n'a lieu, à froid, que jusqu'à une certaine limite, variable avec la température; au-dessous de cette limite, l'exposition de l'eau à l'air est susceptible d'accroître les proportions relatives d'acide carbonique et de carbonate de chaux. Ainsi on connaît certaines sources qui, malgré les doses notables de calcaire qu'elles renferment, ne donnent lieu à aucune incrustation; telles sont celles qui, à la température ordinaire, tiennent en dissolution 0,81 de ce sel par litre (Bineau, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. II).

D'après les recherches de M. Schlœsing (*Compt. rend. de l'Ac. des sc.*, t. LXXV, p. 70) la quantité de carbonate de chaux dissous par l'eau pure, mise en présence d'une atmosphère chargée d'acide carbonique, est donnée par la loi suivante :

Les valeurs de la tension de l'acide carbonique comprises entre 1/2 millièmè et l'unité et celles du bicarbonate correspondant forment deux progressions géométriques de raisons différentes; la raison de la première excède la raison de la seconde.

Ainsi, à la température de 15 à 16°, un litre d'eau pure dissout :

Tension de l'acide carbonique.	Carbonate neutre correspondant au bicarbonate.
0,000504	61,2
0,01387	214,8
0,1422	518,6
0,5533	867,5
0,9841	1078,8

DÉCOMPOSITION PAR LA CHALEUR. — Le carbonate de chaux, chauffé au rouge sombre, se décompose complètement; c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation de la chaux. Mais il n'en est plus de même si le carbonate de chaux est porté au rouge dans un espace clos où l'acide carbonique est forcé de s'accumuler.

Hall a montré que, si l'on calcine de la craie dans un canon de fusil herméti-

quement fermé, cette substance entre en fusion et se transforme, après un refroidissement lent, en un corps grenu, ressemblant à du marbre. Cette expérience est du plus haut intérêt pour les géologues, car elle permet d'expliquer la présence du carbonate de chaux cristallisé dans les terrains d'origine ignée. On a cherché à l'appliquer à la fabrication artificielle du marbre, en fondant en vase clos de la craie pure ou mêlée à des oxydes métalliques colorants; mais cette entreprise n'a pas donné de résultats satisfaisants.

On peut se rendre compte de la marche de la décomposition du carbonate de chaux, suivant la température, en mettant le vase clos en communication avec un manomètre. On observe ainsi qu'à 350°, la décomposition est nulle; qu'à 440°, l'altération commence à se produire; qu'à 860°, la tension atteint 85 millimètres et qu'à 1040°, cette tension s'élève à 520 millimètres. Le carbonate de chaux, chauffé dans un espace restreint, ne se décompose donc que partiellement; pour une température déterminée, le dégagement d'acide carbonique s'arrête quand la tension du gaz est arrivée à une valeur constante, pourvu toutefois que le carbonate soit en quantité suffisante pour qu'il en reste un grand excès quand cette tension limite est atteinte. Si on laisse la température s'abaisser, la chaux reprend une partie de l'acide carbonique dans une proportion telle que la tension du gaz restant soit celle qui correspond aux nouvelles conditions de température.

La vapeur d'eau facilite beaucoup le dédoublement du carbonate de chaux; elle le rend possible au rouge sombre, température à laquelle cette substance sèche ne se décompose pas. On tire parti de cette propriété dans la fabrication de la chaux.

Différents gaz, tels que l'hydrogène, l'oxyde de carbone, exercent aussi de l'influence sur la décomposition du carbonate de chaux.

D'après Struve (*Zeitschr. anal. Chim.*, 1872, 22), la calcination prolongée au rouge sombre du carbonate de chaux donne un peu de bioxyde de calcium; à une température plus élevée, ce bioxyde se détruit.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — Le carbonate de chaux est décomposé très rapidement par tous les acides; la vivacité de l'effervescence que produisent les acides azotique et chlorhydrique étendus permet même jusqu'à un certain point de le distinguer des autres carbonates.

Le sulfate d'ammoniaque décompose au rouge le carbonate de chaux pour former du sulfate de chaux, tandis que le sel ammoniacal disparaît complètement.

Ce sel a une faible réaction alcaline; il ne brunit pas à la vérité le papier de curcuma, mais il ramène au bleu le papier de tournesol rougi et bien lavé (*Skey, Chem. News*, 25, 147).

USAGES. — Le carbonate de chaux a de nombreux usages. On en fait des matériaux de construction; on s'en sert dans l'industrie, sous le nom de *castine*, pour le traitement des minerais de fer, de plomb, de cuivre; sous le nom de *Pierre à chaux*, pour la fabrication de chaux de diverses natures, destinées à la confection des mortiers ou au chaulage des terres. Dans l'agriculture, on emploie directement aussi des calcaires plus ou moins argileux, ou *marnes*, pour

l'amendement des terres. Le carbonate de chaux pur est utilisé dans les laboratoires, principalement pour précipiter les bases faibles, telles que le peroxyde de fer et l'alumine, ou pour rendre attaquables par les acides des silicates qui résistent à leur action directe.

ÉTAT NATUREL.—Il est peu de corps qui se présentent dans la nature avec autant d'abondance et sous des aspects aussi divers que le carbonate de chaux. Toutefois ses nombreuses variétés peuvent, d'après leur texture, se classer en cinq grandes divisions :

1° Le *carbonate de chaux cristallisé*.—Le carbonate de chaux cristallise de la manière la plus nette dans deux systèmes différents ; c'est le premier exemple de dimorphisme qui ait été constaté. Il constitue ainsi deux espèces minérales bien différentes : le *spath calcaire* ou *calcite* et l'*aragonite*.

2° Le *carbonate de chaux fibreux*.—Cette variété comprend les stalactites et stalagmites, l'albâtre antique, les incrustations calcaires de certaines sources.

3° Le *carbonate de chaux saccharoïde*, dont le type est le marbre statuaire.

4° Le *carbonate de chaux compact*, qui forme des couches puissantes dans presque tous les étages géologiques, à l'état de marbre, de calcaire oolithique, de travertin, etc.

5° Le *carbonate de chaux terreux*, variété à laquelle appartiennent la craie, le calcaire grossier, la marne, etc., qui constituent également des dépôts considérables à différents niveaux.

Le calcaire est aussi très répandu dans les règnes animal et végétal. Il compose presque entièrement le corail, le test des mollusques, les coquilles des œufs d'oiseaux, la carapace des crustacés ; les os de l'homme et des animaux en contiennent près de 10 pour 100. Il existe dans tous les végétaux et il se montre quelquefois en concrétions remplissant un tissu spécial, notamment dans les feuilles du murier, du houblon, etc. Dans ces diverses circonstances le carbonate de chaux est assez fréquemment cristallisé, quelquefois même il y a association des deux formes cristallines. Ainsi certaines coquilles offrent une couche extérieure de spath calcaire et une couche intérieure nacrée d'aragonite ; il en est de même des œufs vivants d'autruche et des œufs fossiles de casoar, d'après M. Descloizeaux.

Nous allons passer en revue les principales variétés de calcaire.

Spath calcaire.—Le spath calcaire cristallisé affecte des formes cristallines extrêmement variées, dont M. de Bournon a décrit plus de huit cents. Il est caractérisé par un clivage triple, également facile dans tous les sens, qui conduit à un rhomboèdre dont l'angle est de $105^{\circ} 5'$.

Le spath d'Islande, complètement hyalin, constitue la variété la plus pure ; on s'en sert pour la fabrication des appareils de polarisation ; mais le plus ordinairement le spath calcaire est translucide et d'un blanc laiteux. Sa densité est de 2,72 ; il possède la double réfraction à un haut degré et prend par le frottement l'électricité résineuse. La chaux peut quelquefois être remplacée par des substances isomorphes, comme le montrent les analyses suivantes :

	a	b	c	d	e	f	g
Acide carbonique.....	43,70	43,56	43,52	44,41	43,92	43,81	43,05
Chaux.....	53,15	55,98	55,30	51,38	53,79	50,75	50,26
Magnésie.....	»	»	0,13	4,21	0,18	0,85	»
Protoxyde de fer.....	} 0,15	} 0,36	} »	} »	} 2,19	} 0,52	} 5,11
Protoxyde de manganèse. {							
Oxyde de zinc.....	»	»	»	»	4,07	0,65	
Silice.....	»	»	»	»	»	»	0,18
Eau.....	»	0,40	1,07	»	»	»	»
	100,00	100,00	100,02	100,00	100,58	100,00	99,67

a. Spath d'Islande, analysé par Stromeyer; *b.* d'Andreasberg, par Stromeyer; *c.* de Brilon (Westphalie), par Schnabel; *d.* du Mexique, par Beudant; *e.* de Münden (Hesse), par Ahrend; *f.* des mines de calamine d'Olkucz (Pologne), par Gibbs; *g.* des mines de zinc de la Vieille-Montagne, par Monheim.

La chaux carbonatée se présente assez fréquemment en masses *lamelleuses* ou *lamellaires*, dans lesquelles les clivages ne sont pas continus et qui sont le résultat d'une cristallisation confuse, mais assez distincte pour qu'on puisse en extraire des solides de clivage. Ces masses sont pures et presque toujours d'un blanc laiteux ou légèrement colorées en jaune, rougeâtre ou verdâtre. Dans quelques cas la chaux carbonatée contient des oxydes de fer et de manganèse, et quelquefois de zinc, auxquels on doit attribuer cette coloration; tels sont le spath feuilleté ou *schieferspath*, de Schwartzemberg (Saxe), analysé par Stromeyer (*a*); la chaux carbonatée lamelleuse de Moutiers, analysée par Berthier (*b*); la *spartaïte* de Sparta (New-Jersey), par Jenzsch (*c*):

	a	b	c
Acide carbonique.....	41,66	42,76	40,77
Chaux.....	53,00	35,58	48,75
Magnésie.....	»	5,51	0,92
Protoxyde de fer.....	»	10,74	0,38
Protoxyde de manganèse.....	2,70	4,01	6,83
Oxyde de zinc.....	»	»	0,38
Argile.....	»	1,40	0,32 HO
	99,36	100,00	98,35

La chaux carbonatée cristallisée tapisse des géodes dans des terrains calcaires, remplit des filons dans les mêmes terrains, ou constitue la gangue d'un grand nombre de minerais métalliques.

La *madréporite* est un carbonate de chaux à cassure lamelleuse courbe, d'un gris très foncé et quelquefois d'un noir analogue à celui de la houille, contenant jusqu'à 8 pour 100 de carbone dans certains échantillons. Elle doit son nom à sa structure bacillaire qui la fait ressembler à des madrépores pétrifiés. On la trouve surtout à Salzbourg, Kongsberg, Andreasberg.

L'*argentine* est une variété silicifère, assez analogue au talc par son éclat argentin et soyeux, qui accompagne la galène dans le Massachussets, ou le minerai de fer dans le New-Hampshire.

On a trouvé dans des mines de plomb, en Écosse, une variété de chaux car-

bonatée lamelleuse, remarquable par la quantité de plomb qu'elle contient et à laquelle on a donné le nom de *plumbo-calcite*:

	a	b
Carbonate de chaux.....	97,61	92,20
Carbonate de plomb.....	2,34	7,80
Perte au feu.....	0,05	»
	- 100,00	100,00

a. Plumbo-calcite de Leadhills, analysé par M. Delesse; *b.* de Wanlockhead, par Johnson.

Le *néotype* est un calcaire bacillaire, clivable en rhomboédres, qui accompagne la withérite du Cumberland; il renferme, d'après Plattner, une petite quantité de carbonate de baryte et de manganèse.

Le *strontianocalcite*, qui accompagne le soufre et la célestine de Girgenti (Sicile), est un carbonate de chaux et de strontiane en-masses cristallines.

Aragonite. — L'aragonite, qui a exactement la même composition chimique que le spath calcaire, cristallise en prismes droits rhomboïdaux de 116°16', appartenant au quatrième système cristallin. Elle contient souvent du carbonate de strontiane, et l'on a longtemps attribué à ce dernier corps la différence de cristallisation entre l'aragonite et le spath d'Islande; mais c'est une opinion qui a été abandonnée dès qu'on a reconnu que la strontiane n'est pas un élément nécessaire du minéral.

L'aragonite se présente en cristaux ou en masses fibreuses, dont la couleur est blanc laiteux, blanc jaunâtre ou grisâtre, plus rarement bleu clair. Sa dureté est un peu supérieure à celle du spath calcaire; il en est de même de sa densité, qui atteint 2,94.

Outre la strontiane, ce minéral peut contenir des oxydes métalliques, qui lui donnent sa coloration.

	a	b	c	d	e	f
Carbonate de chaux.....	95,68	95,30	99,13	98,62	89,43	95,94
Carbonate de strontiane.....	4,02	4,10	0,72	0,99	6,68	»
Carbonate de plomb.....	»	»	»	»	»	3,89
Carbonate de cuivre.....	»	»	»	»	1,21	»
Oxyde de fer.....	»	»	»	0,11	0,82	»
Eau.....	0,30	0,60	0,15	0,17	1,36	0,14
	100,00	100,00	100,00	99,89	99,50	99,97

a. Aragonite prismatique de Molina (Aragon), analysée par Stromeyer; *b.* bacillaire de Bastennes, près Dax, par Stromeyer; *c.* bacillaire de Leogang (Salzbourg), par Stromeyer; *d.* de Herrngrund, en Hongrie, par Nendtwich; *e.* d'un vert clair, ou *nošsotite*, de Gerfalco (Toscane), par de Lucca; *f.* cristallisée, fibreuse, de Tarnovitz (*tarnowitzite*), par Böttger.

Quelquefois l'aragonite renferme un peu de phosphate et de fluorure :

	g	h
Carbonate de chaux.....	97,00	96,47
Carbonate de strontiane.....	0,32	0,30
Fluorure de calcium.....	0,69	0,99
Protoxyde de fer.....	} 0,59	0,43
Phosphate de chaux.....		0,06
Phosphate d'alumine.....		0,10
Oxyde d'étain.....		0,06
Eau.....	1,40	1,59
	100,00	100,00

g. Aragonite en concrétions fibreuses, *sprudelstein*, déposée par les sources minérales de Carlsbad, analysée par Berzelius; *h.* croûtes minces d'aragonite à l'extérieur des chaudières d'évaporation en étain de Carlsbad, par Berzélius.

L'aragonite fibreuse est tantôt en fibres grossières, tantôt en fibres déliées. Dans le premier cas, elle constitue des masses bacillaires droites ou rayonnées, à cassure vitreuse. Quand les fibres sont déliées, elle forme quelquefois des aiguilles isolées très brillantes, qu'on désigne sous le nom d'*aragonite aciculaire*. Dans quelques localités et notamment dans les mines de fer d'Artzberg (Styrie), on trouve des échantillons d'aragonite fibreuse en rameaux contournés, imitant assez exactement les branches rameuses de certains coraux, que l'on connaît dans les collections sous le nom de *flos ferri* ou *aragonite coralloïde*; cette variété ne contient pas de strontiane, mais son association à l'aragonite n'en est pas moins certaine.

L'aragonite ne forme jamais de grandes masses comme le calcaire. On la trouve principalement dans les argiles ferrugineuses qui accompagnent le gypse, dans les roches basaltiques ou trappéennes, dans un petit nombre de filons métallifères. Quand elle est cristallisée, on la distingue assez bien du carbonate de chaux ordinaire; mais la distinction est plus difficile quand la texture est fibreuse ou coralloïde. Le microscope peut, dans ce cas, servir quelquefois à la faire reconnaître; mais son caractère principal est d'éclater quand on la chauffe brusquement à une température un peu élevée et de se transformer en une multitude de petits cristaux qui présentent la forme du spath d'Islande.

Les deux variétés de calcaire cristallisé peuvent se former ensemble dans beaucoup de circonstances, ce qui explique leur association si fréquente dans la nature. Ainsi, d'après G. Rose, une dissolution étendue de carbonate de soude, en réagissant lentement sur une dissolution de chlorure de calcium, donne à froid de l'aragonite, tandis que des liqueurs plus concentrées produisent de l'aragonite et du spath calcaire. À 100° les mêmes liqueurs concentrées fournissent de l'aragonite seule; mais si on opère en vase clos, on peut obtenir aussi du calcaire rhomboédrique. Enfin, quand on fait évaporer des gouttes de liqueur plus ou moins concentrées, le calcaire se sépare sous les trois formes, amorphe, prismatique et rhomboédrique.

Carbonate de chaux fibreux. — La texture fibreuse de cette variété dépend de la cristallisation. Quand les fibres sont un peu grossières, on y aperçoit en effet des clivages qui se croisent au sommet de chaque fibre, de sorte qu'on peut les regarder comme des prismes accolés les uns aux autres suivant les faces

verticales. Dans le plus grand nombre de circonstances, les fibres sont déliées, et la matière présente alors un aspect soyeux, nacré; elle est d'un blanc laiteux ou légèrement colorée en jaune.

Les *stalactites* et *stalagmites* appartiennent à cette variété. Quand elles présentent des zones diversement colorées de jaune et de rouge et qu'elles forment des couches suffisamment étendues, on les exploite sous le nom d'*albâtre calcaire* ou *albâtre antique*, pour en fabriquer des objets d'ornement. Les plus beaux albâtres sont ceux que les anciens exploitaient en Égypte et ceux que l'Algérie fournit depuis un certain nombre d'années (*onyx*).

Les incrustations calcaires de certaines sources minérales (Saint-Allyre, San-Filippo, Carlsbad) et les dépôts des tuyaux de conduite d'eaux ont aussi la texture fibreuse.

Le *corail* est un carbonate de chaux fibreux produit par la sécrétion des animaux désignés sous le nom de *coraux*, et généralement coloré en rouge par des matières organiques. On le trouve dans la Méditerranée près des côtes, et dans quelques parties de l'Océan; on en fait des bijoux, des colliers, etc. Voici quelle est sa composition, d'après Silliman :

Carbonate de chaux	94,807
Acides phosphorique et fluorhydrique . . .	0,745
Matières organiques	4,448
	<hr/>
	100,000

Carbonate de chaux saccharoïde. — Le calcaire saccharoïde, qui fournit les marbres statuaire, est un calcaire métamorphique en couches intercalées dans des gneiss, des micaschistes ou des porphyres, et dont la structure cristalline s'est développée au contact des roches ignées qui l'avoisinent. Il est formé de petits cristaux blancs et brillants comme ceux du sucre; il est rarement coloré et présente quelquefois le passage à la texture lamelleuse comme dans le marbre de Paros. Il a la même composition et la même dureté que les deux variétés précédentes.

Les marbres antiques les plus remarquables par leur beauté étaient tirés de l'île de Paros et du Pentélique, près d'Athènes; celui du mont Hymette avait une teinte un peu grisâtre. Les carrières de Carrare fournissent depuis près de 2000 ans des marbres blancs à grain très fin et très homogène; on les exploite aussi dans les Pyrénées.

Nous citerons parmi les marbres statuaire colorés: le *bleu turquin*, ou *bardiglio*, légèrement coloré par des traces de bitume, exploité à Serravezza, en Toscane; le *bleu fleuri*, à fond bleu clair parsemé de veines noires, qui se trouve également à Serravezza et dans la vallée de Campan (Hautes-Pyrénées); le *jaune antique* de Sienne, qui doit sa couleur jaune, tantôt unie, tantôt traversée de veines violettes, à de l'hydrate de peroxyde de fer; le *vert de Gènes*, ou *vert de mer*, composé d'un fond de serpentine verte sur lequel courent des veines de calcaire blanc; le *cipolin*, résultant de l'association d'un calcaire saccharoïde blanc et de schiste talqueux disposés par bandes ondulées, qui se trouve dans la Haute-Égypte, en Corse et dans les Pyrénées.

Carbonate de chaux compact. — Les *marbres compacts*, qui ne présentent aucun indice de cristallisation, sont beaucoup plus nombreux que les précédents; ils sont toujours colorés par du bitume, du charbon ou de l'oxyde de fer. On les trouve en beaucoup de points; en France notamment, on les exploite dans près de quarante départements. Leur gisement général est dans les terrains de transition; cependant, dans les Alpes et dans les Pyrénées, les formations jurassique et crétacée en fournissent également de très beaux, mais avec des caractères pour ainsi dire exceptionnels.

La nomenclature des marbres est tout à fait arbitraire; elle est basée tantôt sur la localité d'origine, tantôt sur des particularités de la texture ou la distribution des couleurs. Voici quels sont les marbres les plus connus: le *noir antique*, dont la couleur est uniformément noire; le *petit granite*, noirâtre avec des parties plus claires, dues à des encrines spathiques; le *Sainte-Anne*, à veines blanches sur fond noir ou gris foncé; le *petit antique*, qui offre un mélange de taches noires et blanches réparties uniformément; tous quatre sont abondants dans le terrain de transition des environs de Mons; le *portor*, à fond noir traversé par des veines d'un jaune doré, exploité dans les environs de Gênes; le *griotte*, dont le fond rouge brun est parsemé de taches rouge clair ou quelquefois de taches blanches appartenant à des *goniatites*; le *sarrancolin*, dans les Pyrénées, d'un rouge foncé mêlé de gris et de jaune, avec des parties transparentes; l'*incarnat*, ou *marbre du Languedoc*, d'un rouge assez clair, mêlé de parties plus claires dues à des polypiers; le *ruiniforme*, ou *marbre de Florence*, calcaire compact argileux avec dessins anguleux d'un brun jaunâtre sur fond gris, qui simulent l'aspect de ruines.

Les *lumachelles* sont des calcaires compacts qui contiennent de nombreuses coquilles à test intact. Elles présentent quelquefois des reflets agréables analogues à ceux de la nacre et sont alors très estimées. On les exploite comme marbres, notamment en Carinthie.

Le *calcaire sublamellaire* n'est cristallin que par parties. Il doit cette texture particulière à une prodigieuse abondance d'*encrines*, transformées en chaux carbonatée lamelleuse.

Le *calcaire oolithique* est composé de petits grains arrondis, accolés les uns aux autres à la manière des œufs de poissons, ou légèrement espacés et réunis par du calcaire compact qui forme la masse de la roche. Dans la cassure on reconnaît que les oolithes sont tantôt compacts ou fibreux du centre à la circonférence, tantôt formés de couches concentriques. Le calcaire oolithique constitue des masses puissantes, principalement dans les terrains jurassiques; il fournit de très beaux matériaux de construction.

Les *pisolites*, beaucoup plus gros que les oolithes, atteignent quelquefois les dimensions d'une noisette. Ils se forment encore de nos jours, dans certaines sources (Tivoli, Carlsbad, Bade, Vichy, etc.) chargées d'acide carbonique, par l'accumulation de couches successives de chaux carbonatée autour de grains de sable qui servent de centre de cristallisation. Le *calcaire pisolitique*, constitué par la réunion de ces globules, se montre comme le calcaire oolithique, mais moins fréquemment, dans les terrains jurassiques.

Le *calcaire tuberculaire* ou *ostéocolle* est également formé par des globules.

mais qui, au lieu d'être sphériques, sont tuberculeux, cylindriques et plus ou moins allongés. Le corps étranger qui a servi de noyau à ces globules paraît être une tige végétale. On trouve principalement ce calcaire dans les terrains oolithiques et tertiaires.

Quand les tubercules sont rudimentaires, incomplets, de forme irrégulière, et se pénètrent entre eux, ils donnent une variété connue sous le nom de *calcaire brocatelle*, qui constitue quelquefois des dépôts très puissants, en Italie et en Espagne.

Le *calcaire compact* proprement dit est en dépôts considérables dans les terrains carbonifère et jurassique; tantôt il est assez pur, tantôt il contient des proportions notables d'argile, de silice, d'oxyde de fer, etc. Le plus homogène est le *calcaire lithographique*, dont la cassure est conchoïdale, et qu'on exploite surtout en Bavière et près de Châteauroux (Indre). Quand le calcaire compact renferme du bitume, on lui donne le nom d'*anthraconite*.

Le *travertin* est un calcaire compact dû à des eaux chargées de chaux carbonatée et d'acide carbonique, et dont la formation se continue de nos jours. Il contient de nombreuses cavités vermiculaires produites par le dégagement de bulles gazeuses; il est souvent accompagné de silice et de matières bitumineuses. C'est une excellente pierre de construction qui appartient à la formation tertiaire.

Le *calcaire hydraulique*, qui sert à la fabrication de la chaux hydraulique et qui se montre à différents niveaux géologiques, notamment dans le lias, est un calcaire argileux dur contenant de 10 à 30 pour 100 d'argile.

Carbonate de chaux terreux. — La *craie* est le type du calcaire terreux à peu près pur; elle est blanche, friable, et s'écrase en tachant les doigts. D'après Ehrenberg, elle est formée, comme la plupart des calcaires terreux, par des débris d'infusoires mêlés à une masse amorphe. Les dépôts de craie sont très abondants; ils constituent la plus grande partie des terrains crétacés. On les exploite pour les constructions, auxquelles ils ne fournissent d'ailleurs que d'assez mauvais matériaux, pour la fabrication de la chaux grasse, pour la préparation du blanc d'Espagne, etc.

Le *calcaire grossier*, qui appartient aux terrains tertiaires, est exploité pour les constructions de Paris. Il a quelquefois la texture compacte. Ce qui le caractérise, c'est qu'il est criblé de cavités produites par de petites coquilles marines qui ont disparu.

L'*agaric minéral* ou *moelle de pierre*, et la *farine fossile*, sont composés exclusivement de carbonate de chaux blanc, doux au toucher, très tendre et très friable. La première substance forme des dépôts dans des fentes de roches calcaires et se trouve en Suisse, où on l'emploie pour blanchir les maisons; la seconde recouvre, dans les environs de Paris, les surfaces des bancs de calcaire grossier. D'après H. Rose, ce minéral serait un mélange de craie amorphe et d'aragonite en baguettes allongées.

La *marne* est un calcaire terreux, intimement mélangé d'au moins 40 à 50 pour 100 d'argile, qui a la propriété de tomber en poussière à l'air, ce qui la rend précieuse en agriculture pour l'amendement des terres.

CARBONATE DE CHAUX HYDRATÉ

Quand on fait passer un courant d'acide carbonique dans de l'eau de chaux refroidie à 0° ou à + 2°, le précipité qui se forme, d'abord léger et floconneux, se change bientôt en une poudre lourde et cristalline qui a pour formule $\text{CO}^2. \text{CaO}. 6\text{HO}$. Cette combinaison est remarquable par la facilité avec laquelle la chaleur la décompose : à 30°, elle se change rapidement en une pâte demi-fluide, qui n'est plus qu'un mélange de carbonate de chaux et d'eau ; à 20°, une décomposition semblable se manifeste, mais moins rapidement ; à une température plus basse, le sel s'effleurit peu à peu et finit par perdre son eau de cristallisation. On peut encore préparer cet hydrate par double décomposition, à la température de 0°.

Il se produit un autre carbonate de chaux hydraté, de la formule $\text{CO}^2. \text{CaO}. 5\text{HO}$, cristallisé en rhomboédres très aigus, quand on expose à l'air, à une température de 7 à 8°, une dissolution de chaux dans l'eau sucrée (Pelonze, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. LX, p. 429). Le prince de Salm-Horstmar a trouvé cet hydrate dans un tuyau de puits, et Rammelsberg l'a constaté à l'état de dépôt sur des conferves dans un étang (*Deutsch. ch. Ges. Ber.*, 1871, 569).

CARBONATE DE CHAUX BIBASIQUE. $\text{CO}^2. 2\text{CaO}$.

M. Raoult (*Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, séance du 17 janvier 1881) place dans un petit ballon de verre des fragments de chaux vive d'un centimètre cube environ, puis il chauffe ce ballon jusqu'au point de ramollissement du verre. A ce moment, il éteint le feu et, sans perdre de temps, dirige dans le ballon un courant rapide d'acide carbonique pur et sec. Dans ces conditions, la chaux absorbe le gaz avec une énergie extraordinaire, car en peu d'instant elle devient incandescente ; avec 100 grammes de chaux, l'incandescence peut durer un quart d'heure. On est ainsi en présence d'une véritable combustion de la chaux.

Si, dans cette expérience, on opère sur 56 grammes de chaux pure, obtenue à une température peu supérieure à 900°, on trouve, après que l'incandescence a disparu, une augmentation de poids variant de 22 à 23 grammes. Ce résultat a été obtenu constamment, en faisant varier la durée de l'action, le degré de chaleur, la masse et l'état de la chaux. Il faut en conclure que la combustion vive de la chaux dans l'acide carbonique sec, à la pression atmosphérique, donne naissance à un carbonate bibasique, $\text{CO}^2. 2\text{CaO}$.

Ce dernier corps peut absorber de nouvelles quantités d'acide carbonique, mais avec lenteur. C'est au rouge naissant, vers 550°, que l'action se fait le moins difficilement. Il faut alors douze heures pour obtenir un composé renfermant trois équivalents d'acide carbonique pour quatre de chaux. Le carbonate de chaux neutre ne peut donc pas être produit par synthèse directe.

La chaux qui a une fois subi l'action d'une température supérieure à 1100°

n'agit sur l'acide carbonique sec qu'avec une lenteur beaucoup plus grande. La différence d'action n'est pas due à une perméabilité moins grande de la chaux fortement calcinée, car elle se manifeste au même degré lorsque cette substance a été réduite en poudre très fine. La chaux pure qui a été portée au rouge blanc diffère donc, par ses propriétés chimiques, de celle qui n'a été exposée qu'au rouge sombre ; elle se comporte comme si ses molécules étaient condensées et, en quelque sorte, polymérisées.

Le carbonate de chaux bibasique, chauffé à 200 degrés dans la vapeur d'eau, ne s'hydrate pas. Mélangé avec un peu d'eau, il forme une pâte qui durcit en peu d'instants, plus rapidement que le plâtre, peut-être même à l'abri de l'air, même sous l'eau comme les ciments hydrauliques. C'est un véritable ciment, un ciment blanc, que l'industrie songera peut-être à utiliser.

CARBONATE DE CHAUX ET DE SOUDE. $\text{CO}^2. \text{CaO}. \text{CO}^2. \text{NaO}. 5\text{HO}$.

PROPRIÉTÉS. — Le carbonate de chaux et de soude, ou *gay-lussite*, a été trouvé par M. Boussingault, avec le carbonate de soude, près de Mérida, dans l'Amérique du Sud. Il est en cristaux d'apparence irrégulière, dont la forme est un prisme rhomboïdal oblique, qui s'altèrent lentement à l'air. Tant qu'il renferme son eau de cristallisation, il est indécomposable par l'eau ; mais quand il a été légèrement calciné, il se dédouble, sous l'action de l'eau, en carbonate de soude soluble et carbonate de chaux insoluble.

PRÉPARATION. — On reproduit ce sel artificiellement en laissant digérer pendant longtemps du carbonate de chaux récemment précipité avec une solution concentrée de carbonate de soude, ou bien en mélangeant deux solutions concentrées de chlorure de calcium et de carbonate de soude, dans la proportion de un volume de la première pour dix volumes de la seconde ; on obtient ainsi à la longue de la *gay-lussite* cristallisée, mélangée de carbonate de chaux moins dense, qu'on sépare aisément par lavage (Fritzsche). On peut préparer ce sel double anhydre en fondant un mélange à équivalents égaux des deux sels qui le composent (Berthier).

CARBONATE DE CHAUX ET DE BARYTE. $(\text{CO}^2)^2. \text{BaO}. \text{CaO}$.

Le carbonate double de chaux et de baryte est une substance naturelle, que l'on ne trouve que dans un petit nombre de localités (Alston-Moor, dans le Cumberland ; Fallowfield, dans le Northumberland), associée à la barytine ou à la withérite. Ce minéral est dimorphe et cristallise en prisme rhomboïdal droit voisin de 120° , ou en prisme rhomboïdal oblique de $106^\circ 54'$; dans le premier cas, il porte le nom d'*alstonite* ; dans le second, de *barytocalcite*.

CHLORO-CARBONATE DE CHAUX. $\text{ClCa}. (\text{CO}^2. \text{CaO})^2. 6\text{HO}$.

On obtient ce sel double quand on traite par une petite quantité d'eau du

chlorure de calcium cristallisé brut, ou qu'on abandonne à l'air une solution concentrée de chlorure de calcium additionnée d'ammoniaque. Il forme des cristaux que l'eau décompose à la longue.

RHODIZONATE DE CHAUX.

Le rhodizonate de chaux est d'un rouge de sang, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

CROCONATE DE CHAUX. C^5O^4 . CaO.

Le croconate de chaux cristallise en prismes aplatis, insolubles dans l'eau.

MELLITATE DE CHAUX. C^4O^3 . CaO. 2HO.

Ce sel se précipite sous la forme de flocons blancs très volumineux, qui, desséchés, forment des masses légères, composées d'aiguilles d'un aspect soyeux.

PHOSPHATE DE CHAUX BASIQUE. PhO^5 . $(CaO)^3$.

PhO ⁵	72,00	46,15
3 CaO	84,00	53,85
	156,00	100,00

ÉTAT NATUREL. — Le phosphate de chaux basique est une des substances les plus répandues dans la nature. Il forme partie intégrante des os des animaux; il existe dans les cendres de presque toutes les plantes; enfin, depuis qu'on le recherche avec attention, on le trouve dans toutes les formations minérales, soit intimement disséminé dans la masse, soit en rognons ou en couches continues.

Dans la nature minérale, il se présente sous deux aspects, à l'état amorphe ou à l'état cristallisé.

Le phosphate de chaux amorphe, ou *phosphorite*, est le plus commun. Il est rarement pur; presque toujours il est mélangé avec diverses substances étrangères, parmi lesquelles les plus fréquentes sont la silice, l'argile, le carbonate de chaux.

Le phosphate de chaux cristallisé, ou *apatite*, est une combinaison de phosphate tricalcique, de fluorure et de chlorure de calcium, dont la formule peut s'écrire: $3[PhO^5.(CaO)^3] \left\{ \begin{array}{l} Fl \\ Cl \end{array} \right\} Ca$, et dans laquelle les proportions relatives de chlore et de fluor varient.

La *wagnérite*, dont il sera question plus loin, est un minéral analogue dans lequel le magnésium remplace le calcium et qui a une formule plus simple.

En raison de la grande importance qu'a acquise le phosphate de chaux pour la préparation des engrais, nous décrirons avec détails dans un article spécial les divers gisements de cette précieuse substance.

PROPRIÉTÉS. — Le phosphate de chaux basique préparé dans les laboratoires est blanc, d'un aspect gélatineux. Il est à peu près insoluble dans l'eau, car ce liquide n'en dissout que 3/100 000 lorsqu'il a été calciné, et 8/100 000 quand il est récemment précipité (Vœlcker). La présence de certains sels, tels que les sels ammoniacaux, le chlorure de sodium, l'azotate de soude, l'iodure et le bromure de potassium, etc., augmente cette solubilité.

Presque tous les acides dissolvent le phosphate de chaux. L'acide carbonique lui-même en dissout des proportions appréciables; propriété importante au point de vue de l'assimilation des phosphates par les plantes.

PRÉPARATION. — On prépare le phosphate basique de chaux en précipitant le chlorure de calcium par le phosphate de soude $\text{PhO}^5.(\text{NaO})^3$, ou bien en ajoutant de l'ammoniaque dans la dissolution d'un phosphate alcalin et versant dans le mélange du chlorure de calcium. En faisant évaporer la solution acétique de phosphate de chaux, on obtient le sel cristallisé.

Reproduction artificielle de l'apatite. — L'apatite a été reproduite artificiellement par plusieurs réactions.

M. Daubrée l'a obtenue par l'action du pentachlorure de phosphore sur la chaux; ainsi que l'ont remarqué Deville et Caron, il se forme en outre, dans cette réaction, d'autres cristaux ayant la composition de la wagnérite calcaire, $\text{PhO}^5.(\text{CaO})^3. \text{ClCa}$, substance qui n'existe pas dans la nature.

On prépare encore l'apatite en faisant réagir du phosphate alcalin sur du chlorure de calcium (Manross et Briegleb), ou du phosphate de chaux sur du chlorure de sodium (Forchhammer).

Plus récemment, l'apatite a été préparée dans le laboratoire à l'aide d'un procédé basé sur la solubilité des phosphates dans les chlorures de métaux dont les oxydes servent de base aux sels sur lesquels on opère, ou dans les chlorures analogues. Ainsi, en prenant du phosphate de chaux des os, en le mélangeant avec du chlorhydrate d'ammoniaque pour transformer en chlorure de calcium le carbonate de chaux dont il est toujours accompagné, et en ajoutant un excès de chlorure et de fluorure de calcium, on obtient, par la fusion au rouge vif, une liqueur qui semble homogène et dans laquelle l'apatite cristallise par le refroidissement de la matière. On doit toujours opérer avec des creusets en charbon de cornue, parce que les phosphates attaquent très fortement les creusets en terre argileuse.

PHOSPHATE NEUTRE DE CHAUX. $\text{PhO}^5.(\text{CaO})^2.\text{HO}$.

On obtient le phosphate neutre de chaux, ou *phosphate bicalcique*, en versant goutte à goutte une dissolution de phosphate de soude ordinaire $\text{PhO}^5.(\text{NaO})^3.\text{HO}$

dans une dissolution de chlorure de calcium. Il renferme quatre équivalents d'eau. Ce sel est blanc, cristallin, insoluble dans l'eau ; il se dissout facilement dans les acides et même dans l'eau contenant de l'acide carbonique.

Quand on fait digérer du carbonate de chaux avec une solution d'acide phosphorique ou de phosphate acide de chaux, il se forme lentement du phosphate bicalcique cristallisé $\text{PhO}^5 \cdot (\text{CaO})^2 \cdot \text{HO} \cdot 4\text{HO}$. Si on opère à 100° , le phosphate est anhydre (Debray, *Comptes rendus de l'Acad. des sc.*, t. LII, p. 447).

ÉTAT NATUREL. — Le phosphate neutre de chaux existe en dissolution dans plusieurs eaux minérales. Il se rencontre fréquemment dans les concrétions et dépôts urinaires et se présente alors en cristaux microscopiques groupés en rosettes.



PROPRIÉTÉS. — Le phosphate acide de chaux est un sel très soluble dans l'eau, qui cristallise en lames nacréées déliquescentes. Quand il a éprouvé la fusion ignée, il présente la propriété curieuse de devenir insoluble dans l'eau par suite de sa transformation en métaphosphate, $\text{PhO}^5 \cdot \text{CaO}$.

PRÉPARATION. — On le prépare ordinairement en traitant le phosphate de chaux des os par l'acide sulfurique étendu ; il se produit du sulfate de chaux, qui se précipite, et la liqueur filtrée, concentrée jusqu'à consistance sirupeuse, abandonne des cristaux de phosphate acide de chaux.

Quand on remplace l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, le sel obtenu retient toujours du chlorure de calcium. D'après Erlenmeyer (*N. Jahresh. f. Pharm.*, 1857, t. VII, p. 225), la solution, soumise à l'évaporation, donne des croûtes cristallines qui renferment $(\text{PhO}^5 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{HO})^2 \cdot \text{CaCl} + 14\text{HO}$. Par l'évaporation au bain-marie, il se sépare d'abord du phosphate $\text{PhO}^5 \cdot (\text{CaO})^2 \cdot \text{HO}$, puis le chlorophosphate ci-dessus, et enfin des écailles nacréées brillantes, renfermant également du chlorure de calcium et qui ont pour composition $\text{PhO}^5 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{HO} \cdot \text{ClCa} + 2\text{HO}$. Si la température à laquelle ce sel se dépose est de 6° environ, il contient huit équivalents d'eau et cristallise en aiguilles.

En faisant agir à froid l'acide phosphorique sur le phosphate de chaux basique et abandonnant la solution à l'évaporation spontanée, on obtient du phosphate acide $\text{PhO}^5 \cdot \text{CaO} \cdot (\text{HO})^2 + \text{HO}$, cristallisé en tables rhomboïdales.

USAGES. — Le phosphate acide de chaux sert à la préparation du phosphore ; il suffit de le calciner avec du charbon pour mettre ce métalloïde en liberté. On le prépare dans l'industrie des engrais par l'action des acides sur les phosphates fossiles.

ÉTAT NATUREL. — Ce sel se trouve dans les humeurs de l'économie qui ont une réaction acide.

Phosphate complexe. — Si l'on ajoute de l'alcool à une dissolution de phosphate neutre de chaux dans l'acide phosphorique, il se forme un précipité blanc, à réaction acide, que l'eau décompose en phosphate acide et phosphate

neutre et qui peut être considéré comme une combinaison de ces deux sels $\text{PhO}^5 \cdot (\text{CaO})^2 \cdot \text{HO} + 2[\text{PhO}^5 \cdot \text{CaO} \cdot (\text{HO})^2]$.

Il existe également un phosphate de chaux qui résulte de la combinaison du phosphate neutre avec le phosphate basique $\text{PhO}^5 \cdot (\text{CaO})^3 \cdot \text{HO} + 2[\text{PhO}^5 \cdot (\text{CaO})^2] + 2\text{HO}$.

PHOSPHITE DE CHAUX. $\text{PhO}^3 \cdot (\text{CaO})^2 \cdot 3\text{HO}$.

Le *phosphite de chaux*, qui se prépare par double décomposition, est peu soluble dans l'eau et y cristallise soit par l'évaporation spontanée, soit sous l'action de la chaleur ; dans ce dernier cas, il se sépare en lamelles nacrées.

HYPOPHOSPHITE DE CHAUX. $\text{PhO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{HO}$.

PROPRIÉTÉS. — L'*hypophosphite de chaux* cristallise en prismes rectangulaires, brillants et flexibles, inaltérables à l'air, insolubles dans l'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, il décrépite fortement et se décompose en dégageant de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

PRÉPARATION. — On l'obtient en faisant bouillir un lait de chaux avec du phosphore et remplaçant de temps à autre l'eau qui s'évapore, jusqu'à ce que tout le phosphore ait disparu ; après refroidissement, on précipite l'excès de chaux par un courant d'acide carbonique, puis on fait cristalliser par évaporation. On peut également se procurer ce sel par la décomposition du phosphure de chaux.

USAGES. — L'hypophosphite de chaux a été préconisé contre la phthisie pulmonaire.

ARSÉNIATES DE CHAUX.

PROPRIÉTÉS. — L'acide arsénique forme avec la chaux trois combinaisons. L'*arséniate neutre*, $\text{AsO}^5 \cdot (\text{CaO})^2 \cdot 6\text{HO}$, qui se prépare comme le sel barytique correspondant, est presque insoluble dans l'eau et soluble dans les acides. L'*arséniate acide*, $\text{AsO}^5 \cdot \text{CaO}$, est soluble et cristallisable. L'*arséniate basique*, $\text{AsO}^5 \cdot (\text{CaO})^3$, est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides ; on l'obtient en précipitant le sel neutre par l'ammoniaque.

ÉTAT NATUREL. — Les combinaisons naturelles de la chaux et de l'acide arsénique ne sont pas toujours aussi nettement définies. On les trouve aux affleurements de filons renfermant des minerais de cuivre, de cobalt, de nickel, etc., où elles ont été produites par l'altération d'arséniures ou de sulfures métalliques complexes ; elles renferment fréquemment alors plusieurs bases et sont mélangées en outre de substances étrangères.

Dans quelques localités, au Hartz, en Saxe, en Piémont, se présentent des

arséniates de chaux à proportions définies, en masses cristallines ou fibreuses, provenant également d'altérations. Tels sont la *pharmacolite*, la *picroparmacolite* et l'*haidingérite*.

La pharmacolite a pour formule $\text{AsO}^5 \cdot (\text{CaO})^2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; elle est le plus ordinairement en houppes soyeuses, quelquefois légèrement rosées par de l'arséniat de cobalt; sa forme primitive est un prisme rhomboïdal droit de l'angle de $117^\circ 24'$.

La picroparmacolite contient un peu moins d'acide arsénique que la précédente et quelquefois un peu de magnésie. Elle ne se trouve qu'en globules fibreux rayonnés ou même en masses terreuses.

L'haidingérite, qui cristallise en petits octaèdres tronqués dérivant d'un prisme rhomboïdal droit, renferme moins d'eau que la pharmacolite. Sa formule paraît être $\text{AsO}^5 \cdot (\text{CaO})^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

	a	b	c	d	e
Acide arsénique	50,54	51,58	45,68	46,97	} 85,68
Chaux	25,00	23,59	27,28	24,64	
Magnésie	»	»	»	3,22	»
Oxydes de cobalt et de fer	»	1,43	»	1,00	»
Eau	24,46	23,40	23,86	23,98	14,32
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>96,82</u>	<u>99,81</u>	<u>100,00</u>

a. Pharmacolite de Witticken (Souabe), analysée par Klapproth; *b.* de même provenance, par le même; *c.* picroparmacolite d'Andreasberg (Saxe), par John; *d.* de Riechelsdorff, par Stromeyer.

ARSÉNIATES DE CHAUX ET D'AMMONIAQUE.

On connaît deux *arséniates doubles de chaux et d'ammoniaque*. L'un, qui a pour formule $(\text{AsO}^5)^2 \cdot (\text{CaO})^2 \cdot \text{AzH}^3 \cdot \text{HO} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, se produit par le mélange de solutions chaudes de sous-arséniat d'ammoniaque et de nitrate de chaux, et cristallise en tables rhomboédriques superposées, très peu solubles (Wach).

L'autre, $\text{AsO}^5 \cdot (\text{CaO})^2 \cdot \text{AzH}^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se sépare en un précipité volumineux qui prend peu à peu l'aspect d'une masse cristalline composée de prismes rhomboïdaux, quand on ajoute de l'ammoniaque à une solution azotique d'arséniat de chaux (Baumann).

Le premier de ces arséniates doubles a été proposé par Berzélius pour effectuer la séparation de l'acide arsénique et de l'acide arsénieux. Cet acide reste, en effet, entièrement dissous, et tout l'acide arsénique est entraîné dans le précipité.

ARSÉNITE DE CHAUX. $\text{AsO}^3 \cdot (\text{CaO})^2$.

L'*arsénite de chaux* est un précipité blanc, insoluble dans l'eau, surtout en présence d'un excès de chaux; soluble dans les acides et dans les sels ammoniacaux, tels que l'azotate, le chlorhydrate, le sulfate. En présence des acides, il est décomposé par le carbonate et le phosphate d'ammoniaque (Giesecke).

BORATES DE CHAUX.

ÉTAT NATUREL. — La *hayesine* est un borate de chaux qui a été trouvé par Hayes dans les environs d'Iquique (république de l'Équateur). Elle forme, dans les argiles tertiaires, des rognons appelés dans le pays *teza* et constitués par des fibres soyeuses blanches, tantôt irrégulièrement feutrées, tantôt radiées. D'après les analyses qui ont été publiées, la composition de la substance pure paraît devoir se rapporter à la formule $(\text{BoO}^3)^2. \text{CaO}. (\text{HO})^6$.

On connaît encore deux autres borates de chaux :

1° La *béchilite*, qui forme des incrustations dans les lagoni de la Toscane et paraît être le produit de la double décomposition du borax et de la chaux carbonatée; M. Dana lui attribue la formule $(\text{BoO}^3)^2. \text{CaO}. (\text{HO})^4$;

2° La *pricéite*, qui se trouve en Californie, avec de l'aragonite radiée, et dont la formule est, d'après M. Silliman, $(\text{BoO}^3)^4. (\text{CaO})^3. (\text{HO})^6$.

USAGES. — On exploite la hayesine au Pérou pour en retirer l'acide borique. A l'état impur, cette substance présente, d'après M. Salvétat, la composition suivante :

Eau.....	41,25
Acide borique.....	12,11
Chaux.....	16,32
Matières terreuses.....	8,00
Acide sulfurique.....	10,66
Soude correspondante.....	8,95
Chlore.....	2,71
Sodium correspondant.....	1,50
	101,50

La hayesine peut être immédiatement applicable aux besoins de l'industrie comme fondant. On a essayé de faire, à la manufacture de Sèvres, des glaçures au borate de chaux pour vernir les terres cuites, tout simplement en substituant ce sel au borax.

PRÉPARATION. — On prépare le borate de chaux sous la forme d'une masse amorphe, soit en mélangeant deux solutions de borate de soude neutre et de chlorure de calcium, soit en versant de l'eau de chaux dans une dissolution de borax (Berzélius).

On peut obtenir des borates artificiels cristallisés en introduisant du borate amorphe ou les éléments du sel que l'on désire préparer dans un mélange à équivalents égaux de chlorures alcalins, et fondant à la température du rouge sombre. On fait l'opération dans un creuset de platine; les cristaux formés se réunissent au bord du creuset, on les détache et on les traite par l'eau bouillante, qui les sépare du chlorure.

Quand on attaque le spath d'Islande, le marbre ou la craie, par une dissolution saturée et bouillante d'acide borique, on obtient un borate de chaux hydraté, qui renferme $(\text{BoO}^3)^3. \text{CaO}. (\text{HO})^4$, que l'on peut écrire $[(\text{BoO}^3)^2. \text{CaO}. \text{HO}]$

[$\text{BoO}^3 \cdot (\text{HO})^3$], en le regardant comme une combinaison d'acide borique cristallisé avec un borate de chaux analogue au borax. Ce sel perd son eau à 200° et fond en un verre limpide vers 450° environ.

Si on l'introduit dans le mélange de chlorures alcalins, en modérant beaucoup le feu, on voit se former des cristaux de borate neutre de chaux, $\text{BoO}^3 \cdot \text{CaO}$, qui se produit encore quand on traite par les chlorures alcalins du borate précipité, provenant de l'action du borax sur l'azotate de chaux, ou bien quand, dans les deux opérations qui précèdent, on ajoute au mélange fondu une petite quantité de chlorure de calcium pur. Les cristaux sont des prismes quadrilatères, aplatis de manière à présenter souvent la forme de lames, et qui, en s'accolant les uns aux autres, constituent des groupes cannelés; ils sont incolores, transparents, facilement solubles vers 50° dans les acides nitrique et chlorhydrique étendus de leur volume d'eau, insolubles dans l'acide acétique concentré et bouillant et très facilement fusibles.

Si le chlorure de calcium ajouté est en grand excès, on obtient un sel renfermant plus de chaux, $(\text{BoO}^3)^2 \cdot (\text{CaO})^3$. On prépare encore ce sel en ajoutant simplement un peu d'acide borique au mélange fondu de 2 parties de chlorure de potassium, 2 parties de chlorure de sodium et 1 partie de chlorure de calcium. Les cristaux prismatiques allongés, striés parallèlement aux arêtes latérales, sont solubles dans les acides autres que l'acide acétique.

En ajoutant au borate de chaux précipité ou à celui qui provient de l'action de l'acide borique sur le spath d'Islande le tiers environ de son poids d'acide borique fondu, on obtient, par la cristallisation dans les chlorures, du *sesquiborate de chaux*, $(\text{BoO}^3)^2 \cdot (\text{CaO})^2$, en aiguilles longues, soyeuses, légères. Ce sel peut encore se former directement par la fusion de l'acide borique en excès avec de la chaux.

Enfin, lorsque, au lieu d'une petite quantité d'acide borique, on en met un grand excès, la cristallisation s'opère avec une grande lenteur et on obtient des cristaux aplatis, solubles, même à froid, dans l'acide nitrique, formés de *biborate de chaux* (Ditte, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. LXXVII, p. 783).

BORATE DE CHAUX ET DE SOUDE.

L'*ullexite* ou *boronatrocalcite* est un borate hydraté de chaux et de soude, dans lequel l'oxygène correspondant à la chaux est à peu près le double de celui qui correspond à la soude, et qui a pour formule $(\text{BoO}^3)^2 \cdot (\text{CaO}, \text{NaO}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; on peut la considérer comme une hayesine sodifère. Elle se trouve, avec ce minéral, en nodules de diverses grosseurs, à cassure fibro-soyeuse, notamment dans les environs d'Iquique. Voici, d'après M. Lecanu, quelle est la composition de ces nodules à l'état impur :

Eau.....	34,60
Matières terreuses.....	10,70
Chlorure de sodium.....	9,87
Sulfate de soude.....	5,04
Borate de soude.....	13,44
Borate de chaux.....	26,35
	100,00

SILICATES DE CHAUX.

ÉTAT NATUREL. — La silice forme avec la chaux trois combinaisons naturelles :

1° La *wollastonite*, $(\text{SiO}^2)^2. (\text{CaO})^3$, qui se trouve soit en cristaux, soit en masses lamellaires, bacillaires ou grenues, dans le calcaire saccharoïde en couches dans le gneiss ou autres schistes anciens ;

2° La *dysclasite* ou *okenite*, $(\text{SiO}^2)^4. (\text{CaO})^2. (\text{HO})^6$, que l'on rencontre en cristaux aciculaires dans des amygdaloïdes à l'île de Disco, aux îles Féroë, en Islande ;

3° L'*edelforsite*, $\text{SiO}^2. \text{CaO}$, qui constitue des masses fibreuses, à éclat soyeux, associées à la dolomie et à l'épidote, près d'Arendal et dans quelques autres localités.

PRÉPARATION. — On obtient un silicate de chaux par voie humide en versant du chlorure de calcium dans un excès de potasse caustique mêlée avec du silicate de potasse ; le précipité est blanc, insoluble et entraîne toute la silice de la liqueur (Pelouze).

Par voie sèche, on peut reproduire la wollastonite en fondant de la chaux et de la silice en proportions convenables. D'après MM. Daubrée et Sorby, quand on soumet un verre à base de soude et de chaux à l'action de l'eau, à une température d'au moins 145° et sous une forte pression, il se forme une matière blanche fibreuse qui paraît être de la wollastonite. Ce minéral se forme quelquefois artificiellement dans les scories des hauts-fourneaux.

Le silicate de chaux, que l'on produit en calcinant les calcaires à chaux hydraulique, a une composition qui se rapproche de la formule $\text{SiO}^2. (\text{CaO})^3$ et le silicate hydraté qui détermine la prise du mortier a pour formule $\text{SiO}^2. (\text{CaO})^3. (\text{HO})^6$ (Rivot).

PROPRIÉTÉS. — Les divers silicates de chaux sont insolubles dans l'eau ; ils sont décomposés par l'eau chargée d'acide carbonique, qui produit du carbonate de chaux et sépare la silice ; l'eau elle-même les attaque, mais beaucoup plus lentement, en dissolvant une partie de la chaux. Les acides un peu forts les décomposent complètement.

Les silicates de chaux, préparés par voie humide, tiennent toujours une certaine proportion d'eau de combinaison. Ceux qui sont obtenus par voie sèche s'hydratent généralement au contact de l'eau, avec d'autant plus de rapidité qu'ils ont été formés à une température plus basse. Cette eau de combinaison est chassée entièrement par la température rouge.

SILICATE DE CHAUX ET DE POTASSE.

L'*apophyllite* est un silicate de chaux et de potasse $(\text{SiO}^2. \text{CaO})^8. (\text{SiO}^2)^2. \text{KO}. (\text{HO})^{16}$, qui cristallise en octaèdres carrés ou se présente en masses lamelleuses. On la trouve surtout dans des trapps, dans des basaltes, ou dans des filons métalliques, en Suède, en Islande, au Hartz, etc.

On l'a observée, parfaitement cristallisée, dans les fentes d'un tronc d'arbre fossile à Husavik (Islande), et sur un bois silicifié aux sources Oxahver, près

de la même localité. M. Daubrée a signalé la formation contemporaine de petits cristaux d'apophyllite en pyramides basées sur la couche de béton que les Romains avaient étendue près des sources thermales de Plombières (*Ann. des mines*, 5^e série, t. XIII, p. 227).

SILICATE DE CHAUX ET DE SOUDE.

La *pectolite* est un silicate double de chaux et de soude $[(\text{SiO}^3)^2. (\text{CaO})^3]^4. (\text{SiO}^3. \text{NaO})^3. (\text{HO})^3$, dans lequel une partie de la soude est quelquefois remplacée par de la potasse. Elle accompagne la mésotype dans des tufs basaltiques et des amygdaloïdes, au Monte-Baldo, près de Vérone; à Talisker, île de Skye; on la trouve aussi dans les mélaphyres du Monzoni (Tyrol).

BOROSILICATES DE CHAUX.

Les acides silicique et borique se combinent avec la chaux pour former trois minéraux : la *datholite*, la *botryolite* et la *danburite*.

La datholite cristallise en prismes rhomboédriques hyalins ou d'un blanc laiteux; sa densité est de 2,8 à 3 et sa dureté de 5,5; elle tapisse des cavités ou forme de petites veines dans différentes roches, et se trouve notamment dans le fer oxydulé d'Arendal (Norvège), dans la diorite d'Andreasberg (Saxe), dans les mines de cuivre du Lac Supérieur (Canada). La botryolite se présente en petites masses réniformes ou globulaires, à texture fibreuse, qui ont à peu près la même dureté et la même densité que la datholite, et que l'on n'a observées jusqu'ici qu'à la mine d'Oestre-Kjenlie, près d'Arendal.

Analyses : *a.* de la datholite d'Arendal ; *b.* de la botryolite, par Rammelsberg :

	<i>a</i>	<i>b</i>
Silice.....	37,46	36,23
Acide borique.....	21,44	18,83
Chaux.....	35,40	34,74
Eau.....	5,70	9,43
Oxyde de fer et alumine.....	»	0,77
	100,00	100,00

Ces analyses conduisent aux formules suivantes :

Pour la datholite : $\text{SiO}^3. \text{BoO}^3. (\text{CaO})^2. \text{HO}$;

Pour la botryolite : $\text{SiO}^3. \text{BoO}^3. (\text{CaO})^2. (\text{HO})^2$.

La danburite est un borosilicate anhydre dont la composition, encore mal établie, paraît se rapporter à la formule $\text{SiO}^3. \text{BoO}^3. \text{CaO}$. On la trouve dans une dolomie à Danbury (Connecticut).

On peut encore signaler la *howlite*, dont la formule serait $\text{SiO}^3. (\text{BoO}^3)^5 (\text{CaO})^4. (\text{HO})^5$, et qui forme des nodules engagés dans l'anhydrite ou le gypse, avec l'ulexite, à Brookville, près Windsor (Nouvelle-Écosse). M. Descloizeaux regarde ce minéral comme un mélange d'un bisilicate et d'un borate hydraté de chaux avec excès d'acide borique, ou d'un borosilicate et d'un borate.

MAGNÉSIUM

Mg = 12

HISTORIQUE. — La magnésie, longtemps confondue avec la chaux, en a été distinguée par Bergman et Margraff. Plusieurs chimistes, Davy, Berzelius, Oerstedt, en tentèrent vainement la réduction; c'est en suivant un procédé semblable à celui de Woehler pour la préparation de l'aluminium, du glucy-nium et de l'yttria, que Bussy réussit à extraire le magnésium du chlorure de magnésium (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXVI, p. 437).

PROPRIÉTÉS. — *Propriétés physiques.* — Le magnésium est voisin du zinc par ses propriétés physiques et par le caractère chimique de ses combinaisons. C'est un métal blanc d'argent, malléable, ductile, se laissant limer et polir. Sa densité est de 1,75. Il fond à la chaleur rouge et se volatilise à la même température que le zinc. Sa dureté est comparable à celle du spath calcaire; sa chaleur spécifique est de 0.2499, et sa conductibilité électrique à 17° est représentée par 25,47, celle de l'argent étant de 100 à 0°. Il peut cristalliser en octaèdres.

Propriétés chimiques. — Le magnésium est complètement inaltérable dans l'air ou l'oxygène sec, mais il s'oxyde lentement sous l'influence de l'air humide. Il prend feu quand on le chauffe un peu au-dessous de son point de fusion, et brûle rapidement avec beaucoup d'éclat en se transformant en magnésie. Il brûle aussi dans un courant de chlore, dans la vapeur de soufre, et même dans la vapeur d'eau quand il est échauffé. Il se combine directement avec le phosphore, l'arsenic et l'azote. Il décompose l'oxyde de carbone et l'acide carbonique au rouge et brûle dans ce dernier gaz en mettant du carbone en liberté; il brûle également quand on le chauffe au rouge dans un courant d'acide sulfureux.

Le magnésium décompose lentement l'eau pure. Les acides étendus le dissolvent rapidement avec dégagement d'hydrogène; il s'enflamme au contact de l'acide chlorhydrique; l'acide sulfurique concentré l'attaque lentement en produisant du sulfate de magnésie et de l'acide sulfureux; l'acide azotique donne lieu à un dégagement de bioxyde d'azote. Les alcalis en dissolution n'ont aucune action sur lui à froid. L'eau oxygénée le dissout aisément en formant un hydrate de magnésie. Il précipite de leurs solutions le fer, le manganèse, le cuivre, le cobalt et le nickel, en dégageant de l'hydrogène; avec les solutions de strontium, d'aluminium, d'urane et d'autres métaux, il se sépare des hydrates.

ÉTAT NATUREL. — Le magnésium accompagne très souvent le calcium ; le fer météorique d'Atacama en contient 0,23 pour 100 (Domeyko). Mais, de même que ce métal, il ne se trouve à la surface du globe qu'à l'état de combinaison. Ses principaux minéraux sont : la *dolomie*, carbonate double de chaux et de magnésie ; la *magnésite*, ou silicate de magnésie ; la *boracite*, ou borate de magnésie ; divers silicates simples ou complexes, tels que le *péridot*, le *talc*, la *serpentine*, le *pyroxène*, l'*amphibole*, etc.

PRÉPARATION. — *Préparation du magnésium dans les laboratoires.* — Le procédé de Bussy consiste à chauffer dans un creuset de platine, dont le couvercle est maintenu par un fil de fer, un mélange de potassium et de chlorure de magnésium anhydre. La réaction est vive ; il se forme du chlorure de potassium et le magnésium est mis en liberté ; on reprend la masse par l'eau froide et l'on isole ainsi les globules de métal.

On peut aussi soumettre à l'électrolyse le chlorure de magnésium fondu dans un creuset de porcelaine (Bunsen, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XXXVI, p. 107). La partie supérieure de ce creuset est séparée en deux compartiments par une cloison de porcelaine ; le couvercle est percé de deux trous dans lesquels on assujettit les pôles, qui sont des charbons préparés comme ceux qu'on emploie pour les éléments de Bunsen. Le pôle négatif est dentelé de manière à retenir les globules de magnésium qui tendent à remonter à la surface de la matière en fusion. On sépare le creuset en deux compartiments, afin d'éviter l'action du chlore, qui se dégage au pôle positif, sur le métal réduit au pôle négatif. Avec un petit nombre d'éléments de Bunsen, on peut obtenir en peu de temps plusieurs grammes de magnésium.

La préparation du chlorure de magnésium anhydre étant assez difficile, on peut substituer à ce sel le chlorure double obtenu en mélangeant des solutions de trois équivalents de chlorure de potassium et quatre équivalents de chlorure de magnésium hydraté, ajoutant une certaine quantité de sel ammoniac, évaporant et fondant le résidu. Il n'est pas nécessaire d'entailler le charbon, comme dans le procédé précédent ; en effet le magnésium, étant plus dense que le mélange fondu, tombe au fond et est ainsi garanti du contact de l'air (Matthiessen, *loc. cit.*).

Préparation industrielle. — Deville et Caron ont indiqué un procédé analogue à celui de Bussy et qui permet d'obtenir le métal industriellement (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LXVII, p. 340). On mélange rapidement :

Chlorure de magnésium anhydre. . . .	600 grammes.
Fluorure de calcium purifié.	480 —
Sodium bien essuyé, en fragments. . .	230 —

et on introduit ce mélange dans un creuset de terre, placé au milieu de charbons incandescents et préalablement chauffé au rouge, qu'on recouvre aussitôt d'un couvercle solidement maintenu. La réaction s'opère en quelques minutes, et le magnésium s'isole en globules microscopiques disséminés dans

une masse fluide. Après avoir remué le mélange avec une tige de fer pour le rendre homogène, on retire le creuset du feu, on le laisse refroidir, puis on y verse un peu de fluorure de calcium sec et pulvérisé pour accélérer le refroidissement et on agite de nouveau le mélange fluide, qui ne tarde pas à devenir pâteux. Les globules métalliques se réunissent presque tous en un gros culot à la partie supérieure; on casse le creuset et, au moyen de quelques coups de marteau, on sépare facilement ce culot et quelques globules restant dans la scorie. On obtient ainsi environ 92 grammes de magnésium, soit environ les trois quarts du rendement théorique; en refondant la scorie on peut encore en séparer une certaine quantité de métal que l'on refond de nouveau, pour l'agglomérer, en présence d'un mélange à équivalents égaux de chlorure de sodium et de chlorure de potassium (fondant de Woehler).

Le mélange précédent peut être remplacé par le suivant :

Chlorure de magnésium anhydre....	600 grammes.
Mélange de sel marin et de chlorure de potassium à équivalents égaux.	100 —
Fluorure de calcium purifié.....	100 —
Sodium.....	100 —

On opère comme ci-dessus; mais il est inutile d'ajouter du fluorure de calcium pendant le refroidissement.

Le métal ainsi préparé contient du charbon, du silicium et de l'azoture de magnésium; on le purifie par la distillation. Pour cela on prend un tube de charbon de cornue, de 40^c,5, de diamètre intérieur, que l'on introduit dans un tube de terre réfractaire verni intérieurement, de même longueur; on remplit l'intervalle annulaire avec du sable fin et on le bouche aux deux extrémités par un lut argileux. Au centre du tube interne on place une nacelle en charbon contenant le métal impur et à côté un diaphragme en même matière, puis on ferme ce tube par deux bouchons, également en charbon, traversés par deux tubes de verre. On dispose ce système, avec une assez forte inclinaison, dans un fourneau à réverbère, de manière que le diaphragme se trouve dans la partie plus élevée et que les deux extrémités sortent de chaque côté d'au moins 15 centimètres. On fait passer un courant d'hydrogène pur et sec, qui entre par la partie supérieure, et on chauffe au rouge presque blanc. Le diaphragme s'oppose à la déperdition de la chaleur par le mouvement du gaz, et le magnésium distille bientôt, comme le montre l'éclat que prend la flamme de l'hydrogène à l'extrémité du tube de sortie.

Pour éviter la présence de l'azoture de magnésium dans le métal, on peut employer le chlorure double de magnésium et de potassium ou de sodium, tout à fait exempt de chlorure d'ammonium. On a proposé d'utiliser pour cette préparation la *carnallite*, ou chlorure double de potassium et de magnésium naturel.

Enfin on obtient encore du magnésium en faisant agir de la limaille de fer sur le sulfure de magnésium (Petit-Jean, *Dingler's Polytechn. Journ.*, t. CXLVIII, p. 371).

USAGES. — La lumière très brillante que fournit la combustion du magnésium dans l'air a reçu certaines applications spéciales.

Cette lumière est très intense : un fil de magnésium de 0^{mm},297 de diamètre, en état de combustion, possède un pouvoir éclairant égal à 74 bougies stéariques de dix au kilogramme (Bunsen). De toutes les lumières artificielles, c'est celle qui présente le plus grand nombre de rayons chimiques et qui par conséquent se rapproche le plus de celle du soleil. Le nombre des rayons chimiques de la lumière solaire n'est en effet que 36 fois plus considérable, bien que son pouvoir éclairant soit incomparablement plus grand.

Aussi la lumière du magnésium se prête très bien aux expériences de photographie. L'astronome Piazzi Smith l'a employée avec succès, en Égypte, pour l'éclairage de l'intérieur de la grande pyramide, dont il a photographié les particularités les plus importantes.

On a imaginé différentes dispositions de lampes pour rendre cette lumière constante et uniforme. Quant on veut brûler un fil de magnésium, on peut l'enrouler sur des bobines et le dérouler par un mouvement d'horlogerie entre deux cylindres, comme les bandes du télégraphe de Morse. Si on brûle le métal sous forme de poudre, on place celle-ci dans un réservoir muni au fond d'un petit orifice; pour pouvoir employer un orifice d'un diamètre suffisant et pour faciliter l'écoulement constant de la poudre, on la mêle à une certaine quantité de sable fin qui la divise; en sortant de l'orifice du réservoir, le mélange tombe librement à travers un tube métallique, que traverse en même temps un courant de gaz ordinaire; à la sortie du tube, les deux courants s'enflamment et brûlent avec une flamme plus ou moins brillante, suivant la proportion de sable.

On transforme le magnésium fondu en fils propres à l'éclairage, en le comprimant, à l'aide d'une presse hydraulique, dans un moule en acier chauffé, muni à sa partie inférieure d'un trou.

MAGNÉSIE.

Mg.....	12,00	60,00
O.....	8,00	40,00
	<hr/>	<hr/>
	20,00	100,00

Le magnésium ne se combine qu'en une seule proportion avec l'oxygène pour former un oxyde qui a pour formule MgO et que l'on nomme *magnésie*.

PROPRIÉTÉS. — La magnésie est pulvérulente, blanche, insipide, inodore, fixe, et d'une densité de 2, 3; 1 p. se dissout dans 5142 p. d'eau à la température ordinaire et dans 36 000 p. d'eau bouillante; elle est donc, comme la chaux, moins soluble à chaud qu'à froid.

Elle est à peu près infusible. On n'a pu la fondre qu'à l'aide de la chaleur produite à la fois par une forte lentille et par un courant électrique puissant (Despretz). Elle se volatilise sensiblement à une température élevée.

La magnésie sature bien les acides. Elle possède une réaction faiblement alcaline;

elle bleuit le papier rouge de tournesol mouillé et verdit le sirop de violettes. Quand on la met en présence de l'eau, elle s'hydrate lentement avec une très légère élévation de température; exposée à l'air, elle absorbe à la fois l'humidité et l'acide carbonique. Son hydrate est représenté par la formule $MgO. HO$.

Tous les sels de magnésie, excepté le citrate, ont une saveur amère.

M. Ditte a fait voir que les propriétés physiques de la magnésie, de même que pour d'autres oxydes, varient avec la température à laquelle elle a été calcinée. Cette base est d'autant plus difficile à dissoudre dans les acides étendus qu'elle a été chauffée davantage, et ses propriétés hydrauliques se manifestent aussi d'autant mieux que sa calcination a été plus forte, au moins jusqu'à la température du rouge blanc, à laquelle elle semble perdre la faculté de se combiner rapidement avec l'eau. Cette variation des propriétés physiques paraît même se poursuivre dans les combinaisons de la magnésie avec l'eau.

ÉTAT NATUREL. — La magnésie anhydre existe dans la nature, associée à du protoxyde de fer (8 à 9 pour 100); ce minéral, désigné sous le nom de *périclase*, est d'un vert obscur, transparent, cristallisé en octaèdres réguliers et d'une dureté presque égale à celle du feldspath; on le trouve dans la dolomie de la Somma.

La magnésie hydratée se rencontre en masses lamelleuses blanches et nacrées formant de petits filons dans la serpentine de Hoboken (État de New-Jersey) et de l'île d'Unst (Iles Shetland); les minéralogistes lui donnent le nom de *brucite*, *talc hydraté*, ou *guhr magnésien*. On observe aussi à Hoboken une autre variété de magnésie hydratée, qui a reçu le nom de *némolite* ou de *magnésie amiantoïde*, et qui se présente en aiguilles blanches et nacrées. Elle contient de l'oxyde de fer et de la silice et donne à l'analyse :

Magnésie.....	51,721
Eau.....	29,666
Silice.....	12,568
Peroxyde de fer.....	5,874
	<hr/>
	99,829

PRÉPARATION. — On obtient la magnésie hydratée en ajoutant à un sel de magnésie dissous dans l'eau de la potasse ou de la soude en excès. La précipitation n'est pas complète, mais elle l'est d'autant plus que l'excès d'alcali est plus considérable. Par l'ammoniaque, la précipitation est très incomplète; si l'on attend vingt-quatre heures, la proportion de magnésie obtenue est beaucoup plus forte, et il peut n'en rester que 1/10 dans la dissolution. En présence d'un excès de sel ammoniacal, la précipitation est nulle.

En calcinant la magnésie hydratée, on prépare la magnésie anhydre que l'on peut encore se procurer en décomposant par la chaleur l'azotate ou le carbonate de magnésie, on même le chlorure de magnésium hydraté; mais avec ce dernier sel, il faut calciner à plusieurs reprises le résidu additionné d'eau pour que la décomposition soit complète. Le plus souvent on se sert du carbonate de magnésie et on prolonge l'opération jusqu'à ce que le produit ne fasse plus effervescence avec les acides.

On reproduit artificiellement la brucite en décomposant le borate de magnésie par la chaux dans un four à porcelaine. Cette méthode, qui est une sorte de *précipitation par voie sèche*, permet de préparer à l'état cristallisé les protoxydes de nickel, de cobalt, de manganèse, etc. (Ebelmen). On peut aussi reproduire les cristaux de périclase par l'action de l'acide chlorhydrique sur la magnésie, à une température élevée, ou de la vapeur d'eau sur le chlorure de magnésium (H. Deville).

Si l'on prend de la magnésie produite par la calcination du chlorure de magnésium hydraté *impur* du commerce et qu'on la laisse pendant longtemps sous l'eau, on obtient une masse dense et tenace comme le marbre, mais plus dure et plus diaphane et qui présente la composition suivante :

Magnésie	57,1
Eau	27,7
Acide carbonique.....	8,3
Alumine et peroxyde de fer.....	1,3
Sable.....	6,0
	100,4

En l'absence de l'air, il y a également durcissement, mais il ne se forme plus que l'hydrate $MgO.HO$, qui, de même que la brucite, n'absorbe plus l'acide carbonique, ce qui le distingue de l'hydrate préparé par précipitation (H. Deville; *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.*, t. LXI, p. 975).

HYDRATE SOLUBLE. — Quand on fait agir le bioxyde d'hydrogène sur le magnésium, on obtient un liquide alcalin, renfermant de la magnésie hydratée, et qui, par l'évaporation à sec, abandonne une masse blanche, soluble dans l'eau et très alcaline (Weltzein, *Bull. de la Soc. chim.* (2), t. V, p. 263).

USAGES. — La magnésie est fréquemment employée en médecine, surtout contre les aigreurs d'estomac. Délayée dans l'eau, à la dose de 8 à 10 grammes, elle agit comme purgatif. On s'en sert aussi comme contre-poison dans les cas d'empoisonnement par les acides et même par l'acide arsénieux. Pour ces usages la magnésie doit être exempte de chaux.

La magnésie peut être employée en crayons pour l'éclairage oxyhydrique; elle devient une source puissante de lumière quand elle est portée à une température élevée.

CHLORURE DE MAGNÉSIUM. ClMg.

Cl.....	35,50	74,74
Mg.....	12,00	25,26
	47,50	100,00

PROPRIÉTÉS. — Le chlorure de magnésium est un sel déliquescent très soluble dans l'eau, d'une saveur amère et piquante, qui cristallise en prismes hexagonaux

réguliers avec 1 équivalent d'eau. Il est si peu stable en présence de la chaleur qu'il ne supporte même pas l'évaporation à sec de sa dissolution et qu'il se décompose en donnant naissance à un dégagement d'acide chlorhydrique et à un dépôt de magnésie et de chlorure; toutefois, pour que cette décomposition soit complète, il faut chauffer à plusieurs reprises le résidu avec de l'eau.

On a expliqué les corrosions intérieures des chaudières à vapeur par l'action de l'acide chlorhydrique qui provient de la décomposition partielle du chlorure de magnésium contenu dans l'eau d'alimentation.

ÉTAT NATUREL. — Le chlorure de magnésium existe en dissolution dans l'eau de mer et dans certaines eaux douces. L'eau de la Méditerranée en contient une plus forte proportion que celle de l'Océan; ce qui donne au sel recueilli dans les marais salants du midi de la France un goût particulier que ne possède pas le sel des côtes de Bretagne.

PRÉPARATION. — On prépare le chlorure de magnésium hydraté en dissolvant la magnésie ou le carbonate de magnésie dans l'acide chlorhydrique et concentrant la liqueur, ou encore en concentrant et exposant au froid une solution de 2 p. de sulfate de magnésie et 1 p. de chlorure de sodium dans 4 p. 1/2 d'eau; dans ce dernier cas, il cristallise du sulfate de soude, tandis que le chlorure de magnésium reste dissous.

Le chlorure de magnésium anhydre se produit par la combustion du métal dans le chlore, par l'action du chlore sur la magnésie au rouge vif ou sur un mélange de magnésie et de charbon de fécule.

On le prépare généralement de la manière suivante. On ajoute à la solution aqueuse de chlorure de magnésium un excès de sel ammoniac; on évapore et on calcine au rouge dans un creuset de platine. Le chlorure double de magnésium et d'ammoniaque ne se décompose pas, comme le chlorure simple, par l'évaporation; mais la calcination chasse le sel ammoniacal et laisse comme résidu du chlorure de magnésium anhydre, qui se présente sous la forme de lamelles blanches et nacrées, comme le blanc de baleine.

Quand on fait passer sur la magnésie un courant de gaz chlorhydrique sec, puis un second courant de vapeur de sulfure de carbone, il se produit une triple décomposition et l'on obtient du chlorure de magnésium anhydre (Curie et Thomasson).

USAGES. — On a proposé d'appliquer à la fabrication du chlore et des chlorures décolorants le chlorure de magnésium qui se produit comme résidu dans beaucoup de cas et dont on ne sait que faire (Clemm).

On concentre jusqu'à 44° Baumé la lessive de chlorure de magnésium et on la mêle, quand elle est chaude, avec du peroxyde de manganèse en poudre jusqu'à ce que le mélange contienne un équivalent de peroxyde pour deux de chlorure. Le mélange, refroidi et solidifié, est alors exposé par petits fragments à l'action de la vapeur d'eau surchauffée. Il suffit de chauffer la vapeur jusqu'à 200°; mais il vaut mieux élever la température à 300° et même un peu plus haut. Il se dégage alors du chlore que l'on fait passer dans des tourilles remplies

de peroxyde de manganèse en morceaux pour retenir l'eau et l'acide chlorhydrique.

En traitant le chlorure de magnésium par la vapeur surchauffée dans un four à réverbère jusqu'à ce que tout l'acide chlorhydrique se soit dégagé, on obtient de la magnésie qui peut être employée soit à l'état libre, soit mêlée avec de la chaux, pour préparer les chlorures décolorants en poudre ou liquides, ou que l'on peut utiliser, après l'avoir préalablement transformée en carbonate de magnésie par l'action de l'acide carbonique humide, pour préparer du carbonate de manganèse et régénérer le peroxyde de manganèse.

CHLORURE D'IODE ET DE MAGNÉSIUM.

Le chlorure de magnésium produit, avec le chlorure d'iode, une combinaison qui a pour formule : $\text{ClMg. Cl}^{\text{I}}. 5\text{HO}$. On l'obtient en dissolvant, avec l'aide de la chaleur, l'iodate de magnésie dans l'acide chlorhydrique concentré; on fait ensuite arriver du gaz chlorhydrique jusqu'à saturation complète de la liqueur et on la refroidit dans un mélange réfrigérant; il se dépose des cristaux déliquescents assez instables (Filhol, *Journal de Pharm.*, t. XXV, p. 442).

CHLORURE DE POTASSIUM ET DE MAGNÉSIUM

PRÉPARATION. — Des dissolutions concentrées de chlorures de potassium et de magnésium donnent des cristaux octaédriques réguliers qui ont pour formule : $\text{ClK. (ClMg)}^2. 12\text{HO}$. Le chlorure double se décompose au contact de l'air en chlorure de magnésium, qui se liquéfie, et en chlorure de potassium, qui reste sous la forme d'une poudre. L'acool opère la même séparation.

ÉTAT NATUREL. — Ce sel existe en abondance dans la formation saline de Stassfurt (Prusse); on lui donne le nom de *carnallite*. Un échantillon de carnallite très pure, à peine colorée en rose pâle et d'une transparence presque parfaite, a donné à l'analyse :

Potassium	9,458
Sodium (accidentel)	2,359
Magnésium	8,588
Chlore	38,459
Eau et perte	41,136
	100,000

Ces chiffres correspondent bien à la formule ci-dessus, dans laquelle une petite fraction de potassium peut être remplacée par du sodium.

La carnallite offre, par son aspect extérieur, beaucoup d'analogie avec le sel gemme; comme ce dernier, elle est transparente et incolore à l'état de pureté parfaite, elle présente la texture grenue ou cristalline et elle est entièrement et facilement soluble dans l'eau; elle s'en distingue par la forme cristalline, elle a

un éclat un peu moins vitreux, une solubilité plus grande et surtout une extrême déliquescence.

USAGES. — La carnallite sert à la préparation du chlorure de potassium. Son traitement industriel est semblable à celui que l'on applique pour extraire ce sel des eaux mères des marais salants; il est basé uniquement sur la différence de solubilité des divers éléments qui constituent le sel impur sortant de la mine.

CHLORURE DE SODIUM ET DE MAGNÉSIUM.

Le chlorure de magnésium forme avec le sel marin un chlorure double qui a pour formule $\text{ClNa} \cdot (\text{ClMg})^2 \cdot 2\text{HO}$ (Poggiale).

CHLORURE AMMONIACO-MAGNÉSIEN.

Quand on mélange des dissolutions concentrées de chlorure de magnésium et de sel ammoniac, il se forme de petits cristaux rhomboïdaux qui ont pour formule : $\text{ClAzH}^4 \cdot (\text{ClMg})^2 \cdot 12\text{HO}$. On peut encore obtenir ce sel en ajoutant de l'ammoniaque à une solution aqueuse de chlorure de magnésium, ou en traitant une solution de sel ammoniac par de la magnésie. Il est inaltérable à l'air et se dissout dans 6 p. d'eau.

CHLORURE DE CALCIUM ET DE MAGNÉSIUM.

La *tachydrite* est un chlorure double de calcium et de magnésium, $\text{ClCa} \cdot (\text{ClMg})^2 \cdot 12\text{HO}$, tout à fait analogue à la carnallite, dont il ne diffère que par la substitution du calcium au potassium, et qui se trouve dans le même gisement, mais seulement à l'état de rareté.

Ce minéral est amorphe et présente néanmoins deux faces de clivage assez nettes; sa couleur varie du jaune de cire au jaune miel; il est d'une extrême déliquescence et très soluble; 100 p. d'eau suffisent pour en dissoudre 160 p.

OXYCHLORURE DE MAGNÉSIUM.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS. — Quand on mêle de la magnésie fortement calcinée avec une solution concentrée de chlorure de magnésium, on obtient au bout de quelques heures une substance sèche et dure. C'est un oxychlorure basique de la formule $\text{ClMg} \cdot (\text{MgO})^5 \cdot 17\text{HO}$, qui perd 3 équivalents d'eau par la dessiccation sur l'acide sulfurique et qui n'en conserve que 8 à 100° et 6 à 180°. Si l'on agite cette substance dans l'eau, on enlève une plus ou moins grande partie du chlorure suivant la température; par une longue agitation dans l'eau bouillante on peut même séparer tout le chlorure de magnésium (Bender, *Ann. der Chem. Pharm.*, 159, 341).

Quand on abandonne à elle-même une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorure de magnésium contenant de l'ammoniaque en excès, il se forme un dépôt cristallin, qui, après lavage à l'eau, présente la composition : $\text{ClMg} \cdot (\text{MgO})^5 \cdot 13 \text{HO}$ (Davis, *Chem. News*, 25, 258).

USAGES. — L'oxychlorure obtenu par le gâchage de la magnésie avec une solution de chlorure de magnésium constitue un véritable ciment très blanc et très dur, qui se moule comme le plâtre et dont on peut faire des mosaïques, des imitations d'ivoire, de marbres, etc., en le mélangeant avec des matières convenables. Ce ciment a des propriétés agglutinatives : une partie de magnésie peut agglomérer plus de 20 p. de sable, calcaire ou autres matières inertes, qu'elle transforme en blocs durs. On peut l'employer à l'état très fluide en l'appliquant sur les murs en calcaire tendre et sur les plâtres, dont il durcit la surface (Sorel, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.*, t. LXV, p. 102).

OXYCHLORURE DE PHOSPHORE ET DE MAGNÉSIUM.

Le chlorure de magnésium forme avec l'oxychlorure de phosphore une combinaison, $(\text{ClMg})^2 \cdot \text{Cl}^2 \text{P} \text{H} \text{O}^2$, déliquescente, inodore, décomposable par la chaleur et par l'eau (Casselmann, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XCVIII, p. 213).

BROMURE DE MAGNÉSIUM. Br Mg.

Le bromure de magnésium s'obtient par l'action de la vapeur de brome sur un mélange de magnésie et de charbon. C'est une masse cristalline blanche, fusible seulement au rouge, non volatile, déliquescente et soluble dans l'eau avec élévation de température.

Ce sel peut cristalliser avec 6 équivalents d'eau. Quand on évapore sa solution aqueuse, elle se décompose comme celle du chlorure de magnésium et donne de l'acide bromhydrique et de la magnésie.

ÉTAT NATUREL. — Le bromure de magnésium se rencontre dans les eaux mères des salines, en même temps que le chlorure et l'iodure du même métal.

BROMURE DE POTASSIUM ET DE MAGNÉSIUM.

Le bromure de magnésium se combine avec le bromure de potassium pour former un sel double, $\text{BrK} \cdot \text{BrMg} \cdot 6 \text{HO}$, qui cristallise en prismes droits.

IODURE DE MAGNÉSIUM. I Mg.

Ce composé est tout à fait analogue au chlorure et au bromure de magnésium.

Il est déliquescent et décomposable à chaud, en présence de l'eau, en acide iodhydrique et magnésie; il cristallise difficilement.

FLUORURE DE MAGNÉSIUM. FIMg.

Le fluorure de magnésium est insoluble dans l'eau, peu soluble dans les acides et indécomposable à la chaleur rouge.

On prépare ce sel à l'état amorphe en traitant la magnésie calcinée par l'acide fluorhydrique, chassant l'excès d'acide par la chaleur et calcinant légèrement, ou bien en ajoutant du fluorure de calcium à une dissolution aqueuse de sulfate de magnésie; dans ce dernier cas le précipité qui se forme est très gélatineux, se dépose lentement et se lave difficilement par décantation.

Quand on fond le fluorure de magnésium amorphe à la température de fusion de la fonte, on obtient une masse cristallisée en petits prismes (Cossa, *Zeitsch. für krystallographie* (2), 1, 207).

FLUORURE DE SODIUM ET DE MAGNÉSIUM. FINa.FIMg.

Quand on fond du chlorure de magnésium avec un excès de fluorure et de chlorure de sodium, ou que l'on fait agir du magnésium sur l'hydrofluosilicate de soude, on obtient un fluorure de sodium et de magnésium en cristaux cubiques. On peut aussi préparer ce sel double par l'action de la magnésie sur une solution bouillante de fluorure de sodium (Tissier, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. LVI, p. 848).

HYDROFLUOBORATE DE MAGNÉSIE. FIMg.BoFI³.

L'hydrofluoborate de magnésie cristallise en prismes volumineux, très solubles dans l'eau, d'une saveur amère.

HYDROFLUOSILICATE DE MAGNÉSIE. (FIMg)³. (SiFI³).

Ce sel se présente sous la forme d'une masse gommeuse, jaunâtre, transparente, entièrement soluble dans l'eau.

SULFURE DE MAGNÉSIUM. SMg.

S	16,00	57,14
Mg	12,00	42,86
	<hr/>	<hr/>
	28,00	100,00

Le soufre, chauffé avec du magnésium, distille sans entrer en combinaison;

mais si on chauffe au rouge sombre, dans de la vapeur de soufre, un mélange de soufre et de limaille de magnésium, on obtient une masse poreuse brune, très peu fusible, de sulfure de magnésium (Parkinson, *Chem. Soc.* (2), t. V, p. 117).

Les sulfures alcalins ne forment pas de précipité dans les sels de magnésie. Le sulfure de baryum donne, dans une dissolution de sulfate de magnésie, un précipité de sulfate de baryte et la liqueur retient en dissolution du sulfure de baryum.

On obtient le sulfure de magnésium en faisant passer un excès d'acide sulfhydrique dans de l'eau qui tient en suspension de l'hydrate de magnésie : il se produit une dissolution de sulphydrate de sulfure de magnésium, qui se décompose par l'ébullition en acide sulfhydrique et en une masse blanche, gélatineuse, de sulfure de magnésium (Berzélius).

On peut encore faire passer de la vapeur de sulfure de carbone sur un mélange de magnésie et de charbon chauffé au rouge blanc (Frémy, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XXXVIII, p. 324.)

Le sulfure de magnésium se décompose, par l'action prolongée de l'eau, en acide sulfhydrique et en magnésie ; en admettant la présence de ce sulfure dans les terrains d'où sortent les sources sulfureuses, on peut expliquer ainsi l'existence de l'acide sulfhydrique dans ces eaux.

SULFOSELS. — Il forme des sulfosels avec le sulfure de carbone, le trisulfure et le pentasulfure d'arsenic.

POLYSULFURES. — Le magnésium peut se combiner avec plus d'un équivalent de soufre. On obtient des polysulfures, S^3Mg , S^4Mg , S^5Mg , en faisant bouillir du sulfure de magnésium et du soufre dans de l'eau.

OXYSULFURE DE MAGNÉSIUM.

Quand on fait agir de l'acide carbonique, en même temps que du sulfure de carbone, sur la magnésie chauffée au rouge, il se forme un oxysulfure, $MgO.SMg$ (Reichel, *J. pr. Chem.* (2), 12, p. 55).

SÉLÉNIURE DE MAGNÉSIUM.

Quand on ajoute du sélénium de potassium à un sel de magnésie, on obtient un précipité couleur de chair qui donne du sélénium libre par l'action des acides ou de la chaleur. La magnésie se dissout dans l'eau en présence de l'hydrogène sélénié, en donnant sans doute un sélényhydrate (Berzélius).

AZOTURE DE MAGNÉSIUM. $AzMg^3$.

L'azoture de magnésium, signalé par Deville en 1857, se produit quand on

chauffe le métal dans un courant d'azote. Il est amorphe, verdâtre, et passe au brun sous l'action de la chaleur.

Chauffé à l'air, il se transforme peu à peu en magnésie ; dans l'oxygène pur, la réaction est instantanée et accompagnée de chaleur et de lumière. A l'air humide, l'azoture se décompose en donnant de la magnésie et de l'ammoniaque. Les mêmes corps prennent immédiatement naissance au contact de l'eau, avec élévation de température.

L'acide sulfurique concentré est sans action à froid ; avec l'aide de la chaleur il y a production de magnésie, d'ammoniaque et d'acide sulfureux. Le chlore n'agit aussi qu'à chaud ; la réaction s'établit avec incandescence. L'hydrogène sulfuré donne, au rouge sombre, du sulfure d'ammonium, qui se sublime, et du sulfure de magnésium. Le perchlorure de phosphore l'attaque en produisant du chlorure de magnésium et un azoture de phosphore, Az^5Ph^3 .

Au rouge blanc, les gaz oxyde de carbone et acide carbonique font, avec l'azoture de magnésium, de la magnésie, du charbon et du cyanogène (Geuther et Briegleb, *Journal de pharm. et de chim.*, (3) t. XLIII, 419).

CYANURE DE MAGNÉSIUM. $CyMg$.

Le cyanure de magnésium se forme quand on dissout l'hydrate de magnésie dans l'acide cyanhydrique. Il n'est connu qu'à l'état de dissolution. Soumis à l'évaporation, il est décomposé, soit par l'action de la chaleur, soit par celle de l'acide carbonique de l'atmosphère.

SULFOCYANURE DE MAGNÉSIUM. S^3CyMg .

On obtient le sulfocyanure de magnésium en décomposant le carbonate de magnésie par l'acide sulfocyanhydrique. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool, et cristallise avec difficulté.

MELLONURE DE MAGNÉSIUM. C^3Az^5Mg .

Le mellonure de magnésium cristallise sous la forme de fines aiguilles blanches, qui se précipitent lorsqu'on traite par une dissolution de mellonure de potassium une liqueur contenant du sulfate de magnésie.

SULFOCARBONATE DE MAGNÉSIE. $CS^3.SMg$.

On obtient le sulfocarbonate de magnésie en traitant le sulfocarbonate de baryte par du sulfate de magnésie. On filtre et on évapore la dissolution dans le vide ; le sel de magnésie ainsi desséché est d'un jaune citron pâle, amorphe. Le

sulfocarbonate de magnésie est soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune foncé et à laquelle il communique une saveur poivrée.

SULFOTELLURATE DE MAGNÉSIE. $\text{TeS}^3.(\text{SMg})^3$.

Le sulfure de tellure forme, avec le sulfure de magnésium, une combinaison jaune, cristalline, soluble dans l'eau et l'alcool, que l'on obtient en décomposant le sulfate de magnésie par le sulfotellurate de baryte.

SULFOTELLURITE DE MAGNÉSIE. $\text{TeS}^2.\text{SMg}$.

On obtient ce sel par double décomposition avec la combinaison barytique et évaporation dans le vide; c'est une masse cristalline, jaune pâle, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

SULFARSÉNIATES DE MAGNÉSIE.

Le pentasulfured'arsenic, S^5As , forme trois combinaisons avec le sulfure de magnésium. Le *pyrosulfarséniate* ou *sulfarséniate neutre*, $\text{S}^5\text{As}(\text{SMg})^2$, s'obtient par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'arséniate de magnésie; il est soluble dans l'eau et l'alcool et constitue une masse jaune avec une apparence cristalline, inaltérable à l'air.

En traitant ce sel par le sulfhydrate de magnésie, on produit le *sulfarséniate normal*, $\text{S}^5\text{As}.\text{SMg}^3$; la liqueur, évaporée dans le vide, laisse déposer des cristaux incolores et rayonnés, qui s'humectent dans l'air. L'alcool dédouble le sel normal en pyrosulfarséniate soluble et en un sel plus basique, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool.

Le *métalsulfarséniate*, $\text{S}^5\text{As}.\text{SMg}$, se forme par la calcination du pyrosulfarséniate; c'est une masse blanche, poreuse, infusible.

SULFARSÉNIATE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE.

Quand on mélange des dissolutions alcooliques de sulfarséniate de magnésie et d'ammoniaque, il se forme un sel double, soluble dans l'eau, qui se présente en aiguilles cristallines, blanches et ténues. Sa solution dégage du sulfhydrate d'ammoniaque par l'ébullition.

SULFARSÉNITE ET HYPOSULFARSÉNITE DE MAGNÉSIE.

Le *pyrosulfarsénite de magnésie*, $\text{AsS}^3.(\text{SMg})^2$, est soluble et se dessèche sans cristalliser. Repris par l'eau, il abandonne de l'*hyposulfarsénite*, $\text{AsS}^2.\text{SMg}$, brun rouge, insoluble.

PHOSPHURE DE MAGNÉSIUM. PhMg^3 .

Le phosphure de magnésium est dur, cassant, infusible au rouge, d'un gris d'acier; sa cassure est fibreuse et cristalline avec un éclat métallique. On le prépare en faisant agir du phosphore fondu sur le magnésium chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène, ou en chauffant du phosphore rouge avec de la limaille de magnésium; la réaction est très vive.

Le phosphure de magnésium décompose l'eau et les acides en donnant de l'hydrogène phosphoré et de la magnésie ou le sel correspondant. Il se décompose à l'air humide (Parkinson, *Chem. Soc.* (2), t. V, p. 117).

ARSÉNIURE DE MAGNÉSIUM.

L'arséniure de magnésium se forme quand on chauffe au rouge, dans de l'hydrogène, un mélange d'arsenic et de magnésium en limaille. Sa formule paraît être AsMg^3 . Il est brun, peu fusible, à cassure grenue, à faible éclat métallique, et se délite à l'air (Parkinson, *loc. cit.*).

SILICIURE DE MAGNÉSIUM.

Pour préparer le siliciure de magnésium, on pulvérise dans un mortier chaud le mélange suivant :

Chlorure de magnésium fondu....	40	grammes
Hydrofluosilicate de soude sec....	35	—
Chlorure de sodium.....	10	—

On ajoute à ce mélange 20 grammes de sodium coupé en petits morceaux; puis on verse le tout dans un creuset de Hesse chauffé au rouge; on donne un fort coup de feu, et, quand les crépitations ont cessé, on retire le creuset et on le laisse refroidir. On peut substituer au chlorure de magnésium du chlorure double de sodium et de magnésium et à l'hydrofluosilicate de soude un mélange de cryolithe et de silicate de soude.

On trouve dans le creuset une masse gris noirâtre fondue, remplie de globules et de lamelles d'un éclat métallique. Cette matière, dont la composition est Si^2Mg^3 , paraît constituer deux siliciures de magnésium mêlés de silicium. L'un de ces siliciures, SiMg^3 , fournit de l'hydrogène silicié; l'autre, Si^2Mg^3 , fournit de l'hydrogène et du protoxyde de silicium, par l'action de l'acide chlorhydrique (Woehler, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LIV, p. 218).

On peut encore préparer le siliciure de magnésium au moyen d'un mélange de :

Chlorure de sodium.....	2 1/2	grammes
Hydrofluosilicate de soude	7	—
Magnésium en petits fragments..	2 1/2	—

On introduit ce mélange dans un creuset de Hesse, au fond duquel est disposée une couche de chlorure de sodium fondu et pulvérisé; on le recouvre d'une couche du même sel; puis on chauffe dans un fourneau à vent. Quand la réaction est terminée, on retire le creuset du feu, on remue le contenu avec une spatule d'argile, on couvre et on laisse refroidir.

Le culot métallique obtenu par ce procédé est un mélange de magnésium et de siliciure de magnésium, dont on sépare le métal par une solution étendue de sel ammoniac. Le siliciure de magnésium, qui reste en cristaux, n'est attaqué qu'à chaud par le sel ammoniac, en donnant de l'hydrogène silicié (Geuther, *Bull. de la Soc. chim.*, 1866, t. VI, p. 196).

AZOTATES DE MAGNÉSIE.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS. — On prépare l'azotate neutre de magnésie en dissolvant la magnésie ou le carbonate de magnésie dans l'acide azotique. Il cristallise en prismes rhomboïdaux, déliquescents, à 6 équivalents d'eau, solubles dans l'eau et dans l'alcool à 85°; il peut même se combiner avec ce dernier liquide.

Quand on chauffe l'azotate neutre de magnésie, il fond dans son eau de cristallisation, puis il la perd, mais en dégageant en même temps de l'acide nitrique et plus tard de l'acide hypoazotique. En prenant des précautions particulières, on arrive à obtenir un liquide sirupeux qui se maintient facilement en surfusion et qui se prend brusquement en masse avec un vif dégagement de chaleur; c'est un nouvel hydrate; $AzO^5.MgO.3HO$. La chaleur le décompose: il se dégage d'abord des fumées très acides, mélangées bientôt d'acide hypoazotique, et il se forme un sous-azotate $AzO^5.4MgO$, que l'eau sépare aisément de la masse totale, sous la forme de paillettes blanches et nacrées. Ce sous-sel se décompose sans fondre, en laissant de la magnésie. Si l'on s'arrête, dans la décomposition du nitrate neutre, au moment où apparaissent les premières bulles d'acide hypoazotique et qu'on dissout la masse dans l'acide azotique monohydraté, on obtient une liqueur qui abandonne par le refroidissement de beaux cristaux prismatiques, extrêmement avides d'eau, et qui sont un nouvel hydrate, $AzO^5.MgO.2HO$ (Ditte, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. LXXXIX, p. 641).

ÉTAT NATUREL. — L'azotate neutre de magnésie existe dans les eaux mères des salpêtres impurs. Il a été trouvé par Berzélius dans les eaux des fontaines de Stockholm.

USAGES. — On a proposé d'appliquer le nitrate de magnésie à l'épauillage chimique des tissus. Ce sel désorganise la cellulose et le ligneux, pourvu que le tissu, essoré après imbibition, soit ensuite porté dans une étuve à une température d'environ 140°; la laine au contraire n'est pas attaquée.

AZOTATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN

L'azotate d'ammoniaque peut se combiner à l'azotate de magnésie pour former un sel double, qui cristallise en fines aiguilles légèrement déliquescentes. Ce sel est fusible; il se décompose avec incandescence si on le chauffe brusquement. Il est soluble dans 10 p. d'eau froide; sa solution aqueuse dégage de l'ammoniaque par l'action de la magnésie.

AZOTATE DE CHAUX ET DE MAGNÉSIE..

Quand on mélange deux solutions concentrées d'azotate de chaux et d'azotate de magnésie, il se précipite un azotate double.

AZOTITE DE MAGNÉSIE.

L'azotite de magnésie forme une masse lamelleuse déliquescente, qui se décompose en dégageant du bioxyde d'azote à 100°. Il est soluble dans l'alcool absolu.

PERCHLORATE DE MAGNÉSIE. $\text{ClO}^7.\text{MgO}$.

Le perchlorate de magnésie cristallise en longues aiguilles déliquescentes, solubles dans l'alcool anhydre.

CHLORATE DE MAGNÉSIE. $\text{ClO}^5.\text{MgO}.6\text{HO}$.

On obtient ce sel par double décomposition, en versant une dissolution de chlorate de potasse concentrée et bouillante dans une dissolution d'hydrofluosilicate de magnésie. Par l'évaporation de la solution, et après dessiccation dans le vide, il reste une masse feuilletée, déliquescente, soluble dans l'alcool. Ce sel renferme 6 équivalents d'eau et fond à 40° dans son eau de cristallisation; à 120°, il perd de l'eau, du chlore et de l'oxygène (Wächter).

HYPOCHLORITE DE MAGNÉSIE. $\text{ClO}.\text{MgO}$.

Quand on soumet de l'hydrate de magnésie en suspension dans l'eau à l'action du chlore, on obtient de l'hypochlorite de magnésie à l'état de dissolution; cette solution se décompose peu à peu en donnant du chlorate et du chlorure.

L'hypochlorite de magnésie est un décolorant plus rapide et moins dangereux à employer que le chlorure de chaux.

BROMATE DE MAGNÉSIE. $\text{BrO}^5. \text{MgO}. 6 \text{HO}$.

Le bromate de magnésie cristallise en octaèdres réguliers, solubles dans 1, 4 p. d'eau froide, efflorescents et fusibles dans leur eau de cristallisation qu'ils ne perdent complètement que vers 200°. Calciné, ce sel laisse un résidu de magnésie.

On prépare le bromate de magnésie en traitant une dissolution de bromate de potasse par l'hydrofluosilicate de magnésie.

HYPOBROMITE DE MAGNÉSIE.

En présence du brome, la magnésie se dissout dans l'eau et donne une solution jaunâtre, qui bleuit puis décolore le tournesol, et de laquelle les acides libres séparent du brome. Cette solution paraît renfermer l'hypobromite de magnésie.

PERIODATES DE MAGNÉSIE.

Quand on dissout du carbonate de magnésie dans de l'acide periodique, on obtient de petits octaèdres peu solubles dans l'eau, solubles dans un excès d'acide, qui ont pour formule $\text{IO}^7. (\text{MgO})^2. 12 \text{HO}$. D'après Langlois, 9 équivalents d'eau se dégagent à 100°; suivant Rammelsberg, ce sel renferme 15 équivalents d'eau qu'il perd à 200°.

Par l'évaporation des eaux mères, on produit le *periodate normal*, $\text{IO}^7. \text{MgO}. 10 \text{HO}$, sel très soluble et à réaction acide.

Il existe un troisième periodate, $\text{IO}^7. (\text{MgO})^4$, à 6 ou 9 équivalents d'eau, que l'on prépare en saturant l'acide periodique par du carbonate de magnésie, ou par double décomposition avec le periodate de potasse.

Ces sels donnent à la calcination un résidu de magnésie avec un peu d'iodure (Langlois, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXIV, p. 268; — Rammelsberg, *Deutsch. Chem. Gesell.*, 1868, p. 131).

IODATE DE MAGNÉSIE. $\text{IO}^5. \text{MgO}. 4 \text{HO}$.

L'iodate de magnésie se présente sous la forme de petits cristaux brillants, clinorhombiques, solubles dans 9,43 p. d'eau à 15° et dans 3,04 p. à 100°. Soumis à l'action de la chaleur, il perd une partie de son eau de cristallisation; sa composition correspond alors à $(\text{IO}^5. \text{MgO})^6. \text{HO}$; à 210°, il se déshydrate complètement (Millon).

SULFATE DE MAGNÉSIE. SO^3 . MgO.

SO ³	40,00	66,67
MgO.....	20,00	33,33
	60,00	100,00

PROPRIÉTÉS. — Le sulfate de magnésie, le plus important de tous les sels magnésieux, est incolore, d'une saveur à la fois amère et salée, insoluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau. 100 p. d'eau dissolvent à 0° 25,76 de sel anhydre, à 14° 5, 32,76 et à 97° 72,6.

Le sulfate de magnésie prend différentes quantités d'eau de cristallisation; en faisant varier la température à laquelle il cristallise, ou en chauffant légèrement des cristaux obtenus à froid, on peut produire des hydrates qui contiennent 1, 2, 5, 6, 7 et 12 équivalents d'eau.

Le sel qui cristallise à la température ordinaire a pour formule SO^3 .MgO.7HO; il se présente alors en prismes transparents ou en aiguilles appartenant au type orthorhombique. Quand il se dépose d'une solution sursaturée, il forme des tables rhomboédriques, plus solubles que les cristaux précédents. Enfin il peut cristalliser dans le type clinorhombique, au moins quand il accompagne le sulfate de fer, et il serait ainsi trimorphe (Marignac, *Ann. des mines* (5), t. XII). D'après quelques chimistes, ce sel n'aurait que deux formes cristallines.

Une solution saturée de sulfate de magnésie, cristallisée à la température de 0°, fournit des cristaux à 12 équivalents d'eau, dont 5 sont chassés par une légère élévation de température.

Quand la cristallisation a lieu à chaud, le sel contient 6 équivalents d'eau. On peut aussi obtenir ce sulfate en chauffant légèrement le sulfate ordinaire, ou en faisant cristalliser à froid la solution sursaturée de ce dernier.

On obtient le sulfate, $(\text{SO}^3$.MgO)⁴.7HO, en exposant à 100° dans le vide le sel à 7 équivalents d'eau. Quand ce premier hydrate est abandonné au contact de l'air, il reprend de l'eau et donne les deux hydrates : $(\text{SO}^3$.MgO)⁴.9HO; $(\text{SO}^3$.MgO)².5HO. (Jacquelain).

Le sulfate de magnésie anhydre s'échauffe avec l'eau et absorbe l'humidité de l'air en fournissant le sel à 7 équivalents d'eau.

Le sulfate ordinaire, SO^3 .MgO.7HO, est peu altérable dans un air sec et chaud. Chauffé, il subit successivement la fusion aqueuse et la fusion ignée; à 132°, il retient un équivalent d'eau qu'il ne perd qu'à 210°. Il commence à se décomposer comme le sulfate de chaux, à la chaleur blanche, pour abandonner tout son acide sulfurique à la température de la fusion du fer.

Le sulfate de magnésie est décomposé par le sel marin, en présence de l'eau et sous l'influence d'une basse température, en sulfate de soude et chlorure de magnésium. C'est cette réaction importante qui permet de retirer le sulfate de soude des eaux mères des marais salants.

Quand l'opération a lieu à chaud, il se produit encore du sulfate de soude et du chlorure de magnésium; mais ce dernier sel se décompose en outre en magnésie et acide chlorhydrique. On a proposé d'utiliser cette réaction pour la

fabrication de l'acide chlorhydrique, du sulfate de soude, du chlore et de l'acide nitrique (Ramon de Luna, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, t. XLI, p. 97).

Le sulfate de magnésie du commerce est généralement impur; il renferme du chlorure de magnésium et du sulfate de fer; on peut séparer ce dernier sel en faisant bouillir la solution avec de la magnésie calcinée.

ÉTAT NATUREL. — Le sulfate de magnésie existe en dissolution dans les eaux de la mer et se concentre dans les eaux mères des salines. Il se trouve aussi dans certaines sources minérales, auxquelles il communique des propriétés purgatives; telles sont les eaux d'Epsom, en Angleterre, de Sedlitz, en Bohême, etc. On l'appelle souvent *sel d'Epsom*, *sel de Sedlitz*, *sel d'Angleterre*, *sel amer*, *epsomite*.

On explique la formation naturelle du sulfate de magnésie en admettant que des eaux, en passant sur du sulfate de chaux, dissolvent une certaine quantité de ce sulfate qui, agissant ensuite sur les roches dolomitiques, produit du sulfate de magnésie et du carbonate de chaux.

Cette explication peut être vérifiée par une expérience directe: une eau saturée de sulfate de chaux, que l'on fait passer plusieurs fois sur une couche de calcaire magnésien pulvérisé, se charge de sulfate de magnésie et dépose du carbonate de chaux. Mais une réaction inverse a lieu quand on chauffe du carbonate de chaux avec une dissolution de sulfate de magnésie, dans un tube scellé aux deux bouts, à une température de 200°. Certains dépôts naturels de carbonate de magnésie ont pu être formés dans des circonstances analogues.

Le sulfate de magnésie se rencontre dans plusieurs localités, et notamment à Calatayud (Espagne), à Fitou (Aude), sous la forme de masses fibreuses encaissées dans du gypse. Certains échantillons de ce minéral sont formés de fibres soyeuses comme l'amiante. Le sulfate de magnésie de Fitou renferme de la chaux, ainsi que le prouve l'analyse suivante :

Magnésic	16,20
Chaux	2,10
Acide sulfurique	34,07
Eau	47,20
	99,57

Sa formule est $\text{SO}^3 \cdot \text{MgO} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

On trouve, dans la partie supérieure du gisement salin de Stassfurt (Prusse), de petites couches continues et régulièrement stratifiées d'un sulfate de magnésie monohydraté, $\text{SO}^3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{HO}$, auquel on a donné le nom de *kieserite*. Ce minéral est amorphe, blanc grisâtre, demi-transparent; il se trouble et s'altère promptement à l'air, en se transformant partiellement en carbonate. Il est toujours mélangé dans le gisement à une petite proportion de chlorure de magnésium, qui lui communique une déliquescence qu'il ne possède pas à l'état de pureté.

PRÉPARATION INDUSTRIELLE. — On prépare en grand le sulfate de magnésie en traitant le carbonate de magnésie, ou mieux la dolomie (carbonate double de

chaux et de magnésie), par l'acide sulfurique. Le sulfate de chaux peu soluble se sépare facilement du sulfate de magnésie, que l'on purifie ensuite par cristallisation. On utilise généralement l'acide carbonique qui se dégage pour la fabrication du bicarbonate de soude.

On peut encore préparer le sulfate de magnésie en lessivant le produit du grillage des schistes magnésiens et pyriteux. Pour purifier le sulfate obtenu, on le soumet à une légère calcination, on reprend par de l'eau, on fait bouillir avec de la magnésie calcinée, puis on fait cristalliser les liqueurs filtrées.

USAGES. — Le sulfate de magnésie est utilisé en médecine comme purgatif, à la dose de 30 à 50 grammes. On a proposé l'emploi de ce sel, préalablement à l'addition de la chaux, pour la défécation des jus sucrés. La kieserite donne un sulfate de magnésie très estimé de la verrerie parce qu'il est exempt de fer; on s'en sert aussi pour la préparation du sulfate de baryte ou *blanc fixe*.

SULFATE ACIDE DE MAGNÉSIE.

Le sulfate de magnésie sec se dissout dans l'acide chlorhydrique, dans l'acide azotique et dans l'acide sulfurique, en donnant un sel acide. On isole ce sel en saturant à chaud de l'acide sulfurique concentré avec du sulfate neutre; par le refroidissement, il se sépare des tables hexagonales très avides d'eau, qui ont pour composition : $(\text{SO}^3)^2.\text{MgO}.\text{HO}$ (Schiff, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVI, p. 115).

Il peut se produire, dans les mêmes circonstances, un autre sulfate plus acide, $(\text{SO}^3)^4.\text{MgO},3\text{HO}$, qui se dépose en cristaux aplatis et brillants (Schultz, *Pogg. Ann.*, t. CXXXIII, p. 137).

SULFATE DE POTASSE ET DE MAGNÉSIE.

Le sulfate double de potasse et de magnésie, $(\text{SO}^3.\text{KO}).(\text{SO}^3.\text{MgO}).6\text{HO}$, se dépose dans les eaux mères des marais salants; il cristallise en grands prismes transparents du type clinorhombique; sa densité est de 1,995.

Dans le traitement industriel des sels magnésiens de Stassfurt, il se produit un sulfate double de même composition.

Ce sel double peut être employé comme engrais ou pour la préparation du sulfate de potasse.

SULFATE DE SOUDE ET DE MAGNÉSIE.

Ce sel, qui a pour formule $(\text{SO}^3.\text{NaO}).(\text{SO}^3.\text{MgO}).6\text{HO}$, cristallise en prismes rhomboïdaux à arêtes et à sommets tronqués, perdant leur eau sans fondre, et solubles dans 3 parties d'eau.

Le sulfate de soude et le sulfate de magnésie se trouvent souvent mélangés en-

semble, dans la nature, en proportions variées. La *blœdite* d'Ischel (Autriche), qui forme des fibres grossières d'un rouge brique, est un mélange à proportions définies qui se rapproche de la formule $(\text{SO}^3.\text{NaO}).(\text{SO}^3.\text{MgO}).5\text{HO}$.

SULFATE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE.

Le sulfate ammoniaco-magnésien, $(\text{SO}^3.\text{AzH}^3.\text{HO}).(\text{SO}^3.\text{MgO}).6\text{HO}$, est analogue au sel double de potasse et de magnésie. Il cristallise dans le même système et perd entièrement son eau de cristallisation à 132°; sa densité est de 1,680. Il est moins soluble que les sels simples qui le composent.

SULFATE DE CHAUX ET DE MAGNÉSIE.

En faisant une bouillie épaisse avec deux équivalents de kieserite et un équivalent de chaux, le mélange se prend en masse, la température s'élève et il se forme un sel double, $(\text{SO}^3.\text{CaO}).(\text{SO}^3.\text{MgO}).\text{MgO}$. Ce produit, soumis à la calcination et gâché avec de l'eau, donne une masse compacte dont la dureté est intermédiaire entre celles du marbre et du plâtre et qui résiste jusqu'à un certain point à l'humidité (Grüneberg, *Soc. chim. de Berlin*, octobre 1872).

SULFATE DE POTASSE, DE CHAUX ET DE MAGNÉSIE

Dans les mines de sel d'Ischel (Autriche), de Stassfurt (Prusse), on trouve un sulfate multiple de chaux, de potasse et de magnésie, qui se rapproche de la *polyhalite* et qui a pour formule $(\text{SO}^3.\text{KO}).(\text{SO}^3.\text{MgO}).(\text{SO}^3.\text{CaO})^2.2\text{HO}$. A Berchtesgaden (Salzbourg), le sulfate de potasse est remplacé par du sulfate de soude.

HYPOSULFATE DE MAGNÉSIE. $\text{S}^2\text{O}^5.\text{MgO}.6\text{HO}$.

L'hyposulfate, ou *dithionate de magnésie*, se présente en prismes à six pans, inaltérables à l'air, solubles dans 0,85 p. d'eau froide. Il fond dans son eau de cristallisation et laisse après calcination un résidu de sulfate.

SULFITE DE MAGNÉSIE. $\text{SO}^2.\text{MgO}.6\text{HO}$.

Le sulfite de magnésie est blanc, peu soluble dans l'eau et possède une saveur terreuse avec un arrière-goût sulfureux. Il est soluble dans l'acide sulfureux : cette dissolution abandonne, par l'évaporation, des cristaux transparents qui affectent la forme de prismes rhomboïdaux et qui perdent leur transparence à l'air par la formation de sulfate. Chauffé à l'abri de l'air, ce sel perd son eau de

crystallisation et donne une masse qui plus tard devient gommeuse ; lorsque la température s'élève, l'acide sulfureux se dégage complètement et il reste de la magnésie pure.

SULFITE DE MAGNÉSIE ET D'AMMONIAQUE.

On prépare un sulfite ammoniaco-magnésien $(\text{SO}^2 \cdot \text{AzH}^3 \cdot \text{HO}) \cdot (\text{SO}^2 \cdot \text{MgO}) \cdot 12\text{HO}$, en dissolvant à froid de la magnésie dans du sulfite d'ammoniaque ; ce sel se présente en cristaux transparents, peu solubles, du type clinorhombique. Si l'on opère à chaud, la magnésie déplace toute l'ammoniaque.

HYPOSULFITE DE MAGNÉSIE. $\text{S}^2\text{O}^2 \cdot \text{MgO} \cdot 6\text{HO}$.

PROPRIÉTÉS. — L'hyposulfite, ou *thiosulfate de magnésie*, cristallise en petits prismes rectangulaires terminés par les faces de l'octaèdre. Ce sel se conserve sans altération au contact de l'air ; à 170° , il perd environ la moitié de son eau de cristallisation et se décompose à une température plus élevée en dégageant du soufre et de l'acide sulfureux et laissant comme résidu un mélange composé de magnésie, de sulfate et de sulfite de magnésie. Il est soluble dans l'eau.

PRÉPARATION. — On obtient l'hyposulfite de magnésie en ajoutant de l'acide sulfureux à une solution de sulfure de magnésium jusqu'à ce qu'elle soit décolorée, ou en faisant bouillir avec de la fleur de soufre une dissolution de sulfite de magnésie dans l'acide sulfureux, ou bien encore par double décomposition avec le thiosulfate de baryte.

HYPOSULFITE DE POTASSE ET DE MAGNÉSIE.

L'hyposulfite double de potasse et de magnésie, $(\text{S}^2\text{O}^2 \cdot \text{KO}) \cdot (\text{S}^2\text{O}^2 \cdot \text{MgO}) \cdot 6\text{HO}$, se présente en cristaux hygroscopiques, du système régulier, quand on évapore un mélange des deux hyposulfites.

SÉLÉNIATE DE MAGNÉSIE. $\text{SeO}^3 \cdot \text{MgO}$.

Le séléniate de magnésie présente une grande analogie avec le sulfate de magnésie par sa forme cristalline, sa solubilité et toutes ses autres propriétés.

SÉLÉNITES DE MAGNÉSIE.

L'acide sélénieux forme deux combinaisons avec la magnésie. Le *sélénite neutre*, $\text{SeO}^2 \cdot \text{MgO}$, est peu soluble dans l'eau ; il cristallise en petits prismes à quatre

pans ou en petites tables quadrangulaires renfermant de l'eau de cristallisation. Chauffé au rouge, il n'entre pas en fusion, mais acquiert un éclat semblable à celui de l'émail et attaque le verre qu'il remplit d'une quantité de bulles. On le prépare en décomposant le carbonate de magnésie par l'acide sélénieux.

Le *bisélénite* ou *anhydrosélénite*, $(\text{SeO}^2)^2 \cdot \text{MgO}$, forme une masse molle, déliquescente, incristallisable, qu'on obtient en dissolvant le sel précédent dans l'acide sélénieux et enlevant l'excès d'acide par l'alcool (Berzélius).

TELLURATES DE MAGNÉSIE.

Le *tellurate neutre de magnésie*, $\text{TeO}^3 \cdot \text{MgO}$, est un sel blanc, floconneux, plus soluble dans l'eau que les autres tellurates alcalino-terreux. Le *tellurate acide*, $(\text{TeO}^3)^2 \cdot \text{MgO}$, plus soluble que le précédent, s'obtient par double décomposition avec le sel correspondant de soude (Berzélius).

TELLURITES DE MAGNÉSIE.

Le *tellurite neutre de magnésie* est blanc, floconneux, soluble; on l'obtient en mélangeant des solutions concentrées de tellurite de soude et d'un sel de magnésie. La dissolution se trouble au contact de l'air et se transforme en carbonate et en *quadritellurite de magnésie* (Berzélius).

CARBONATE NEUTRE DE MAGNÉSIE. $\text{CO}^2 \cdot \text{MgO}$.

CO^2	22,00	52,38
MgO	20,00	47,62
	<hr/>	<hr/>
	42,00	100,00

ÉTAT NATUREL. — Le carbonate neutre de magnésie se trouve dans la nature à l'état amorphe et quelquefois cristallisé; les minéralogistes lui donnent le nom de *giobertite*.

Le minéral cristallisé n'est connu que dans un petit nombre de localités : à Snarum (Norvège), à Traverselle (Piémont), les cristaux sont engagés dans la serpentine ou le schiste talqueux; à Gannhof (Saxe), dans le mélaphyre; au Salzburg, dans le gypse. Les cristaux ont la forme rhomboédrique et présentent trois clivages également faciles, parallèles aux faces du rhomboèdre, dont l'angle est de $107^{\circ} 30'$ à $107^{\circ} 32'$.

Les masses compactes forment des couches ou des filons au milieu du gneiss, des grauwackes, des schistes talqueux ou des serpentines en Autriche, en Styrie, dans le Tyrol, en Silésie, en Grèce, etc.

La giobertite n'est jamais complètement pure. Les cristaux les mieux définis contiennent presque toujours une petite quantité de protoxydes de fer et de manganèse qui remplacent une proportion correspondante de magnésie. La gio-

bertite terreuse renferme quelquefois des proportions variables de silice et d'eau; on la désigne alors sous le nom de *baudissérite* ou *magnésie carbonatée silicifère*.

PROPRIÉTÉS. — Le carbonate de magnésie naturel a pour densité 3,056. Pulvérisé et humecté d'eau, il présente une réaction alcaline, de même que le sel préparé.

Ce sel est très peu soluble dans l'eau; mais sa solubilité peut être considérablement augmentée par la présence de certaines substances. Ainsi un litre d'eau renfermant 60 grammes de sulfate de magnésie dissout jusqu'à 5 grammes de carbonate; cette solution se trouble par la chaleur, mais s'éclaircit de nouveau par le refroidissement.

Le carbonate neutre de magnésie, de même que les carbonates basiques, se dissout facilement dans une eau chargée d'acide carbonique, en proportion d'autant plus grande que la pression est plus élevée. Sous la pression d'une atmosphère, il faut 761 parties d'eau pour dissoudre 1 partie de carbonate; à 6 atmosphères, il suffit de 76 parties d'eau (Wagner, *J. prakt. Chem.*, CII, 233). Cette solution a une réaction alcaline et une saveur amère; elle se trouble à 75°, mais s'éclaircit de nouveau par le refroidissement. A la longue, une partie de l'acide carbonique se dégage lentement, et il se dépose de beaux cristaux hexaèdres, transparents, qui ont pour formule $\text{CO}^2 \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{HO}$; ces cristaux sont inaltérables à l'air et résistent à l'action de l'eau bouillante.

Si la température à laquelle se décompose cette dissolution est très basse, les cristaux tabulaires qui se déposent ont pour formule $\text{CO}^2 \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{HO}$. Ils sont beaucoup plus altérables que les précédents; ils s'effleurissent à l'air et commencent à perdre de l'acide carbonique à 70°. L'eau bouillante les transforme rapidement en une poudre grenue $(\text{CO}^2)^4 \cdot (\text{MgO})^6 \cdot 5\text{HO}$, qui, en perdant de nouveau de l'acide carbonique par l'action prolongée de l'eau et de la chaleur, donne de la *magnésie blanche* $(\text{CO}^2)^3 \cdot (\text{MgO})^4 \cdot 4\text{HO}$.

Le carbonate anhydre de magnésie ne commence à perdre son acide carbonique qu'au delà de 300°; il se décompose partiellement par l'ébullition avec l'eau.

Ce sel est dissous par les borates alcalins à froid; il se sépare de la dissolution à chaud pour disparaître de nouveau à froid (Wittstein, *Arch. Pharm.* (3), 6, 40).

PRÉPARATION. — Quand on évapore à chaud, dans un courant continu d'acide carbonique, la dissolution de bicarbonate de magnésie, elle laisse déposer de petits cristaux de carbonate neutre et anhydre qui ont la forme de l'aragonite (Rose). On obtient des cristaux rhomboédriques, lorsqu'on maintient à 150° la même solution dans un vase très résistant, muni d'un bouchon poreux qui laisse échapper lentement l'acide carbonique; ces cristaux sont à peine attaquables par les acides affaiblis (de Sénarmont).

On peut encore préparer le carbonate de magnésie anhydre en décomposant le carbonate de chaux par le chlorure de magnésium (Marignac) ou le carbonate de soude par le sulfate de magnésie dans un tube fermé aux deux bouts et chauffé à 160° (de Sénarmont).

USAGES. — La giobertite a reçu depuis quelques années des applications variées. Ainsi, elle sert à préparer du sulfate de magnésie et à obtenir de l'acide carbonique pur et sans odeur. On l'emploie pour la fabrication de briques et de matériaux réfractaires, et elle pourrait de plus être utilisée pour des mortiers hydrauliques résistant à l'eau de mer. Enfin, mise dans les chaudières à vapeur qui sont alimentées par les eaux sulfatées acides sortant des mines, elle neutralise leur acide sans donner, comme la chaux, un dépôt pierreux sur les parois.

BICARBONATE TRIMAGNÉSIQUE. $(\text{CO}^2)^3.(\text{MgO})^3.3\text{HO}$.

On obtient ce sel en petits cristaux grenus en précipitant le sulfate de magnésie par un grand excès de carbonate de soude, faisant bouillir jusqu'à ce que le précipité cristallise, puis faisant encore bouillir avec de l'eau pure (Fritsche, *Poggend. Ann.*, t. XXXVII, 310). On peut l'assimiler à un sel double dans lequel 1 équivalent d'eau jouerait le rôle d'un équivalent d'acide et lui donner pour formule $(\text{MgO}.\text{CO}^2)^2.(\text{MgO}.\text{HO}).2\text{HO}$.

TRICARBONATE TÉTRAMAGNÉSIQUE. $(\text{CO}^2)^3.(\text{MgO})^4.4\text{HO}$.

3 CO ²	66,00	36,26
4 MgO	80,00	43,96
4 HO	36,00	19,78
	182,00	100,00

PROPRIÉTÉS. — Ce sel, plus connu sous le nom de *magnésie blanche* des pharmaciens, ou *magnesia alba*, se trouve dans le commerce sous forme de gros pains rectangulaires, blancs et légers.

Il est plus soluble à froid qu'à chaud. Pour dissoudre 1 partie de magnésie blanche, il faut 2500 parties d'eau à 18°, et 9000 parties d'eau bouillante (Fyffe). Les sels ammoniacaux favorisent cette dissolution; aussi il ne se forme pas du tout ou presque pas de sous-carbonate de magnésie quand on ajoute du carbonate d'ammoniaque à un sel de magnésie. Les sels ammoniacaux empêchent également la précipitation à froid de la magnésie par les carbonates alcalins; si l'on veut, dans ce cas, obtenir cette précipitation, il est indispensable de faire bouillir la solution jusqu'à expulsion complète de l'ammoniaque.

Ce sel ne paraît pas s'altérer par une ébullition prolongée avec l'eau.

On peut le considérer comme un sel double $(\text{CO}^2.\text{MgO})^2.(\text{MgO}.\text{HO}).3\text{HO}$, dans lequel 1 équivalent d'eau remplirait le rôle d'un équivalent d'acide.

PRÉPARATION. — On prépare la magnésie blanche en faisant bouillir une dissolution d'un sel de magnésie, chlorure ou sulfate, avec un léger excès de carbonate de potasse; il se dégage de l'acide carbonique et toute la magnésie se précipite à l'état de sel basique. Après avoir lavé ce précipité, on l'introduit dans des moules de bois, où on le fait sécher.

Si cette double décomposition se faisait à froid, il resterait dans la liqueur une quantité très notable de magnésie à l'état de bicarbonate, et le précipité obtenu aurait pour composition $(\text{CO}^2)^4 \cdot (\text{MgO})^5 \cdot 10\text{HO}$. Chauffé vers 100° avec de l'eau privée d'acide carbonique, ce précipité perd d'abord 5 équivalents, puis, par une ébullition prolongée, il se change en tricarbonaté tétramagnésique, $(\text{CO}^2)^3 \cdot (\text{MgO})^4 \cdot 4\text{HO}$.

Ces réactions expliquent pourquoi la composition de la magnésie blanche du commerce n'est pas constante; elle varie avec la durée de l'ébullition et correspond plus généralement à la formule $(\text{CO}^2)^4 \cdot (\text{MgO})^5 \cdot 5\text{HO}$.

On peut, pour la préparation de ce sel, utiliser les eaux minérales chargées de sulfate de magnésie, comme en Bohême et en Angleterre, ou les eaux mères des marais salants qui contiennent de la magnésie à l'état de chlorure et de sulfate.

Le *procédé Pattinson* consiste à cuire la dolomie à la façon du gypse, puis à soumettre le mélange de magnésie et de carbonate de chaux ainsi obtenu à l'action de l'acide carbonique sous pression. Il se forme une dissolution de bicarbonate de magnésie, que l'on sépare du carbonate de chaux par décantation et que l'on porte à ébullition par un courant de vapeur d'eau. Dans ces conditions, il se dépose de la magnésie blanche avec l'aspect et la légèreté de celle que donne le procédé ordinaire du carbonate alcalin (*Bull. Soc. d'encouragement*, 1873).

ÉTAT NATUREL. — On a rencontré à Hoboken, dans le New-Jersey, un minéral en aiguilles déliées, recouvrant la magnésie hydratée et présentant la composition suivante :

Acide carbonique.....	36,82
Magnésie	42,41
Oxyde de fer.....	1,66
Eau.....	18,53
Silice.....	0,57
	99,99

Ce minéral, auquel on a donné le nom d'*hydro-magnésie* ou *lancastérite*, est probablement un mélange de magnésie et de sous-carbonate, car il est impossible de représenter par une formule simple les nombres donnés par les analyses.

USAGES. — La magnésie blanche est fréquemment employée en pharmacie pour la préparation de la magnésie et pour l'imitation de certaines eaux minérales acidulées. Elle entre dans la plupart des formules officinales de *poudres* et de *tablettes absorbantes* usitées contre les aigreurs de l'estomac et autres dérangements chroniques des fonctions digestives.

CARBONATE DE POTASSE ET DE MAGNÉSIE.

Le chloruré de magnésium, mis en digestion avec un excès de bicarbonate de

potasse, donne, après quelques jours, des cristaux volumineux dont la forme est celle d'un prisme rhomboïdal très oblique. C'est un carbonate double de potasse et de magnésie, dont la composition est représentée par la formule $(\text{CO}^2.\text{KO}).(\text{CO}^2.\text{MgO})^2.9\text{HO}$.

Ces cristaux ne peuvent se dissoudre dans l'eau sans se décomposer. Chauffés à 100°, ils deviennent opaques; à une température plus élevée ils perdent de l'acide carbonique, puis se décomposent complètement en laissant un mélange de magnésie et de carbonate de potasse neutre.

Quand on maintient à la température de 60 à 70° pendant douze à quinze heures un mélange de magnésie blanche et de bicarbonate de potasse, ou bien quand, dans la préparation précédente, on remplace le bicarbonate de potasse par le sesquicarbonate, on obtient un autre carbonate double $(\text{CO}^2.\text{KO}).\text{CO}^2.\text{MgO}.4\text{HO}$, très altérable par l'eau (Deville).

CARBONATE DE SOUDE ET DE MAGNÉSIE.

On obtient un carbonate double de soude et de magnésie en faisant digérer à 70° de la magnésie blanche avec une solution de bicarbonate de soude. Ce sel est anhydre et a pour formule $(\text{CO}^2.\text{NaO}).(\text{CO}^2.\text{MgO})$. Il cristallise en petits prismes hexagonaux, réguliers, pyramidés (Deville).

CARBONATE DE MAGNÉSIE ET D'AMMONIAQUE.

Quand on ajoute un grand excès de bicarbonate d'ammoniaque à une solution de sulfate de magnésie, il se forme des cristaux nacrés à une température très basse et une poudre grenue à la température ordinaire. Les cristaux ont pour formule $(\text{CO}^2.\text{MgO}).(\text{CO}^2.\text{AzH}^3.\text{HO}).5\text{HO}$; la poudre grenue est également un sel de la même composition, mais qui ne contient que 4 équivalents d'eau (Favre, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. X, p. 474).

Si l'on remplace le bicarbonate d'ammoniaque par le sesquicarbonate, on obtient un sel basique de la formule $(\text{CO}^2.\text{MgO}).(\text{CO}^2.\text{AzH}^3.\text{HO})^2.4\text{HO}$, qui cristallise en rhomboédres transparents. Ce sel est insoluble dans le carbonate d'ammoniaque, mais soluble dans l'eau; sa solution aqueuse se décompose par l'ébullition en abandonnant le carbonate d'ammoniaque et déposant le carbonate de magnésie (Guibourt).

CARBONATE DE CHAUX ET DE MAGNÉSIE.

Le carbonate neutre de magnésie se combine avec le carbonate de chaux et forme un sel double très répandu dans la nature, connu sous les noms de *dolomie*, *chaux carbonatée magnésifère*, *spath perlé*. Il existe en cristaux parfaitement nets ou en masses dont la texture est saccharoïde, grenue, compacte ou terreuse.

Dolomie cristallisée. — La dolomie cristallise, comme la chaux carbonatée, sous un grand nombre de formes différentes, qui dérivent d'un rhomboèdre dont l'angle est de $106^{\circ}15'$. Les cristaux se trouvent à peu près exclusivement dans des filons, dans les Alpes, dans le Piémont, en Cornouailles, au Mexique, etc. Ils se distinguent du carbonate de chaux cristallisé par une dureté un peu plus grande, par une densité plus forte (2,90) et principalement parce qu'ils font avec les acides étendus une effervescence beaucoup plus lente; c'est là du reste un caractère de la dolomie qui se retrouve dans toute les variétés de texture. Quelques cristaux bien nets ont une composition représentée par la formule $\text{CO}^2.\text{CaO}.\text{CO}^2.\text{MgO}$; mais dans la plupart, l'analyse indique la présence de protoxydes de fer et de manganèse. Un petit nombre de variétés offrent des compositions qui s'éloignent notablement de la composition normale; on peut interpréter les résultat des analyses par l'une des formules $(\text{CO}^2.\text{CaO})^3.(\text{CO}^2.\text{MgO})^2$ ou $(\text{CO}^2.\text{CaO})^2.(\text{CO}^2.\text{MgO})$.

Dolomie saccharoïde. — La dolomie saccharoïde, analogue au marbre pour son aspect, en diffère beaucoup par la texture : les grains sont des cristaux très nets qui ne sont pas enchevêtrés les uns dans les autres comme ceux du marbre. Cette variété existe dans les Alpes, dans les Pyrénées, etc., en masses considérables qui proviennent presque certainement du métamorphisme de banes calcaires. Sa composition est la même que celle des cristaux de dimensions appréciables; cependant elle contient assez souvent, en mélange intime, une certaine quantité d'argile ferrugineuse.

Dolomie grenue. — La dolomie grenue affecte le genre de gisement de la dolomie cristalline; elle se trouve en outre en couches bien réglées dans la partie inférieure du lias et dans quelques parties des terrains jurassiques et crétacés; dans ces derniers gisements, elle ne paraît avoir éprouvé aucune altération depuis son dépôt. Les grains très petits ne sont pas nettement cristallisés : ils ont un éclat particulier, et la roche est presque toujours criblée de petites cavités qui lui donnent une apparence spéciale, et colorée en gris plus ou moins jaunâtre.

Dolomie compacte ou terreuse. — La dolomie à texture compacte ou terreuse forme, comme la précédente, des couches plus ou moins puissantes dans le lias; elle est assez fréquemment mélangée d'argile ferrugineuse, de sable quartzeux et de calcaire.

Les calcaires magnésiens et dolomitiques qui sont indiqués dans divers terrains stratifiés, doivent être considérés comme contenant, à l'état de mélange plus ou moins intime et régulier, du calcaire et de la dolomie; ils contiennent presque toujours du sable quartzeux, de l'argile, de l'oxyde de fer et quelquefois de l'oxyde de manganèse.

USAGES. — Certaines variétés de dolomie mêlée d'argile peuvent être employées pour la fabrication de la chaux hydraulique.

On prépare, avec la dolomie calcinée, des briques réfractaires qui servent au

garnissage intérieur des cornues, dans le procédé Thomas Gilchrist de déphosphoration des fontes.

RHODIZONATE DE MAGNÉSIE.

Ce sel est d'un rouge grenat; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

CROCONATE DE MAGNÉSIE.

Le croconate de magnésie cristallise en prismes pyramidés, solubles dans l'eau.

PHOSPHATE DE MAGNÉSIE BASIQUE.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS. — Le phosphate de magnésie basique s'obtient par précipitation des sels de magnésie par le phosphate basique de soude desséché, ou par l'action prolongée de l'eau bouillante sur le phosphate acide. Il a pour formule $\text{PhO}^5.3\text{MgO}.7\text{HO}$.

Ce sel, récemment précipité, se dissout à la longue dans 5000 parties d'eau; les sels alcalins augmentent un peu cette solubilité.

ÉTAT NATUREL. — Le phosphate de magnésie basique se rencontre en petite quantité, mélangé avec le phosphate de chaux, dans les os des animaux, dans les semences de diverses espèces de graminées et dans certains calculs urinaires.

Combiné au chlorure et au fluorure de magnésium, il constitue un minéral très rare, appelé *wagnérite* ou *pleuroclase*, d'un jaune topaze, cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques. Sa composition est exprimée par la formule $\text{PhO}^5.3\text{MgO}.\text{(Cl,Fl)Mg}$.

On a reproduit ce minéral artificiellement par la méthode que nous avons décrite pour la préparation de l'apatite; il a pour formule $\text{PhO}^5.\text{(MgO)}^3.\text{ClMg}$. Il a été également possible d'obtenir une *wagnérite de chaux*, que l'on n'a pas encore trouvée à l'état naturel, et dont la composition correspond à la formule $\text{PhO}^5.\text{(CaO)}^3.\text{ClCa}$.

PHOSPHATE NEUTRE DE MAGNÉSIE.

PRÉPARATION. — On prépare le phosphate neutre de magnésie, soit en versant goutte à goutte une dissolution d'acide phosphorique dans de l'acétate de magnésie, soit en mêlant des dissolutions chaudes et concentrées de phosphate de soude et de sulfate de magnésie. Ce sel se dépose, pendant le refroidissement, en aiguilles hexagonales qui ont pour formule $\text{PhO}^5.\text{(MgO)}^2.\text{(HO)}.14\text{HO}$.

Quand on fait digérer pendant plusieurs jours un excès de carbonate de magnésie avec de l'acide phosphorique, on obtient des cristaux renfermant neuf équivalents d'eau, et la liqueur filtrée, évaporée à 100°, laisse déposer de petits

cristaux très brillants de phosphate à 6 HO, paraissant appartenir au type anorthique (Debray).

PROPRIÉTÉS. — Les cristaux à quatorze équivalents d'eau sont efflorescents. A 100° ils perdent huit équivalents d'eau, puis les six autres à 175°. A une température plus élevée, le sel subit une modification isomérique et se transforme en pyrophosphate.

Le phosphate neutre de magnésie est très soluble dans les acides faibles, mais peu soluble dans l'eau. Il faut 322 parties d'eau froide pour dissoudre 1 partie de sel cristallisé; cette solution se trouble vers 50°, puis le sel se décompose à l'ébullition, et mieux vers 120°, en *phosphate acide* soluble et en phosphate de magnésie basique insoluble : $2[\text{PhO}^5 \cdot (\text{MgO})^2 \cdot \text{HO}] = \text{PhO}^5 \cdot \text{MgO} \cdot (\text{HO})^2 + \text{PhO}^5 \cdot (\text{MgO})^2$.

PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN.

PRÉPARATION. — Le phosphate double d'ammoniaque et de magnésie s'obtient quand on traite une solution d'un sel magnésien par du phosphate d'ammoniaque et de l'ammoniaque, ou bien par un phosphate soluble avec addition d'ammoniaque et d'un sel ammoniacal. La précipitation n'est complète que si on ajoute un excès de phosphate et un excès d'ammoniaque; elle est facilitée par l'agitation, et elle ne se produit qu'après quelques heures si les solutions sont très étendues.

PROPRIÉTÉS. — Ce sel a pour formule $\text{PhO}^5 \cdot \text{AzH}^3 \cdot \text{HO} \cdot (\text{MgO})^2 \cdot 12 \text{HO}$; il cristallise en petits prismes quadrangulaires pointés, transparents. Dans le vide, il perd de l'eau et de l'ammoniaque. Exposé à la température rouge, il devient subitement incandescent, se décompose et laisse pour résidu du pyrophosphate de magnésie.

Le phosphate ammoniaco-magnésien est presque insoluble dans l'eau, qui n'en dissout que 0,019 pour 100, lorsqu'il est récemment précipité; il se dissout en proportion appréciable dans un certain nombre de solutions salines un peu concentrées, et complètement dans les acides, même dans l'acide acétique et dans l'acide carbonique.

Berzélius a indiqué un autre phosphate ammoniaco-magnésien $(\text{PhO}^5)^2 \cdot (\text{AzH}^3 \cdot \text{HO})^2 \cdot (\text{MgO})^2 \cdot (\text{HO})^2 \cdot 8 \text{HO}$, qui se précipite sous forme de petites aiguilles quand on mélange des dissolutions bouillantes et concentrées de sulfate de magnésie et de phosphate d'ammoniaque. D'après plusieurs chimistes, ce sel double serait identique au précédent.

En faisant bouillir une dissolution d'un équivalent de sulfate de magnésie et d'un équivalent de phosphate d'ammoniaque, on obtient des cristaux cubiques de la formule $\text{PhO}^5 \cdot \text{AzH}^3 \cdot \text{HO} \cdot (\text{MgO})^2 \cdot 2 \text{HO}$. Ce sel se distingue du sel double à douze équivalents d'eau en ce qu'il est insoluble dans le citrate d'ammoniaque. Séché à 100°, il ne supporte aucun changement (Millot et Maquenne, *Bull. Soc. chim.* (2), 23, 238).

ÉTAT NATUREL. — Le phosphate ammoniaco-magnésien existe dans le blé, dans l'urine humaine putréfiée, dans les calculs urinaires du cochon et dans quelques autres concrétions, notamment dans celles du cæcum du cheval.

L'urine, mêlée avec une dissolution de chlorure de magnésium et abandonnée à elle-même pendant plusieurs semaines, laisse déposer environ 7 pour 100 de son poids de phosphate ammoniaco-magnésien (Boussingault). D'après M. Pellet (*Acad. des sc.*, 12 avril 1880) l'ammoniaque se trouve dans les végétaux principalement sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien ; on peut supposer que c'est à cet état que l'acide phosphorique et la magnésie pénètrent dans les plantes, car le phosphate ammoniaco-magnésien est soluble dans les liquides extraits des végétaux.

Ce sel, cristallisé en prismes orthorhombiques hémihédres, a été signalé sous le pavé de la ville de Hambourg et dans le guano de la baie de Saldanha (côte d'Afrique) ; on lui a donné le nom de *struvite*.

USAGES. — Le phosphate ammoniaco-magnésien a été préconisé comme engrais. Dans l'analyse chimique, on produit ce sel pour le dosage de l'acide phosphorique ou de la magnésie.

PHOSPHATE DE POTASSE ET DE MAGNÉSIE.

On prépare le phosphate double de potasse et de magnésie en dissolvant de la magnésie dans du phosphate acide de potasse. Au bout de quelques jours, le sel cristallise en aiguilles rhomboïdales de la formule $\text{PhO}^5 \cdot \text{KO} \cdot (\text{MgO})^2 \cdot 12\text{HO}$. Il perd dix équivalents d'eau à 110° et le reste par la calcination.

PHOSPHATE DE SOUDE ET DE MAGNÉSIE.

Ce sel s'obtient comme le précédent. Il cristallise en prismes microscopiques ; sa formule est $\text{PhO}^5 \cdot \text{NaO} \cdot (\text{MgO})^2 \cdot 18\text{HO}$. Il perd seize équivalents d'eau à 110° (Schræcker et Violet, *Ann. der Chim. u. Pharm.*, t. CXL, p. 229).

PYROPHOSPHATE DE MAGNÉSIE. $\text{PhO}^5 \cdot 2\text{MgO}$.

On obtient ce sel par la calcination au rouge du phosphate neutre de magnésie ou du phosphate ammoniaco-magnésien, ou bien par la précipitation du pyrophosphate de soude par le sulfate de magnésie avec addition de carbonate d'ammoniaque.

Préparé par précipitation, il est d'abord amorphe, puis devient peu à peu cristallin, et renferme cinq équivalents d'eau ; par la calcination, il perd d'abord son eau et repasse avec incandescence de l'état cristallin à l'état amorphe. Il est assez soluble dans le carbonate d'ammoniaque en excès.

PHOSPHITE DE MAGNÉSIE. $\text{PhO}^3.(\text{MgO})^2$.

On prépare le phosphite de magnésie en traitant la magnésie par l'acide phosphoreux. Ce sel exige 400 parties d'eau pour se dissoudre ; cette dissolution l'abandonne par évaporation sous forme de croûtes cristallines à six équivalents d'eau. Soumis à l'action de la chaleur dans une cornue, il produit un dégagement de lumière, laisse un dépôt de phosphore et se trouve transformé en phosphate. Il s'unit au phosphite d'ammoniaque pour former un sel double cristallin, très peu soluble dans l'eau.

HYPOPHOSPHITE DE MAGNÉSIE.

L'hypophosphite de magnésie, $\text{PhO.MgO}.8\text{HO}$, cristallise en octaèdres réguliers, durs et volumineux, efflorescents, très solubles dans l'eau. On l'obtient en faisant bouillir l'oxalate de magnésie avec l'hypophosphite de chaux, filtrant et concentrant (H. Rose).

ARSÉNIATES DE MAGNÉSIE.

On connaît trois arséniate de magnésie : un *arséniate neutre*, $\text{AsO}^5.(\text{MgO})^2.\text{HO}$, insoluble dans l'eau, cristallisable dans l'acide acétique ; un *biarséniate*, $\text{AsO}^5.\text{MgO}$, très soluble, qui se présente sous l'aspect d'une masse gommeuse, et un *sous-arséniate*, $\text{AsO}^5.(\text{MgO})^3.15\text{HO}$, que l'on obtient en précipitant la dissolution d'un sel de magnésie par le sous-arséniate de soude (Graham).

ARSÉNIATE AMMONIACO-MAGNÉSIE. $\text{AsO}^5.\text{AzH}^3.\text{HO}.\text{(MgO)}^2.12\text{HO}$.

On prépare ce sel en versant un sel de magnésie soluble dans une dissolution d'acide arsénique rendue préalablement ammoniacale. Il se dépose, au bout de quelques instants, de petits cristaux qui exigent plus de 600 parties d'eau pour se dissoudre. Calciné, ce sel se transforme en *pyroarséniate de magnésie*.

On a proposé l'emploi de l'arséniate ammoniaco-magnésien pour séparer l'acide arsénique de l'acide arsénieux. Ce dernier acide ne forme pas en effet de sel double avec l'ammoniaque et la magnésie (Levol).

ARSÉNIATE DE CHAUX ET DE MAGNÉSIE.

La *pikropharmacolite* est un arséniate de chaux renfermant de la magnésie à l'état de combinaison ; elle ne se trouve qu'en globules fibreux rayonnés ou

même en masses terreuses. Voici la composition de la pikropharmacolite de Riechelsdorff, d'après Stromeyer :

Acide arsénique.....	46,971
Chaux.....	24,646
Magnésie.....	3,218
Oxyde de cobalt.....	0,998
Eau.....	22,977
	<hr/>
	99,810

ARSÉNITE DE MAGNÉSIE. $\text{AsO}_3 \cdot (\text{MgO})^2$.

L'arsénite de magnésie est une poudre blanche que l'on obtient en décomposant un sel de magnésie par un arsénite alcalin. L'acide arsénieux que l'on fait passer sur de la magnésie caustique est absorbé, sans qu'il se produise de l'acide arsénique et de l'arsenic métallique (Berzélius). Ce sel, séché à 205°, se transforme en *pyroarsénite* (Bloxam).

BORATES DE MAGNÉSIE.

L'acide borique se combine avec la magnésie en plusieurs proportions.

1° Le *borate tribasique*, $\text{BO}_3 \cdot (\text{MgO})^3$, que l'on appelle aussi *borate normal* ou *orthoborate*, se produit quand on maintient à la haute température d'un four à porcelaine un mélange de magnésie et d'acide borique en excès. L'excès d'acide se volatilise peu à peu et abandonne des cristaux radiés, à aspect nacré, très difficilement fusibles, insolubles dans l'eau et solubles dans les acides (Ebelmen, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXIII, p. 50).

On peut préparer ce sel par voie humide, en ajoutant une solution bouillante de borax à une solution également bouillante de sulfate de magnésie, ou en faisant bouillir une solution de borate de soude et de magnésie. On obtient un précipité gélatineux, qui se dessèche en une masse terreuse blanche; il contient 9 équivalents d'eau qu'il perd par la calcination.

Ce sel est un peu soluble dans l'eau froide; sa solution est alcaline, se trouble par l'ébullition et abandonne à l'évaporation un vernis transparent (Wöhler).

2° Le *métaborate de magnésie*, $\text{BO}_3 \cdot \text{MgO} \cdot 8\text{HO}$, cristallise en longues aiguilles déliées et limpides, réunies en faisceaux, qui se forment quand on chauffe un mélange de borax et de sulfate de magnésie et qu'on abandonne ensuite pendant longtemps la liqueur claire à un froid de 0°. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau bouillante, mais solubles dans l'acide chlorhydrique et reprecipitables par l'ammoniaque; la chaleur les rend opaques.

3° La *boracite*, ou *magnésie boratée*, est un *tétraborate tribasique*, $(\text{BO}_3)^4 \cdot (\text{MgO})^3$, que l'on trouve, à l'état naturel, dans les gypses intercalés dans les terrains crayeux de Lünebourg (Brunswick) et de Segeberg (Holstein). Ce minéral cristallise en cubes ou sous des formes qui dérivent du cube; il est anhydre; sous l'influence de la chaleur, il entre en fusion et devient électrique.

4° On obtient le *triborate de magnésie*, $(\text{BO}^3)^3 \cdot \text{MgO} \cdot 8 \text{HO}$, en faisant bouillir de l'acide borique avec de l'eau et de la magnésie hydratée, filtrant et faisant cristalliser. Ce sel a une réaction alcaline ; il est soluble dans 75 parties d'eau froide, et sa dissolution ne se trouble pas par l'ébullition. Par la calcination, il perd de l'eau en même temps qu'un peu d'acide borique et laisse une masse spongieuse.

5° L'*hexaborate de magnésie*, $(\text{BO}^3)^6 \cdot \text{MgO} \cdot 18 \text{HO}$, se produit en même temps que le précédent, sous forme d'une poudre grenue qui s'agglutine par la calcination. On ne peut pas le préparer par précipitation de l'hexaborate de potasse.

BORATE DE SOUDE ET DE MAGNÉSIE.

Le borate de magnésie forme avec le borax, ou biborate de soude, un sel double dont la formule peut s'écrire : $(\text{BO}^3)^5 \cdot (\text{MgO})^2 \cdot \text{NaO} \cdot 30 \text{HO}$ ou $(\text{BO}^3 \cdot \text{MgO}) \cdot (\text{BO}^3)^2 \cdot \text{MgO} \cdot [(\text{BO}^3)^2 \cdot \text{NaO}] \cdot 30 \text{HO}$. Ce sel cristallise en prismes clinorhombiques, volumineux et brillants, légèrement efflorescents, qui ont la solubilité du borax. Sa solution aqueuse se trouble par l'ébullition en déposant du triborate de magnésie (Rammelsberg).

BORATE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE.

Ce sel double se produit sous forme de croûtes cristallines solubles, quand on laisse évaporer un mélange de borate d'ammoniaque et de chlorure de magnésium dissous dans l'eau. Sa solution aqueuse se trouble par l'ébullition en dégageant de l'ammoniaque (Rammelsberg).

BORATE DE CHAUX ET DE MAGNÉSIE.

L'*hydroboracite* est un borate double de chaux et de magnésie $(\text{BO}^3)^3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 6 \text{HO}$, qui se trouve dans le Caucase. Ce minéral se présente en petites masses blanches, fibreuses, ressemblant au gypse.

SEL DOUBLE DE BORATE DE SOUDE ET DE CHLORURE DE MAGNÉSIUM.

Dans la partie supérieure du gisement salin de Stassfurt, on observe un sel double ayant pour composition $(4 \text{BO}^3 \cdot 3 \text{MgO})^2 \cdot \text{MgCl}$, auquel on a donné le nom de *stassfurtite* ; c'est une substance blanche, à cassure unie ou écailleuse, qui, au microscope, paraît formée par l'agglomération de petits cristaux prismatiques assez allongés. Elle est presque entièrement insoluble dans l'eau.

SILICATES DE MAGNÉSIE.

La silice et la magnésie peuvent se combiner en plusieurs proportions. On connaît un grand nombre de silicates magnésiens naturels, anhydres ou hydratés ;

il existe en outre des silicates multiples plus ou moins complexes, dans lesquels la magnésie entre comme base.

SILICATES MAGNÉSIENS ANHYDRES.—Le *péridot* est un orthosilicate de magnésie $\text{SiO}^2.(\text{MgO})^2$, dans lequel une partie de la magnésie est d'ordinaire remplacée par du protoxyde de fer qui lui donne une teinte verte. On le rencontre en cristaux du type orthorhombique, en masses amorphes ou grenues, surtout dans les trapps, les basaltes, les dolérites, les laves; c'est une partie constituante de la lherzolithe, roche composée de péridot, d'énstatite et de spinelle.

L'*énstatite*, $(\text{SiO}^2)^2.(\text{MgO})^2$, forme des masses fibreuses ou lamelleuses dans certaines serpentines en Moravie et dans les Vosges.

Le *talc*, $(\text{SiO}^2)^3.(\text{MgO})^6$, est généralement feuilleté, susceptible de se diviser en lames minces plus ou moins transparentes, qui offrent deux axes de double réfraction; quelquefois il est compact ou composé d'écaillés. Ce minéral se trouve en amas ou en filons dans différentes roches de cristallisation.

SILICATES MAGNÉSIENS HYDRATÉS. — Ces silicates ont beaucoup d'analogie entre eux. Ce sont presque tous des matières compactes, ne présentant que quelques indices de clivage, douces ou onctueuses au toucher, tendres et à poussière douce.

La *stéatite*, dont la variété la plus connue est la *craie de Briançon*, est quelquefois confondue avec le talc; elle en diffère surtout par la présence de l'eau et a pour formule $(\text{SiO}^2)^5.(\text{MgO})^5.2\text{HO}$.

La *magnésite*, $\text{SiO}^2.\text{MgO}.\text{HO}$, se rencontre dans les serpentines et dans les formations tertiaires. Certaines variétés compactes, qui proviennent de l'Asie Mineure, sont employées sous le nom d'*écume de mer*, dû à leur légèreté, pour fabriquer des pipes.

La *serpentine* n'a pas une composition constante; cependant, dans la plupart des cas, elle paraît se rapprocher de la formule $(\text{SiO}^2)^4.(\text{MgO})^2.(\text{HO})^3$. On peut la considérer comme une combinaison de silicate de magnésie basique et de magnésie hydratée : $2[(\text{SiO}^2)^2.\text{MgO}]^2.3(\text{MgO}.\text{HO})$.

Cette substance est plutôt une roche qu'un minéral; elle est très abondante à la surface de la terre et on la trouve dans toutes les positions géologiques. On s'en sert comme marbre ou pour la confection des poteries, sous le nom de *terre ollaire*.

Nous citerons encore, parmi les silicates magnésien hydraté :

La *villarsite*, $(\text{SiO}^2)^2.(\text{MgO})^6.3\text{HO}$;

La *deweylite*, $(\text{SiO}^2)^4.(\text{MgO})^8.8\text{HO}$;

L'*antigorite*, $(\text{SiO}^2)^2.\text{MgO}^4.\text{HO}$;

La *picrosmine*, $(\text{SiO}^2)^2.(\text{MgO})^3.3\text{HO}$;

La *picrophyllite*, $(\text{SiO}^2)^2.(\text{MgO})^3.2\text{HO}$.

SILICATE FLUORIFÈRE. — La *chondrodite* ou *humite* est un silico-fluate de magnésie, $(\text{SiO}^2)^2.(\text{MgO})^7.\text{FIMg}$, qui existe en petites masses lamelleuses dans la chaux carbonatée de Newton (New-Jersey) et d'Ersby (Finlande), ou en cristaux jaunâtres au Vésuve.

SILICATES MULTIPLES. — Le *pyroxène* et l'*amphibole* sont deux silicates calcaréo-magnésiens qui se présentent presque toujours cristallisés. Le premier a pour formule $[(\text{SiO}^3)^2 \cdot (\text{CaO})^3][(\text{SiO}^3)^2 \cdot (\text{MgO})^3]$ et le second $(\text{SiO}^3 \cdot \text{CaO})^3[(\text{SiO}^3)^2 \cdot (\text{MgO})^3]$. Dans ces minéraux la magnésie est souvent remplacée par du protoxyde de fer qui leur communique une teinte verte ou noire. On trouve souvent de beaux cristaux de pyroxène dans les scories des hauts fourneaux.

Les minéraux qu'on désigne sous le nom de *micas à un axe* peuvent être considérés comme des silicates multiples à bases de potasse, de soude, de magnésie, d'alumine et d'oxyde de fer. Les *micas à deux axes* ne contiennent pas de magnésie, mais ils renferment souvent de la lithine et des fluorures.

PRÉPARATION. — On peut obtenir artificiellement des silicates magnésiens par l'action de la silice sur la magnésie à une température élevée. C'est ainsi qu'Ébelmen a reproduit le péridot, en chauffant pendant longtemps un mélange de 4^{gr},50 de silice, 6^{gr},15 de magnésie et 6 grammes d'acide borique. En opérant sur un mélange contenant deux fois plus de silice, on obtient un sesquisilicate cristallisé, $(\text{SiO}^3)^2 \cdot (\text{MgO})^3$, qui a la même composition que l'enstatite, et qui constitue les diverses variétés de pyroxène et d'amphibole lorsqu'une partie de la magnésie est remplacée par la chaux ou les protoxydes de fer et de manganèse.

En soumettant à la chaleur rouge, pendant trois jours, de la silice et du chlorure de magnésium, on obtient des cristaux d'enstatite. Si l'on ajoute de la magnésie à ce mélange, il se produit du péridot (Hautefeuille).

Quand on met en présence, à la température rouge, la vapeur d'eau, la vapeur de magnésium et la vapeur de chlorure de silicium, l'enstatite se dépose en abondance, d'après la réaction : $3 \text{Mg} + 2 \text{Cl}^3\text{Si} + 9 \text{HO} = (\text{SiO}^3)^2 \cdot (\text{MgO})^3 + 6 \text{HCl} + 3 \text{H}$; elle se présente sous la forme d'une poudre blanche entièrement cristallisée, rappelant exactement celle que l'on rencontre dans les météorites (St. Meunier, *Acad. des sc.*, 23 février 1880).

On peut obtenir également des silicates magnésiens par voie humide, mais ils ont été fort peu étudiés. Ainsi, en précipitant du chlorure de magnésium par du silicate de potasse, on donne naissance à un précipité gélatineux qui a pour formule : $(\text{SiO}^3)^2 \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{HO}$.

ALUMINIUM

Par M. MARGOTTET

Équivalent.....	13,75
Poids atomique...	27,50
Densité.....	2,50

HISTORIQUE

Les premières recherches sur la préparation de l'aluminium remontent à l'année 1807 ; Davy essaya, mais en vain, de décomposer l'alumine par un courant électrique, et de la réduire par la vapeur de potassium.

Ørstedt, en 1824, crut avoir isolé l'aluminium ; il décomposait le chlorure d'aluminium anhydre par l'amalgame de potassium, et il obtenait, avec du chlorure de potassium, un amalgame, qui, décomposé par la chaleur, lui fournissait un métal ressemblant à l'étain. Il est probable que cet illustre chimiste employait soit du chlorure d'aluminium humide, soit un amalgame de potassium, qui contenait de la potasse hydratée, car ce n'est que mouillé avec une solution de potasse que l'aluminium s'allie au mercure.

Aussi lorsque Wöhler voulut préparer plus tard de l'aluminium par ce procédé en employant des corps purs et secs, il lui fut impossible d'obtenir un amalgame d'aluminium.

La méthode d'Ørstedt devait cependant faire époque dans l'histoire de la science ; en effet, c'est en décomposant le chlorure d'aluminium par le potassium que Wöhler parvint, en 1827, à isoler l'aluminium.

Par le même procédé, cet illustre chimiste parvint aussi à isoler le glucinium et le zirconium.

Le métal primitivement isolé par Wöhler était une poudre grise, susceptible de prendre sous le polissoir l'éclat de l'étain ; elle était très altérable à cause de son extrême division, et aussi parce qu'elle était mélangée avec du potassium ou du chlorure d'aluminium en excès. On ne pouvait donc songer à en tirer parti. Mais plus tard, en 1845, en faisant passer le chlorure d'aluminium en vapeur sur du potassium disposé dans des nacelles de platine, Wöhler obtint le métal en petits globules d'apparence métallique, malléables, sur lesquels il put constater les propriétés principales de ce corps.

Toutefois le métal ainsi obtenu n'était guère plus fusible que la fonte, sans doute à cause du platine auquel il s'était allié pendant la préparation. En outre, il décomposait l'eau à 100 degrés : ce qui fait supposer qu'il était encore imprégné de potassium ou de chlorure d'aluminium.

C'est à H. Sainte-Claire Deville que revient l'honneur d'avoir isolé, en 1854, l'aluminium à l'état de pureté parfaite et d'avoir mis en évidence les propriétés qui en font aujourd'hui un métal usuel d'une grande importance.

Au commencement de ses recherches sur l'aluminium, H. Sainte-Claire Deville, en mettant en œuvre le procédé de Wöhler, ignorait le dernier travail de ce savant ; d'ailleurs il ne cherchait point l'aluminium pour tirer un parti pratique quelconque de ses propriétés, mais bien pour s'en servir à la production d'un protoxyde d'aluminium qu'il croyait pouvoir exister dans la nature minérale au même titre que le protoxyde de fer. L'aluminium qu'il voulait préparer, par sa réaction ultérieure sur le chlorure ordinaire, devait donner le protochlorure, d'où il pensait dériver les autres composés de protoxyde d'aluminium.

Mais ce protochlorure ne se produisit pas, et il obtint, au milieu d'une masse de chlorure double d'aluminium et de potassium très fusible et volatil au rouge, de beaux globules d'une substance brillante, ductile, malléable et d'une légèreté inconnue chez les métaux usuels. Ce nouveau métal pouvait d'ailleurs être fondu au moufle sans s'oxyder, l'acide azotique l'attaquait à peine, mais l'acide chlorhydrique et la potasse le dissolvaient facilement avec dégagement d'hydrogène.

Comprenant toute l'importance des précieuses propriétés qu'il venait de mettre en évidence, et craignant de voir passer en d'autres mains l'honneur de sa découverte, H. Sainte-Claire Deville se mit aussitôt à la recherche de procédés économiques pour la fabrication industrielle de l'aluminium.

La tâche était difficile, car on ne peut isoler l'aluminium de son chlorure ou de son fluorure que par l'action des métaux alcalins, et, à ce moment, le seul métal alcalin bien connu, le potassium, coûtait 900 francs le kilogramme ; il était en outre extrêmement dangereux et ne donnait en aluminium qu'un faible rendement.

H. Sainte-Claire Deville parvint à remplacer avantageusement le potassium par le sodium, et introduisit à ce propos dans la préparation de ce dernier métal des perfectionnements tels, que le kilogramme, qui coûtait 2000 francs en 1855, vaut actuellement 10 francs.

Pour produire le chlorure d'aluminium à bon marché, il dut s'occuper aussi de la production économique de l'alumine : ce qui donna plus tard une vive impulsion à l'industrie de la bauxite et à celle de la cryolithe.

Les recherches de H. Sainte-Claire Deville, entreprises d'abord au laboratoire de chimie de l'École normale supérieure, furent ensuite continuées en grand, grâce à la libéralité de l'empereur Napoléon III, à l'usine de produits chimiques de Javel. C'est de là que provenait le métal des lingots et des divers objets en aluminium qui figuraient à l'Exposition de Paris en 1855.

Plus tard, après de nouveaux essais faits en commun à l'École normale supérieure, H. Sainte-Claire Deville, H. Debray et P. Morin installèrent la fabri-

cation industrielle de l'aluminium dans l'usine de MM. Rousseau frères, à la Glacière.

Le procédé primitif reçut là de nombreux perfectionnements; il s'améliora encore plus tard sous la direction de M. Morin dans l'usine de Nanterre. Enfin dans l'usine de MM. Merle et Usiglio à Salindres (Gard), il a reçu le degré de perfection qu'il a conservé jusqu'ici.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

L'aluminium est un métal d'une belle couleur blanche, à peine un peu bleuâtre par rapport à celle de l'argent. Lorsqu'il a été fortement écroui ou qu'il contient du fer ou du silicium, sa teinte bleue acquiert plus d'intensité. L'aspect du métal que l'on trouve dans le commerce rappelle celui de l'argent. Si on le plonge d'abord dans une dissolution faible de soude qui l'attaque légèrement, puis qu'on le lave à l'acide azotique faible pour enlever les métaux étrangers à sa surface, il acquiert un mat inaltérable, aussi beau que celui de l'argent; comme ce métal, il peut être poli facilement.

Le poids spécifique de l'aluminium fondu est 2,50. Par l'action du laminoir, cette densité s'élève jusqu'à 2,67 (Deville).

Grâce à cette faible densité qui est à peu près celle du verre, l'aluminium a pris place dans le commerce pour remplacer les métaux usuels, le fer, le cuivre, dans un grand nombre de cas; par exemple dans la construction des fléaux de balance de précision, des tubes de lunettes, etc.

L'aluminium récemment fondu a la dureté de l'argent vierge; il est rayé par un fil ou une feuille mince d'argent; mais par l'écrouissage il acquiert la dureté du fer en même temps qu'il devient élastique. Sa malléabilité est comparable à celle de l'or et de l'argent; aussi peut-on l'obtenir par le battage en feuilles extrêmement minces; on peut encore en faire des fils très fins, à la condition de le recuire souvent à une douce chaleur.

La ténacité d'un fil d'aluminium est comprise entre celle du zinc et celle de l'étain; par l'écrouissage elle peut atteindre celle du cuivre écroui. Comme la fonte douce, l'aluminium se laisse aisément limer sans encrasser l'outil.

Sa conductibilité électrique est huit fois plus grande que celle du fer (Deville).

Elle est égale à 51,3 si celle du cuivre est égale à 100; à 33,74, à 19°,6, celle de l'argent étant égale à 100. Il est faiblement magnétique.

La chaleur spécifique de l'aluminium est 0,2181; elle est supérieure à celle de tous les autres métaux usuels: ce qui s'accorde bien avec la faible valeur de son poids atomique.

Ce métal fond à une température plus élevée que le zinc, plus basse que l'argent, mais plus rapprochée du zinc que de l'argent. Il est fixe à toutes les températures.

Il est doué d'une remarquable sonorité; si l'on vient à frapper un lingot d'aluminium suspendu par une de ses extrémités, il rend un son comparable à celui du cristal.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

L'aluminium doit être considéré comme un des métaux les plus inaltérables. Il n'éprouve aucune altération ni dans l'air sec, ni dans l'air humide.

Chimiquement pur, il peut être fondu au contact de l'air sans s'oxyder, et même il n'éprouve qu'une altération toute superficielle lorsqu'on le chauffe aussi fortement que possible au moyen du chalumeau à gaz tonnant. L'aluminium contenant du silicium brûle au contraire avec vivacité et avec un éclat remarquable à cette haute température (Deville).

Réduit en lame mince ou en fil très fin, l'aluminium s'enflamme cependant dans l'oxygène; toutefois la combustion s'arrête rapidement, parce que la chaleur développée par la partie qui brûle fait fondre les parties voisines (1).

Le soufre, de même que les polysulfures alcalins, n'attaquent l'aluminium qu'à une température très élevée; si l'aluminium contient des métaux étrangers tels que le fer et le cuivre, ceux-ci sont sulfurés à une température où l'aluminium n'éprouve encore aucune altération.

L'aluminium se combine aisément sous l'action de la chaleur avec le chlore, le brome et l'iode; il donne avec le bore et surtout avec le silicium des combinaisons cristallisées. Le charbon, l'azote, le phosphore et l'arsenic sont sans action sur lui; il forme avec la plupart des métaux des alliages doués de propriétés intéressantes qui seront décrits plus loin.

L'eau n'est décomposée par l'aluminium, ni à la température ordinaire, ni à 100 degrés, ni même au rouge sombre à une température voisine du point de fusion du métal. Pour obtenir une action sensible, il faut agir à la température la plus élevée que puisse produire un fourneau à réverbère et encore cette action est-elle extrêmement faible (Deville).

L'hydrogène sulfuré est sans action sur l'aluminium, il en est de même des sulfures de fer, de zinc et de cuivre. L'aluminium décompose, il est vrai, le sulfure d'argent, mais il met le soufre en liberté et se combine à l'argent. Ces faits sont d'accord avec la résistance que présente le métal à l'action du soufre libre.

L'acide sulfurique, étendu ou concentré n'exerce à froid, qu'une action à peine sensible sur l'aluminium; le métal pur se dissout plus lentement que lorsqu'il contient des métaux étrangers; la présence du silicium donne lieu à un dégagement d'hydrogène silicié, qui communique à l'hydrogène une odeur infecte.

L'acide sulfurique concentré dissout l'aluminium avec rapidité sous l'action de la chaleur en dégageant de l'acide sulfureux.

L'acide azotique, concentré ou étendu, n'attaque pas l'aluminium à la température ordinaire; à l'ébullition, le métal exige pour se dissoudre un temps très long.

(1) Wöhler, *Ann. pharm.*, t. CXIII, p. 249.

Le véritable dissolvant de l'aluminium est l'acide chlorhydrique; l'attaque est d'autant plus rapide, que l'acide est plus concentré. Le gaz chlorhydrique à une température peu élevée transforme aisément l'aluminium en chlorure volatil.

Cette expérience a porté H. Sainte-Claire Deville à admettre que dans l'action d'une dissolution d'acide chlorhydrique sur l'aluminium, c'est l'acide lui-même, et non l'eau, qui se trouve décomposé; on peut ainsi se rendre compte de la différence d'action d'une solution faible et d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique, ainsi que du peu d'énergie d'une solution d'acide sulfurique.

Les autres dissolvants de l'aluminium sont les solutions concentrées ou étendues de potasse et de soude; ces réactifs donnent naissance à des aluminates alcalins avec dégagement d'hydrogène.

La dissolution d'ammoniaque n'attaque le métal que très lentement; elle dissout une partie de l'alumine mise en liberté (Wöhler).

Les hydrates de potasse ou de soude en fusion sont sans action sur l'aluminium (Deville).

L'acide acétique, de même que l'acide tartrique, n'exercent isolément qu'une action à peine sensible sur l'aluminium; il n'en est plus de même si l'aluminium se trouve en présence de l'acide acétique additionné de sel marin; le métal est alors sensiblement attaqué, surtout à chaud.

Cette réaction rappelle celle de l'étain dans les mêmes circonstances, et pas plus que cette dernière, elle n'offre d'inconvénients sérieux pour l'emploi des vases d'aluminium dans les usages culinaires, attendu que les sels d'aluminium sont sans action sur l'organisme.

L'aluminium décompose un très grand nombre de dissolutions métalliques en prenant la place du métal mis en liberté; ces réductions sont surtout faciles si la dissolution a été préalablement rendue alcaline ou ammoniacale. Les dissolutions acides et surtout les dissolutions neutres se prêtent moins bien à l'expérience.

Parmi les différentes catégories de sels en dissolution, tous les chlorures, à l'exception des chlorures de potassium et de sodium, sont réduits par l'aluminium.

Le chlorure d'aluminium rentre dans le cas général; sa dissolution est décomposée par l'aluminium avec dégagement d'hydrogène (Deville).

Les azolates, de même que les sulfates métalliques ne sont que difficilement réduits par l'aluminium, à cause de la résistance que ce métal oppose à l'action des acides azotique et sulfurique. Mais l'addition d'un chlorure métallique favorise la décomposition de ces sels; ainsi on sait que l'aluminium, qui résiste aux actions séparées des dissolutions de sel marin et d'alun, se dissout facilement dans un mélange de ces deux sels.

En solution alcaline, les métaux tels que le plomb sont précipités par l'aluminium à cause de la facilité avec laquelle se forment les aluminates alcalins.

À la température de sa fusion, l'aluminium n'est pas attaqué par le nitre; on a quelquefois utilisé cette propriété pour oxyder et enlever ensuite les métaux alliés à l'aluminium; mais il est démontré aujourd'hui que ce mode de purification est très imparfait.

De telles opérations exigent que la décomposition du nitre ne soit pas poussée au point de mettre la potasse en liberté afin d'éviter la formation de l'aluminate de potasse.

A température élevée, l'aluminium décompose les borates et les silicates ; le bore et le silicium sont mis en liberté, en même temps qu'il se forme des borates ou des silicates d'alumine. La décomposition d'un silicate par l'aluminium donne naissance à un siliciure d'aluminium facilement combustible à température élevée.

ÉQUIVALENT DE L'ALUMINIUM

L'équivalent de l'aluminium a d'abord été obtenu en analysant l'alun de potasse. Cet alun a été chauffé à une température modérée, afin de lui faire perdre son eau de cristallisation. 10 grammes de cet alun déshydraté ont été dissous dans l'eau bouillante, et par l'addition de carbonate d'ammoniaque on a précipité l'alumine. Ce précipité, recueilli sur un filtre, a été lavé, puis pesé après calcination. On a obtenu ainsi 1^{gr},986 d'alumine. La liqueur filtrée a été ensuite évaporée et le résidu de l'évaporation calcinée au rouge dans un creuset de platine.

Ce résidu se compose du sulfate de potasse de l'alun, car les sels ammoniacaux ont été chassés par la chaleur. Ce sulfate de potasse pèse 3^{gr},373, contenant 1^{gr},547 d'acide sulfurique.

On a pesé 10 autres grammes d'alun déshydraté, que l'on a dissous dans l'eau bouillante et dont on a précipité l'acide sulfurique par un excès de chlorure de baryum. On a trouvé ainsi 18^{gr},044 de sulfate de baryte, qui contiennent 6^{gr},188 d'acide sulfurique. Si de ce poids on retranche 1^{gr},547, qui était unis à la potasse, il reste 4^{gr},641. Le poids, 1^{gr},986, d'alumine était donc combiné avec 4^{gr},641 d'acide sulfurique. Ce sulfate d'alumine est considéré comme un sulfate neutre et l'on sait que dans les sulfates neutres l'oxygène de l'acide sulfurique est le triple de l'oxygène contenu dans la base. L'oxygène contenu dans 4^{gr},641 d'acide sulfurique pèse 2^{gr},784. Donc le tiers de ce poids, soit 0^{gr},928, représente l'oxygène que renferment 1^{gr},986 d'alumine.

L'alumine est donc composé de :

Aluminium.....	1 ^{gr} ,058	ou	53,27
Oxygène.....	0 ,928		46,73
	1 ^{gr} ,986		100,00

Comme l'alun ordinaire est isomorphe avec les aluns de fer et de chrome, comme, en outre, l'alumine cristallisée naturelle ou corindon présente aussi la même forme cristalline que le sesquioxyde de fer naturel ou fer oligiste et que le sesquioxyde de chrome, on a donné à l'alumine la formule Al_2O_3 .

L'équivalent de l'aluminium s'obtiendra dès lors par la proportion :

$$\frac{2}{24} x = \frac{53,27}{46,73}, \text{ d'où } x = 13,68.$$

M. Dumas (1) a déterminé l'équivalent de l'aluminium en décomposant le chlorure d'aluminium par l'azotate d'argent et pesant le précipité de chlorure d'argent formé. Comme moyenne de sept expériences, M. Dumas a obtenu pour l'équivalent de l'aluminium 13,744 et a adopté le nombre 13,75.

PROCÉDÉS DE PRÉPARATION

Le premier procédé de préparation de l'aluminium remonte à l'année 1827, il est dû à Wöhler (2).

I. — Ce savant chimiste disposait au fond d'un creuset de porcelaine une dizaine de morceaux de potassium de la grosseur d'un pois environ ; il les recouvrait d'un volume à peu près égal de chlorure d'aluminium ; le creuset fermé par un couvercle qui y était solidement attaché était ensuite chauffé, d'abord modérément jusqu'à ce que la réaction se fût manifestée par un vif dégagement de lumière, puis fortement pendant quelques instants. Sous l'action de l'eau, la masse demi-fondue abandonnait, après son refroidissement, une poudre grise, qui était l'aluminium. A vrai dire, le corps ainsi obtenu ne possédait aucune des propriétés des métaux ; en outre, il contenait du potassium et du chlorure d'aluminium.

Pour éviter la perte en chlorure d'aluminium volatilisé par la haute température développée pendant la réaction, Liebig a imaginé ensuite de faire passer lentement du chlorure d'aluminium en vapeur sur du potassium disposé dans un long tube de verre.

II. — C'est à peu près la disposition que Wöhler a adoptée plus tard, en 1845 (3).

Il plaçait dans le voisinage l'un de l'autre, à l'intérieur d'un tube de platine, du chlorure d'aluminium et une nacelle en platine renfermant du potassium ; il suffisait d'élever la température du tube de manière à fondre le potassium dans la vapeur du chlorure pour mettre l'aluminium en liberté.

Wöhler parvint ainsi à obtenir l'aluminium en petits globules d'apparence métallique et malléables, dont il fit connaître les propriétés.

Toutefois le métal obtenu par Wöhler était loin d'être pur ; en effet, il était très difficilement fusible, et cela tenait sans doute à ce qu'il contenait du platine enlevé au vase dans lequel il avait été préparé ; on sait que ces deux métaux se combinent avec la plus grande facilité sous l'influence d'une faible chaleur.

En outre, il décomposait l'eau à 100 degrés : ce qu'il fallait attribuer probablement ou à la présence du métal alcalin, ou à celle du chlorure d'aluminium dont l'aluminium pouvait être imprégné ; ce métal, en présence de son chlorure, décompose en effet l'eau avec dégagement d'hydrogène (4) (Deville).

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LV, p. 152.

(2) *Ann. de Pogg.*, t. VI, p. 146 et *Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXVII, p. 63.

(3) *Annalen der chemie und pharm.*, t. LIII, p. 422.

(4) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIII, p. 15 et suiv.

RECHERCHES DE H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE

Préparation de l'aluminium dans les laboratoires. — Voici comment il convient d'opérer si l'on veut obtenir dans un laboratoire de l'aluminium chimiquement pur (1) :

« On prend un gros tube de verre de 4 centimètres de diamètre environ, on y introduit 200 à 300 grammes de chlorure d'aluminium pur (exempt de fer), qu'on isole entre deux tampons d'amiante. Par une des extrémités du tube, on fait arriver de l'hydrogène bien purgé d'air et sec : on chauffe dans ce courant de gaz le chlorure d'aluminium, à l'aide de quelques charbons, afin de chasser l'acide chlorhydrique et les chlorures de soufre et de silicium dont il est toujours imprégné. On introduit ensuite dans le tube des nacelles de porcelaine aussi grandes que possible, contenant chacune quelques grammes de sodium préalablement écrasé entre deux feuilles de papier à filtrer bien sec.

» Le tube étant plein d'hydrogène, on fond le sodium, on chauffe le chlorure d'aluminium qui distille et se décompose au contact du sodium avec une incandescence que l'on modère à volonté. L'opération est terminée quand tout le sodium a disparu et que le chlorure de sodium a absorbé assez de chlorure d'aluminium pour en être saturé. Alors l'aluminium baigne dans le chlorure double d'aluminium et de sodium, composé très fusible et volatil. On extrait les nacelles des tubes de verre, on en fait entrer le contenu tout entier dans des nacelles de charbon de cornue que l'on a préalablement chauffées dans du chlore sec pour les débarrasser de toute matière siliceuse ou ferrugineuse. On les introduit dans un grand tube de porcelaine muni d'une allonge et traversé par un courant d'hydrogène sec et exempt d'air. On chauffe au rouge vif : le chlorure d'aluminium et de sodium distille sans décomposition, on le recueille dans l'allonge et l'on trouve après l'opération, dans chaque nacelle, tout l'aluminium rassemblé en un ou deux petits culots au plus.

» Les nacelles doivent être entièrement dépouillées de chlorure double d'aluminium et de sodium et même de sel marin quand on les retire du tube. On réunit les culots d'aluminium dans un petit creuset de terre, qu'on chauffe aussi faiblement que possible, de manière cependant à fondre le métal, et on l'écrase avec une petite baguette en terre ou avec un tuyau de pipe. Le métal se rassemble et on le coule dans une lingotière de fonte bien propre.

» Les dernières précautions ont principalement pour but d'empêcher l'attaque du creuset, qui a lieu surtout quand on fond le métal avec un fondant ; dans ce cas, l'aluminium est plus ou moins silicé. »

Premier procédé de préparation industrielle de l'aluminium. — C'est l'application en grand du procédé de laboratoire qui vient d'être décrit ; il a été installé par H. Sainte-Claire Deville à l'usine de produits chimiques de M. du Sussex, à Javel, et plus tard à l'usine de MM. Rousseau frères, à la Glacière.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIII, p. 24.

Quoiqu'il n'ait plus aujourd'hui qu'un intérêt purement historique, nous croyons

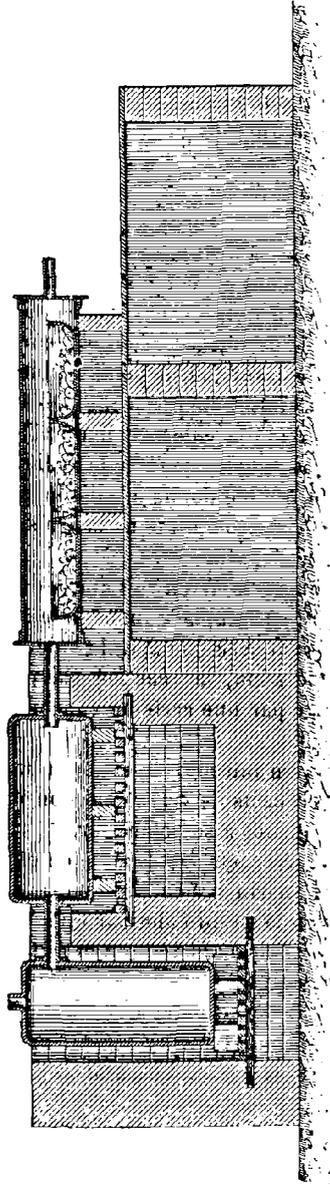


FIG. 1,

devoir l'exposer ici afin de montrer les diverses phases qu'a subies l'industrie de l'aluminium (1).

(1) *Ann. de chim. et de phys* (3), t. XLVI, p. 445.

Le chlorure d'aluminium brut (voy. sa préparation, p. 28), placé dans le cylindre A, fig. 1, réduit en vapeur par l'action du foyer F, passe par le tube V et arrive dans un cylindre B, contenant 60 à 80 kilogrammes de pointes de fer et chauffé au rouge sombre par le foyer G. Le fer retient à l'état de protochlorure relativement fixe le perchlorure de fer et l'acide chlorhydrique contenus dans le chlorure d'aluminium; il transforme également le chlorure de soufre en protochlorure et sulfure de fer.

Les vapeurs en passant dans le tube C maintenu à 300 degrés abandonnent des paillettes de protochlorure de fer, qui est sans tension sensible à cette température.

Elles arrivent ensuite dans un cylindre en fonte D contenant trois nacelles également en fonte et renfermant chacune 500 grammes de sodium; il suffit de chauffer ce cylindre à peine au rouge sombre dans sa partie inférieure, car la réaction une fois commencée dégage assez de chaleur pour être complète; souvent même on est obligé d'enlever tout le combustible.

Il se produit d'abord dans la première nacelle de l'aluminium et du sel marin, lequel se combine avec l'excès de chlorure d'aluminium pour former un sel double volatil. En venant se condenser sur le sodium de la deuxième nacelle, les vapeurs de ce chlorure double donnent naissance à de l'aluminium et à du sel marin; pareille réaction s'accomplit dans la troisième nacelle, lorsque tout le sodium de la deuxième a disparu.

Lorsqu'en enlevant le couvercle W on voit que les réactions sont terminées, on enlève les nacelles, que l'on remplace immédiatement par d'autres, et on les laisse refroidir en les couvrant avec une nacelle vide.

Dans cette première opération, la réaction est rarement complète, car le sodium est toujours protégé par une certaine couche de sel marin formée à ses dépens.

Pour le faire disparaître, on introduit le contenu de chaque nacelle dans des pots de fonte ou dans des creusets de terre que l'on chauffe jusqu'à ce que le chlorure d'aluminium commence à se volatiliser.

Lorsque les pots ou les creusets sont froids, on extrait de leur partie supérieure une couche de sel marin à peu près pur; au-dessous se trouvent des globules d'aluminium, qu'on isole du culot par un lavage à l'eau. Malheureusement l'eau, en dissolvant le chlorure d'aluminium du fondant, exerce sur le métal une action destructive très rapide, et l'on ne sauve de cette opération que les globules plus gros que la tête d'une épingle.

On les réunit, on les sèche, et on les fond dans un creuset de terre en les écrasant avec une bague de terre. Le culot est ensuite coulé dans une lingotière.

Il est important de n'employer dans cette préparation que du sodium bien purifié, et de ne pas fondre l'aluminium si ce métal contient encore du sodium, car, dans ce dernier cas, l'aluminium s'enflammerait et brûlerait tant que le sodium n'aurait pas disparu.

Il faudrait dans ce cas refondre l'aluminium en présence d'un peu de chlorure double d'aluminium et de sodium.

Modifications successives de ce procédé. — Le chlorure d'aluminium est une substance déliquescente, d'une conservation difficile, aussi a-t-il été bientôt remplacé par le chlorure double d'aluminium et de sodium, qui ne présente pas les mêmes inconvénients.

Ce chlorure double attire cependant l'humidité et la retient énergiquement; il en résulte qu'à haute température il donne naissance à de l'alumine, qui, en recouvrant les globules d'aluminium d'une couche mince, s'oppose à leur facile réunion en culot.

Dans la préparation de l'aluminium au moyen de la cryolithe, H. Sainte-Claire Deville avait remarqué que la présence des fluorures facilite la réunion des globules d'aluminium: ce qu'il attribuait à la propriété que possèdent ces corps de dissoudre l'alumine adhérente aux globules et que le sodium est impuissant à réduire (1).

Dès lors l'emploi d'un fluorure comme fondant lui parut nécessaire pour corriger les mauvais effets du chlorure double d'aluminium et de sodium. Le premier fluorure employé fut le fluorure de calcium; dans des essais faits en commun, H. Sainte-Claire Deville, Debray et Morin avaient d'abord adopté les proportions suivantes:

Chlorure double.....	400 grammes.
Sel marin.....	200 —
Fluorure de calcium.....	200 à 300
Sodium.....	75 —

Mais le fluorure de calcium ne tarda pas à être remplacé par la cryolithe, qui donne encore de meilleurs résultats (2). En remplaçant dans le mélange précédent les 200 grammes de fluorure de calcium par 200 grammes de cryolithe et fondant le tout dans un creuset en terre garni intérieurement d'une pâte alumineuse, on arrivait alors à obtenir de l'aluminium de bonne qualité, ne contenant qu'un peu de fer apporté par le chlorure d'aluminium. Le rendement était alors de 1 d'aluminium pour 2,8 de sodium; la théorie indique 1 pour 2,5.

L'industrie de l'aluminium était alors définitivement créée. Nous allons maintenant exposer la préparation actuelle de l'aluminium à Salindres avec les derniers perfectionnements qu'elle a reçus dans la pratique.

PRÉPARATION INDUSTRIELLE DE L'ALUMINIUM A SALINDRES (GARD)

L'aluminium se prépare aujourd'hui régulièrement à l'usine de Salindres (C^{ie} des produits chimiques d'Alais et de la Camargue, ancienne société Henry Merle et C^{ie}, A. R. Péchiney et C^{ie}).

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLVI, p. 452.

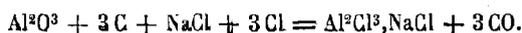
(2) *Ibid.*, p. 456.

Les principales réactions chimiques sur lesquelles repose cette fabrication sont les suivantes :

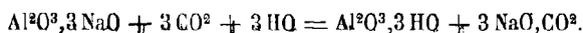
Réduction du chlorure double d'aluminium et de sodium par le sodium :



Formation du chlorure double d'aluminium et de sodium par l'action du chlore sur un mélange d'alumine, de charbon et de sel marin :



Précipitation de l'alumine par un courant d'acide carbonique dans une solution d'aluminate de soude :



Enfin formation de l'aluminate de soude par la calcination d'un mélange de bauxite (alumine et sesquioxyde de fer) et de carbonate de soude; on obtient ainsi de l'aluminate de soude soluble $\text{Al}^2\text{O}^3, 3 \text{NaO}$, et il reste du sesquioxyde de fer insoluble.

La matière première qui doit fournir l'aluminium est donc la bauxite; on voit que pour obtenir ce métal il faut procéder successivement aux opérations suivantes :

1° Préparation de l'aluminate de soude et dissolution de ce sel pour le séparer de l'oxyde de fer contenu dans la bauxite;

2° Précipitation de l'alumine de l'aluminate de soude par un courant d'acide carbonique et lavage de l'alumine précipitée;

3° Préparation du mélange d'alumine, de charbon et de sel marin, dessiccation et traitement de ce mélange par le chlore gazeux, pour obtenir le chlorure double d'aluminium et de sodium;

4° Enfin traitement de ce chlorure par le sodium pour obtenir l'aluminium métallique.

Nous allons passer en revue ces différentes opérations industrielles; il ne sera pas question de la préparation des corps, tels que chlore, sodium, etc., dont il est parlé ailleurs.

1° *Préparation de l'aluminate de sodium.* — L'alumine qui doit servir à préparer le chlorure double d'aluminium et de sodium avait d'abord été obtenue par la calcination de l'alun ammoniacal; à Salindres, on la retire de la bauxite, matière formée par de l'alumine, du sesquioxyde de fer et un peu de silice; elle est d'autant plus rouge, qu'elle est plus riche en peroxyde de fer. La bauxite est assez commune dans le midi de la France, principalement dans les départements de l'Hérault, des Bouches-du-Rhône et du Var. Celle qu'on emploie à l'usine de Salindres provient de ce dernier département. Elle renferme en moyenne 75 pour 100 d'alumine. Pour séparer l'alumine de l'oxyde de fer, on traite la bauxite par le carbonate de soude: sous l'influence d'une tempé-

rature assez élevée, l'alumine déplace l'acide carbonique et forme de l'aluminate de soude, tandis que le sesquioxyde de fer reste inattaqué. Un simple lessivage à l'eau permet ensuite de séparer l'aluminate de l'oxyde de fer.

La bauxite est d'abord finement pulvérisée au moyen d'une meule verticale, puis mélangée intimement avec du sel de soude. Le mélange est fait, pour une opération, dans les proportions de 480 kilogrammes de bauxite pour 300 de sel de soude à 90 degrés alcalimétriques. Ce mélange est introduit dans un four à réverbère, rappelant assez la forme des fours à soude, que l'on chauffe fortement; on brasse la masse de temps en temps et l'on chauffe jusqu'à ce que tout le carbonate ait été attaqué: ce que l'on reconnaît par une prise d'essai qui ne doit plus faire effervescence par les acides; l'opération dure de cinq à six heures.

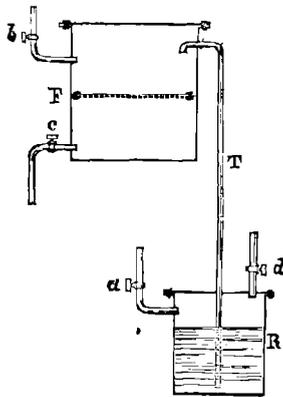


FIG. 2. — Filtre à aluminate.

L'aluminate ainsi obtenu est séparé du peroxyde de fer par un lessivage à l'eau chaude; ce lessivage se fait d'abord par *des eaux faibles* ayant servi à l'épuisement complet de l'aluminate d'une opération précédente par l'eau pure: ce qui donne immédiatement des solutions assez concentrées d'aluminate, appelées *eaux fortes*, qui seront ensuite traitées par un courant d'acide carbonique pour en précipiter l'alumine hydratée; puis ensuite par de l'eau pure, qui épuise complètement l'aluminate et qui donne les *eaux faibles* mises de côté dans un réservoir particulier pour un traitement ultérieur de l'aluminate neuf.

Ce traitement se fait dans un vase cylindrique en tôle, dont le milieu est occupé par une grille métallique, sur laquelle est fixée par tout son pourtour, au moyen de boulons, une toile grise servant de filtre. La partie supérieure de ce vase, appelée filtre à aluminate, peut être fermée par un couvercle métallique, qui se fixe solidement par des boulons. Pour faire fonctionner l'appareil, on introduit d'abord environ 500 kilogrammes d'aluminate sur la toile du filtre, on fixe le couvercle, puis on ouvre le robinet de vapeur *a* du réservoir R contenant les *eaux faibles*; la pression de la vapeur fait alors monter, par le tube T, l'eau faible du réservoir dans le filtre à aluminate; un autre jet de vapeur, donné par

le robinet *b*, échauffe rapidement l'eau faible qui baigne l'aluminat ; après filtrations l'eau forte est soutirée par le tube à robinet *C*. On fractionne l'eau faible du réservoir *R*, pour la faire arriver sur l'aluminat ; on en prend chaque fois le degré à l'aréomètre Baumé après sa sortie du filtre, et, lorsqu'elle marque 3 à 4 degrés, elle est mise de côté comme eau faible ; à ce moment l'eau faible du réservoir *R* est généralement épuisée ; on la remplace par de l'eau pure introduite par le tube à robinet *d*, qui produira en passant sur le filtre à aluminat des eaux faibles pour une opération suivante.

Toutes les solutions marquant plus de 3 à 4 degrés B, sont réunies ensemble et forment les eaux fortes qui marquent 12 degrés B. L'épuisement de l'aluminat étant terminé par l'eau pure, le résidu du filtre est enlevé et une nouvelle opération peut recommencer.

2° *Préparation de l'alumine.* — La solution d'aluminat (eaux fortes) est amenée dans une baratte, où un fort courant d'acide carbonique doit en précipiter

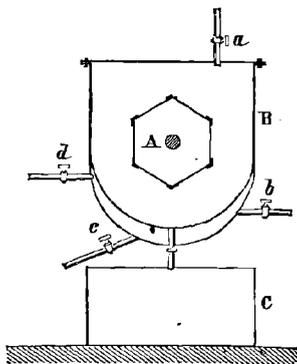


FIG. 3. — Baratte pour précipitation de l'alumine.

- a*, tuyau d'arrivée de la solution d'alumine ;
- b*, robinet de vapeur ;
- c*, robinet de purge ;
- d*, tuyau d'arrivée de l'acide carbonique ;
- f*, tampon pour vider la baratte ;
- A*, agitateur, prisme hexagonal formé par des tiges en fer et mû par un arbre horizontal.

l'alumine. L'acide carbonique est produit par des filets continus d'acide chlorhydrique tombant sur du calcaire contenu dans une série de bonbonnes en grès ; le gaz carbonique, après avoir traversé un flacon laveur, est dirigé dans une batterie de trois barattes, où s'opère une précipitation méthodique de l'alumine, de manière à précipiter complètement l'alumine de chaque baratte et à utiliser en même temps tout l'acide carbonique produit. Pour cela l'acide carbonique entre toujours dans la baratte où la précipitation est la plus avancée et arrive en dernier lieu à celle où l'aluminat est le plus neuf. Lorsque le gaz n'est plus complètement absorbé par la dernière baratte, on vide la première, où la précipitation est alors complète, on la charge de nouveau, on fait

entrer le gaz carbonique par la deuxième et on fait communiquer la troisième avec la première contenant une solution neuve d'aluminate, et ainsi de suite. Chaque baratte contient environ 1200 litres de solution, et la précipitation complète de l'alumine d'une baratte dure de cinq à six heures. Un agitateur mécanique remue continuellement le contenu de chaque baratte, et un courant de vapeur d'eau arrive dans un double fond des barattes, de manière à maintenir la température des solutions vers 70 degrés.

L'alumine précipitée et la solution de carbonate de soude qui en résulte sont recueillies dans une cuve placée au-dessous de chaque baratte; la solution décantée, puis évaporée, régénère le sel de soude employé pour le traitement de la bauxite dans la fabrication de l'aluminate, sauf les pertes inévitables dans toute opération industrielle. Quant au dépôt d'alumine, il est transporté dans une turbine ouessoreuse, qui chasse rapidement de l'alumine hydratée la solution de carbonate qui l'imprègne; un lavage à l'eau pure dans la turbine même termine la préparation de l'alumine.

L'alumine ainsi obtenue sert pour fabriquer le chlorure double d'aluminium et de sodium; une partie de cette alumine est transformée à l'usine de Salindres en sulfate d'alumine, qui est ensuite livré au commerce.

Après lavage à l'essoreuse, l'alumine présente la composition suivante :

Al ² O ³	47,5
HO.....	50,0
NaO,CO ²	2,5
	<hr/>
	100,0

3° *Préparation du chlorure double d'aluminium et de sodium.* — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur un mélange d'alumine anhydre et de charbon, on obtient du chlorure d'aluminium Al²Cl³. Ce chlorure simple pourrait servir à obtenir l'aluminium; il a d'abord été employé par H. Sainte-Claire Deville; mais, comme il est déliquescent, sa conservation est difficile et son emploi très incommode. Industriellement, on se sert toujours, comme l'a indiqué Sainte-Claire Deville, du chlorure double, qui ne présente pas les mêmes inconvénients. Ce chlorure double s'obtient de la même manière que le chlorure simple; il suffit d'ajouter du sel marin au mélange d'alumine et de charbon, en chauffant fortement ce mélange: il se forme, sous l'action du chlore, du chlorure double d'aluminium et de sodium (Al²Cl³,NaCl), qui distille au rouge et se condense en une masse cristalline vers 200 degrés.

L'alumine obtenue dans l'opération précédente est mélangée dans des proportions convenables avec du sel marin et du charbon de bois finement pulvérisé, on tamise le tout et on produit un mélange aussi homogène que possible, que l'on agglomère avec de l'eau et que l'on transforme en boulettes de la grosseur du poing. Ces boulettes sont d'abord séchées à l'étuve vers 150 degrés, puis calcinées au rouge dans les cornues où doit se produire le chlorure double jusqu'à ce qu'elles soient complètement desséchées. Ces cornues sont des cylindres verticaux en terre réfractaire; chaque cornue est munie d'une tubulure à sa partie inférieure pour l'arrivée du chlore, et d'une autre vers sa partie supérieure

pour le passage du chlorure double en vapeur; un couvercle, soigneusement luté pendant l'opération avec un mélange d'argile et de croutin de cheval, sert au chargement et au nettoyage de la cornue. Le chlorure double est condensé dans les pots à fleurs, en terre ordinaire, fermés par un couvercle bien luté, dans lequel passe un tuyau en terre destiné à conduire les gaz résultant de l'opération dans des carneaux qui aboutissent à une cheminée de l'usine. Chaque cornue est chauffée par un foyer, dont la flamme circule tout autour et permet d'avoir la température du rouge vif.

Pour faire une opération, on remplit la cornue de boulettes séchées à l'étuve, on lute soigneusement le couvercle et on chauffe jusqu'à parfaite dessiccation. Cette dessiccation complète a une grande importance et exige beaucoup de temps; on fait alors arriver le chlore fourni par une batterie de trois bombes. Pen-

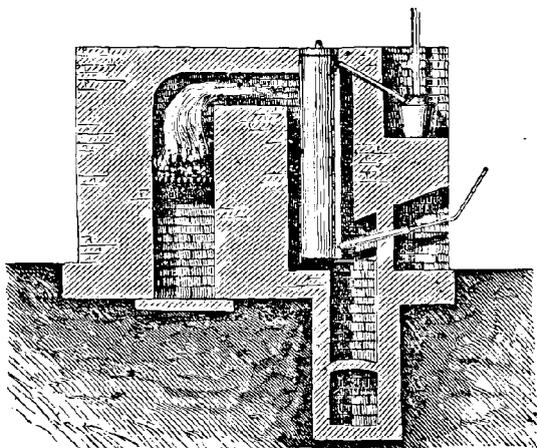


FIG. 4. — Appareil pour la préparation du chlorure double d'aluminium et de sodium.

dant les premières heures, le chlore est totalement absorbé par les boulettes et le chlorure double distille régulièrement pendant environ trois heures et vient couler dans les pots en terre, où il se solidifie. Vers la fin, la distillation est moins régulière et plus difficile; le chlore est alors incomplètement absorbé. A chaque opération, il reste un petit résidu dans la cornue: ce qui exige le nettoyage tous les deux jours lorsqu'on fait deux opérations par jour; une opération dure à peu près douze heures, et la même cornue sert quelquefois pendant un mois.

Le chlorure double est conservé dans les pots de terre où il s'est condensé jusqu'au moment où il doit être employé pour l'extraction de l'aluminium; c'est un produit presque chimiquement pur (sauf des traces de fer), facile à conserver et à manier.

4° Réduction du chlorure double par le sodium. — La difficulté de cette opération au point de vue industriel était de pouvoir obtenir une scorie assez fusible et assez peu dense pour que l'aluminium réduit pût facilement se rassem-

bler. On est arrivé à ce résultat par l'emploi de la cryolithe, minéral blanc ou grisâtre, originaire du Groenland, très facile à fondre et qui est un fluorure double d'aluminium et de sodium ($Al^2Fl^3, NaFl$). Cette matière forme, avec le chlorure de sodium résultant de la réaction, une scorie facilement fusible, au sein de laquelle l'aluminium se rassemble bien et tombe au fond.

Dans une opération on emploie 100 kilogrammes de chlorure double, 45 de cryolithe et 35 de sodium. Le chlorure double et la cryolithe sont pulvérisés, le sodium est coupé en morceaux de deux à trois fois la grosseur du pouce. Les morceaux de sodium sont divisés en trois parts égales et mises chacune dans un cabas en tôle ; le mélange de chlorure double et de cryolithe pulvérisés est divisé en quatre parties égales ; trois de ces parties sont respectivement ajoutées à chaque cabas de sodium, la quatrième est placée seule dans un autre cabas.

Le four à réduction est un petit four en briques réfractaires à sole inclinée et à voûte surbaissée. Ce four est fortement relié par des tiges en fer à cause des secousses occasionnées par la réaction. La flamme du foyer peut à un moment donné, au moyen d'un registre, être dirigée dans un carneau en dehors de la

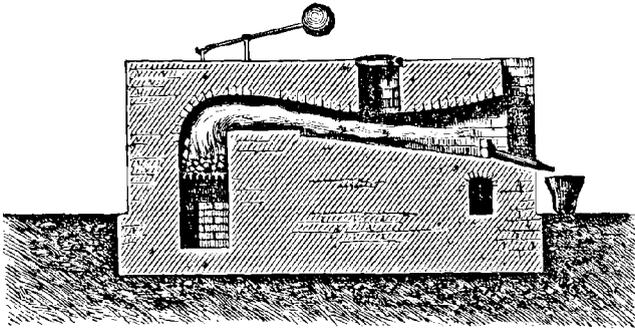


FIG. 5. — Four à aluminium.

sole. A la partie antérieure du four, c'est-à-dire du côté où la sole est inclinée, se trouve un petit mur en briques, que l'on édifie à chaque réduction et que l'on détruit pour opérer la coulée de l'aluminium et des scories ; une rigole en fonte pour la coulée fait suite au mur. Tout ce côté du four peut être ouvert ou fermé à volonté au moyen d'un registre. Enfin une ouverture circulaire, fermée par un tampon, est pratiquée à la voûte du four pour le chargement.

Au moment d'une opération, le four doit être porté au rouge faible ; on introduit alors rapidement et successivement le contenu des trois cabas à sodium, puis le quatrième ne contenant que du chlorure double et de la cryolithe ; on ferme alors toutes les ouvertures du four ; une réaction très vive, accompagnée d'un bruit sourd, se manifeste aussitôt. Au bout d'un quart d'heure, la réaction s'est calmée ; on ouvre les registres et on continue à chauffer en brassant de temps en temps la masse au moyen d'un ringard en fer ; au bout de trois heures la réduction est terminée et l'aluminium rassemblé au fond du bain liquide.

On procède alors à la coulée, qui comprend trois phases :

1^o Coulée de la partie supérieure du bain, qui est formée par une matière fluide complètement exempte d'aluminium réduit et qui constitue les *scories blanches*. Cette coulée se fait en enlevant une brique de la première rangée supérieure du mur qui termine la sole en avant du four. Les scories blanches sont reçues dans un wagonnet en fer;

2^o Coulée de l'aluminium en ouvrant le trou de la coulée situé à la partie inférieure du mur en briques. L'aluminium liquide est reçu dans un cubillot en fonte, dont le fond a été préalablement chauffé au rouge. Cet aluminium est immédiatement coulé dans une série de petits moules rectangulaires en fonte;

3^o Coulée du reste du bain liquide, qui constitue les *scories grises*, elles sont, comme les scories blanches, formées par du chlorure de sodium et de la cryolithe, mais elles contiennent en plus de petites quantités d'aluminium non rassemblé. Cette coulée se fait en enlevant toutes les briques du petit mur qui termine la sole. Les scories sont reçues dans le cubillot même où s'est faite la coulée de l'aluminium après que celui-ci a été moulé; après refroidissement, on trouve toujours au fond du cubillot quelques grains d'aluminium.

Dans une bonne opération on retire d'une coulée 10^{kg},500 d'aluminium, qui est ainsi immédiatement livré au commerce.

AUTRES ESSAIS DE PRÉPARATION DE L'ALUMINIUM

La réduction du chlorure d'aluminium par le sodium est le seul procédé de préparation de l'aluminium sanctionné par la pratique.

Mais de nombreux essais ont été tentés dans des voies différentes pour arriver à isoler ce métal.

Nous décrivons ici avec quelques détails la réduction du chlorure double d'aluminium et de sodium par la pile, et la réduction de la cryolithe par le sodium. Pour le reste, nous renverrons à l'article publié sur ce sujet dans le *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville, année 1876, p. 794.

RÉDUCTION DU CHLORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE SODIUM PAR LA PILE

Cette expérience qui, par hasard, a été réalisée simultanément par H. Sainte-Claire Deville en France, et par Bunsen en Allemagne, n'est autre chose que l'application du procédé déjà signalé par Bunsen pour la décomposition du chlorure de magnésium par la pile.

Pour préparer le bain à décomposer, H. Sainte-Claire Deville (1) chauffe, à 200 degrés environ, dans une capsule de porcelaine, un mélange de 2 parties de chlorure d'aluminium et de 1 partie de sel marin sec et pulvérisé. La combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur, et il en résulte un bain très fluide.

L'appareil qui sert à le décomposer comprend un creuset en porcelaine vernie,

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLVI, p. 452.

que par précaution on introduit dans un creuset de terre plus grand. Le tout est surmonté d'un couvercle de creuset percé d'une fente pour livrer passage à une lame de platine large et épaisse, qui sert d'électrode négative et d'un large trou dans lequel on introduit à frottement dur un vase poreux bien sec, dont le fond est maintenu à quelque distance du creuset de porcelaine ; il supporte un cylindre de charbon de cornue, qui sert d'électrode positive.

On verse le chlorure d'aluminium et de sodium fondu dans le creuset de porcelaine et dans le vase poreux, de façon qu'il s'élève à la même hauteur dans ces deux vases ; on chauffe l'appareil juste assez pour maintenir le bain en fusion, et on y fait passer le courant de quelques éléments Bunsen (deux suffisent à la rigueur).

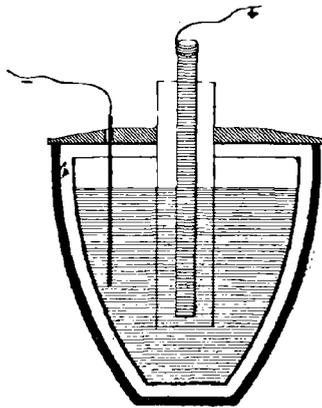


FIG. 6.

L'aluminium se dépose avec du sel marin sur la lame de platine ; le chlore avec un peu de chlorure d'aluminium se dégage dans le vase poreux ; il en résulte des fumées blanches, qu'on détruit en projetant de temps en temps dans ce vase du sel marin sec et pulvérisé.

Pour recueillir l'aluminium, on enlève la lame de platine lorsqu'elle est suffisamment chargée du dépôt métallique et salin. Après l'avoir laissé refroidir, on brise le dépôt et on remplace de nouveau la lame dans le courant.

La matière ainsi détachée, fondue dans un creuset de porcelaine, et lavée à l'eau après refroidissement, abandonne une poudre métallique grise, qu'on fond sous une couche de chlorure double d'aluminium et de sodium pour la réunir en culot.

Bunsen (1) a adopté une disposition analogue : le creuset de porcelaine contenant le bain de chlorure double d'aluminium et de sodium maintenu en fusion était divisé à sa partie supérieure en deux compartiments par une cloison, afin de séparer le chlore libre de l'aluminium réduit. Les deux électrodes étaient en charbon de cornue. Pour réunir l'aluminium pulvérulent, Bunsen le fondait dans

(1) *Pogg. Ann.*, t. XCXII, p. 648.
ENCYCLOP. CHIM.

le bain de chlorure double, en y ajoutant toutefois assez de sel marin pour que la température de fusion de ce bain fût voisine de celle de l'argent.

Sans avoir connaissance du travail de Bunsen, H. Sainte-Claire Deville (1) a employé également cette disposition, mais il fut conduit à l'abandonner parce que le charbon des cornues se dissocie entièrement dans le bain métallique, et qu'on perd une quantité considérable de chlorure double quand, après l'électrolyse, on réunit les globules métalliques par l'application d'une température élevée.

Il a reconnu qu'en continuant l'action de la pile à la plus haute température à laquelle on porte le bain, comme l'a fait Bunsen, on obtient de l'aluminium plus pur, quoique en moins grande quantité que par son procédé. En effet, à haute température, le chlorure de silicium se volatilise, et le fer réduit avec l'aluminium est transformé en protochlorure par le chlorure d'aluminium.

RÉDUCTION DE LA CRYOLITHE PAR LE SODIUM

La cryolithe ($Al^2Fl^3, 3NaFl$), connue autrefois dans le commerce sous le nom de *soude minérale*, est une matière qui vient du Groenland, et qu'on employait jadis en Danemark et en Prusse pour faire du savon (p. 40). Fixe, anhydre, n'attirant pas l'humidité de l'air et pouvant se réduire en poudre fine, elle a paru à quelques expérimentateurs devoir être préférée au chlorure double d'aluminium et de sodium dans la préparation de l'aluminium.

Le premier échantillon retiré de la cryolithe au moyen du sodium a été obtenu par le docteur Percy, qui l'a présenté à l'Institution royale de la Grande-Bretagne dans sa séance du 30 mars 1855. C'est avec l'aluminium ainsi préparé que le docteur Percy parvint à préparer les alliages de l'aluminium avec la plupart des métaux.

Mais c'est à H. Rose qu'on doit le procédé le plus avantageux pour effectuer la réduction de la cryolithe par le sodium.

Voici les détails de ce procédé (2) :

Dans un creuset de fer, haut de 46 millimètres, large de 4 centimètres à sa partie supérieure, on introduit un mélange de cinq parties de cryolithe finement pulvérisée et de deux parties de sodium. Après avoir fortement tassé ce mélange, on le recouvre avec un poids de chlorure de potassium égal à celui de la cryolithe employée, et on ferme le creuset avec un bon couvercle en porcelaine. Le creuset est chauffé pendant une demi-heure au moyen d'une flamme de gaz alimentée par un courant d'air. Après refroidissement, la masse fondue est détachée du creuset à l'aide d'un ciseau et de coups de marteau.

Pour en isoler l'aluminium, on la met à digérer pendant douze heures dans des vases en platine ou en argent et on la divise ensuite dans un mortier; les globules d'aluminium les plus volumineux sont enlevés à la main; pour recueillir

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIII, p. 27 et 35.

(2) *Pogg. Ann.*, t. XCVI, p. 152 et, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLV, p. 369.

le reste, il faut d'abord traiter la masse par de l'acide nitrique étendu, afin de rendre brillants les petits globules, les sécher et la passer au tamis de soie; l'aluminium reste sur le tissu et la poudre fine d'alumine de cryolithe passe au travers.

L'aluminium pulvérulent est ensuite fondu dans un creuset de porcelaine sous une couche de chlorure double d'aluminium et de sodium.

Le métal obtenu par H. Rose était quelquefois pur, mais souvent très ferrugineux.

H. Sainte-Claire Deville a opéré dans des conditions analogues (1)

Un mélange finement pulvérisé de cryolithe et de sel marin est disposé par couches dans un creuset de porcelaine, en alternant avec des couches de sodium. La couche supérieure est de la cryolithe pure, qu'on recouvre de sel marin. On chauffe le mélange jusqu'à fusion complète, et, après l'avoir agité avec un tuyau de pipe, on laisse refroidir. En cassant le creuset, on trouve souvent l'aluminium réuni en gros globules faciles à séparer. Ce métal contient toujours du silicium, qui augmente l'intensité de la teinte bleuâtre naturelle de l'aluminium.

Wöhler (2) a montré qu'on pouvait obtenir de l'aluminium pur par le même procédé en employant un creuset ordinaire en terre.

Il faut, pour cela, mélanger la cryolithe finement pulvérisée avec un poids égal d'un fondant composé de 7 parties de sel de cuisine et de 9 parties de chlorure de potassium. Le mélange est disposé par couches alternatives avec du sodium dans le creuset (50 parties du mélange pour 10 de sodium) et porté jusqu'à sa température de fusion.

L'aluminium ainsi obtenu est exempt de silicium, mais il ne représente guère que le tiers de l'aluminium contenu dans la cryolithe.

Malgré son faible rendement, ce procédé de préparation de l'aluminium a été quelque temps employé dans l'usine des frères Tissier, à Amfreville-la-mi-Voie, près de Rouen. Aujourd'hui il est totalement abandonné.

La cryolithe a été également traitée à l'usine de Nanterre, par un procédé différent, en vue de l'extraction de l'aluminium qu'elle contient. Mais le métal ainsi obtenu contenait du phosphore; aussi a-t-on renoncé à l'emploi exclusif de la cryolithe dans l'extraction de l'aluminium, mais on l'a conservé à titre de fondant.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLVI, 451.

(2) *Ann. der chemie und pharm.*, t. XCIX, p. 255.

ANALYSE DE L'ALUMINIUM DU COMMERCE (1)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Aluminium.....	88,85	92,969	96,253	92,60	92,5	96,16	94,7	»	»	97,20
Silicium.....	2,87	2,149	0,454	0,45	0,7	0,47	3,7	0,04	0,12	0,25
Fer.....	2,40	4,882	3,293	7,55	6,8	3,37	1,6	1,62	2,26	2,40
Cuivre.....	6,38	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Plomb.....	traces	»	»	»	»	»	»	»	»	traces
Sodium.....	»	traces	traces	»	»	»	»	»	»	»

1. Parisien d'après Salvétat.	6. Parisien, d'après Dumas.
2. Id. id.	7. De Bonn, d'après Kraut.
3. Berlinois, d'après Mallet.	8. { De Morin et C ^{ie} , à Nanterre, d'après
4. Parisien, employé à La Haye.	9. { Kraut.
5. Id. d'après Dumas.	10. Même provenance, d'après Sauerwein.

(1) Extrait du *Moniteur scientifique*, du D^r Quesneville. p. 798, 1876.

APPLICATIONS DE L'ALUMINIUM

Depuis que l'aluminium a été préparé en grand par H. Sainte-Claire Deville, ce métal a reçu de nombreuses applications. Sa belle couleur, sa légèreté, son inoxydabilité à l'air et au contact de l'acide sulfhydrique, son innocuité pour la santé, et la grande facilité avec laquelle il se laisse travailler, sont des propriétés qui lui assurent pour toujours une place importante parmi les métaux usuels.

On a d'abord préparé avec l'aluminium des objets de parure et des articles de luxe. Le premier objet produit avec ce métal était un hochet destiné au Prince impérial (1856), qui venait de naître.

On en a fait ensuite des bijoux, des médailles, des incrustations et des moulages ciselés pour la bijouterie et les meubles de luxe. Il est surtout merveilleusement propre à la bijouterie fine, par suite de son aptitude à la fonte et au travail de la ciselure, des beaux reflets de ses surfaces guillochées, de sa couleur même, qui rehausse celle de l'or, et de l'absence de toute odeur.

Plus tard, la légèreté de l'aluminium l'a fait employer pour les tubes de lunettes et les pince-nez. Dans les instruments de physique et surtout dans les appareils délicats, où il faut éviter l'inertie des grandes masses, l'aluminium remplace avec avantage les autres métaux; indépendamment de son usage pour la construction des fléaux de balance, il est employé pour obtenir les divisions du gramme. On en a fabriqué aussi des fourreaux de sabre, des poignées d'épée, des aigles pour les drapeaux de l'armée française, dont le poids ordi-

naire se trouvait ainsi notablement diminué. Enfin, avec de l'aluminium étiré en fil fin, on a fait des dentelles, des broderies et des passementeries. Pour tous ces usages, l'aluminium est plus avantageux que l'argent, car les objets sont plus légers et ne se ternissent pas.

La résistance de l'aluminium à la plupart des agents qui attaquent les métaux usuels l'a fait employer à la confection des ustensiles de cuisine; on en a vu figurer un grand nombre à l'Exposition universelle de Londres de 1863. Mais l'avantage de la vaisselle en aluminium n'a pas été suffisamment compris, et ce genre d'ustensiles a presque aujourd'hui complètement disparu.

De même, les bijoux en aluminium ne se voient presque plus; ce métal ne sert plus guère que pour les instruments d'optique et de chirurgie.

Cependant l'industrie de l'aluminium n'a pas à craindre pour son existence; elle est assurée, comme nous allons le voir, par les nombreux usages des alliages de ce métal.

ALLIAGES DE L'ALUMINIUM

L'aluminium se combine directement avec la plupart des métaux; le plus souvent la combinaison s'effectue sous l'influence d'une température élevée et est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur et de lumière.

De petites quantités d'un métal étranger suffisent pour modifier les propriétés de l'aluminium, et, réciproquement, de faibles doses de celui-ci changent les propriétés des métaux auxquels il est associé.

Les alliages d'aluminium les plus fréquemment employés sont ceux de cuivre, d'argent et d'étain; ils doivent leurs nombreux usages à leur belle couleur, à leur résistance à la plupart des agents chimiques et à la facilité avec laquelle ils se laissent travailler.

Alliages de l'aluminium avec le cuivre. Bronzes d'aluminium. — Le cuivre et l'aluminium se combinent facilement, et les alliages ainsi obtenus présentent un grand intérêt pour l'industrie.

Par l'addition d'une partie de cuivre, l'aluminium devient dur, cassant et prend une couleur blanc-bleuâtre; l'alliage à 5 pour 100 de cuivre est cependant encore assez malléable, mais si la proportion s'élève au-dessus de 10 pour 100, l'alliage ne se laisse plus travailler.

Les alliages dont la teneur en cuivre est supérieure à 80 pour 100 sont d'une couleur jaune; si cette proportion s'élève au-dessus de 85 pour 100, l'alliage, tout en présentant une grande résistance, est très malléable, susceptible d'un très beau poli; sa couleur rappelle en même temps celle de l'or.

Les alliages dont la teneur en aluminium varie de 5 à 10 pour 100, sont spécialement connus sous le nom de *bronzes d'aluminium*. Ils ont été signalés par le docteur Percy en 1855, ce sont les travaux de H. Sainte-Claire Deville et Debray qui les ont fait connaître au public.

Le bronze d'aluminium contenant 5 pour 100 de ce dernier métal a l'éclat et la couleur de l'or; en outre, il est susceptible d'un beau poli; aussi est-il utilisé

dans l'orfèvrerie d'art. En même temps sa grande dureté et sa ténacité l'ont fait employer dans la fabrication des coussinets de tour.

Le bronze d'aluminium à 10 pour 100 a la couleur de l'or vert (alliage d'or et d'argent). Il est plus dur et plus tenace que le précédent, et en même temps il est très ductile et malléable; il se moule avec une perfection extrême, son grain est très fin; enfin il résiste mieux que le bronze ordinaire au choc et au frottement.

Toutes ces précieuses propriétés lui ont créé de nombreuses applications; aujourd'hui il remplace le bronze ordinaire dans la fabrication des pièces de résistance tels que coussinets de tour à grande vitesse, navettes de tissands, objets d'art de grand volume, cuirasses, casques, fourreaux de sabre, harnais, etc.

Le plaqué d'aluminium est fréquemment employé en Angleterre pour la construction de réflecteurs; car la fumée de la houille, de même que le gaz d'éclairage, ne peuvent le ternir.

Les alliages contenant moins de 5 pour 100 en aluminium sont plus mous que les précédents; ils sont cependant encore plus durs que l'or monnayé; ils ont la couleur de l'or pur, et prennent un très beau poli.

Dans les ateliers de M. Christophle à Paris, on fabrique des objets d'art avec un bronze d'aluminium à 2 pour 100, qui se prête bien au travail du burin et du ciseau.

L'alliage à 1 pour 100 en aluminium a presque la couleur rouge du cuivre; toutefois il fond plus facilement que ce métal, et par là même il est plus apte que lui à remplir les formes, de manière que les moulages ne présentent plus de points creux. Il ne s'oxyde pas pendant la coulée; sa dureté et sa ténacité sont plus grandes que celles du cuivre, mais il est cependant tout aussi malléable que ce métal (1) (Tissier).

Les alliages de cuivre et d'aluminium s'obtiennent en fondant ensemble les deux métaux en proportions convenables; la combinaison de ces deux métaux est toujours accompagnée d'un très grand dégagement de chaleur, et ne peut se réaliser que dans des creusets très réfractaires.

Il est nécessaire d'employer soit le cuivre précipité galvaniquement, soit le cuivre pur d'affinage.

Avec le cuivre du commerce, les alliages sont de mauvaise qualité.

Evvard prépare les bronzes d'aluminium par une méthode indirecte: il prépare d'abord un alliage d'aluminium et de fer en calcinant fortement un mélange d'alumine, de charbon, de fer ou d'oxyde de fer; il traite ensuite cet alliage par le cuivre; à la température de fusion des métaux, le cuivre s'empare de l'aluminium et met le fer en liberté.

Quelle que soit la méthode employée pour les préparer, ces bronzes sont toujours très fragiles; mais par une série de fusions et de solidifications successives, on leur fait acquérir la solidité et la ténacité qui leur sont nécessaires.

(1)

XLIII p. 885.

Alliages de l'aluminium avec le fer. — L'aluminium s'allie directement au fer avec la plus grande facilité; il suffit, pour s'en assurer, d'agiter une tige de fer dans de l'aluminium fondu; elle se recouvre d'une couche de ce dernier métal, qui lui donne le même aspect que si elle était étamée.

L'alliage à 5 pour 100 de fer est dur, cassant, beaucoup plus difficilement fusible que l'aluminium (1).

L'alliage à 7 pour 100 possède les mêmes propriétés, avec une structure cristalline; si la proportion de fer s'élève à 10 pour 100, l'alliage ressemble au sulfure d'antimoine (2).

Toutefois M. Debray affirme qu'une teneur de 7 à 9 pour 100 en fer n'entraîne aucun changement appréciable dans les propriétés de l'aluminium.

L'alliage qui a pour formule $AlFe^4$ a été préparé en fondant 2 parties d'aluminium, 5 parties de limaille de fer et 1 partie de chaux. Il se laisse suffisamment bien travailler et laminier; il se rouille au contact de l'air atmosphérique.

L'addition de charbon en poudre aux substances précédemment employées a permis d'obtenir l'alliage qui a pour formule Al^2Fe^3 ; celui-ci est absolument inaltérable dans l'air humide, même contenant des vapeurs nitreuses (3).

Enfin, si l'on porte à la fusion un mélange composé de 10 parties d'aluminium, 5 parties de chlorure de fer et 20 parties de chlorure de potassium et de sodium, on obtient, après refroidissement, un régule qui, traité par l'acide sulfurique très étendu, abandonne des prismes à 6 pans, couleur de fer, ayant pour formule Al^2Fe (4).

On a aussi préparé des alliages d'aluminium et de fer en calcinant un mélange d'alumine, de charbon et de fer ou d'oxyde de fer (Benzon).

Ces alliages communiquent à l'acier des propriétés très remarquables; ainsi l'addition de l'aluminium dans la proportion de 8 pour 1000 donne à l'acier toutes les qualités du meilleur Bombay-wood. Les objets fabriqués avec cet acier, traités par l'acide sulfurique étendu, sont susceptibles de présenter les stries ondulées que l'on trouve généralement sur l'acier de Damas.

Alliages de l'aluminium avec l'argent. — Ils sont très faciles à former par fusion directe des deux métaux; leur dureté est généralement supérieure à celle de l'aluminium, néanmoins ils sont tout aussi faciles à travailler que ce dernier métal et dans certains cas plus fusibles que lui.

Les alliages qui contiennent 100 parties d'aluminium et 5 parties d'argent, de même que ceux qui contiennent 100 parties d'argent pour 5 parties d'aluminium, possèdent une belle couleur et sont susceptibles de prendre un beau poli; leur dureté est comparable à celle des monnaies ordinaires d'argent à 10 pour 100 de cuivre (5).

(1) Tissier, *loc. cit.*

(2) Deville, *De l'aluminium.*

(3) Calvert et Johnson, *Philosoph. Mag.* (4), t. X, p. 240.

(4) Michel, *Ann. der chemie und pharm.*, t. CXV, p. 102.

(5) Tissier, *loc. cit.*

L'alliage à 95 d'aluminium et 5 d'argent est blanc, élastique et dur; il est employé dans la fabrication des lames des couteaux à dessert.

Enfin l'alliage formé en fondant poids égaux d'aluminium et d'argent possède la dureté du bronze (1).

Alliages de l'aluminium avec l'étain. — Une petite quantité d'étain rend l'aluminium cassant; mais une faible proportion d'aluminium alliée à l'étain rend ce métal plus dur et plus élastique; un pareil alliage, d'ailleurs facile à travailler, peut avantageusement remplacer l'étain dans la plupart de ses usages.

Les alliages les plus recommandés sont ceux qui contiennent 5, 7 ou 19 pour 100 d'aluminium.

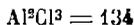
Autres alliages de l'aluminium. — L'alliage formé de 99 parties d'or pour 1 d'aluminium possède la couleur de l'or vert; il est très dur, mais il est cependant encore malléable; si la proportion d'aluminium s'élève à 10 pour 100, l'alliage est blanc, cristallin et cassant; l'alliage à 5 pour 100 d'aluminium est cassant comme du verre (2).

Amalgame d'aluminium. — Tissier a fait voir que l'aluminium préalablement mouillé avec les alcalis caustiques se combine facilement avec le mercure (3); l'alliage qui en résulte est très cassant; l'aluminium qu'il contient décompose l'eau, s'oxyde facilement au contact de l'air et se comporte en tout comme un métal alcalin terreux.

L'aluminium se combine facilement avec le sodium; si la combinaison contient 2 pour 100 de ce dernier métal, elle décompose facilement l'eau; cette circonstance a donné lieu à des pertes notables d'aluminium dans les débuts de sa fabrication.

Les alliages avec le zinc sont employés pour souder l'aluminium; ils sont susceptibles de prendre un très beau poli. L'alliage à 97 d'aluminium et 3 de zinc est encore malléable, mais celui qui contient 30 d'aluminium et 70 de zinc est blanc, cristallin et très cassant.

CHLORURE D'ALUMINIUM



PRÉPARATION

Finement divisé, l'aluminium brûle dans un courant de chlore; il en résulte du chlorure d'aluminium, qui se sublime (Wöhler).

(1) Debray, *loc. cit.*

(2) *Ibid.*

(3) *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 54.

Le chlorure d'aluminium pur s'obtient en chauffant un mélange d'alumine et de charbon dans un courant de chlore.

Cette méthode, imaginée par Erstedt, fut appliquée par Wöhler de la manière suivante :

On calcine d'abord, dans un creuset couvert, une pâte formée en mélangeant de l'alumine et du charbon en poudre avec du sucre et de l'huile. La masse charbonneuse ainsi obtenue est ensuite soumise à l'action d'un courant de chlore dans un tube de porcelaine porté au rouge. La vapeur de chlorure d'aluminium se condense dans une allonge en verre adaptée au tube de porcelaine assez près du fourneau pour que le tube ne soit pas obstrué par le chlorure condensé.

Liebig préparait le mélange d'alumine et de charbon en ajoutant un léger excès de chlorure de baryum à cinq parties d'alun débarrassé de fer, afin d'en séparer l'acide sulfurique. Après avoir ajouté au liquide filtré 5 parties de sucre ou d'amidon, il évaporait à sec et calcinait.

Pour éviter toute perte de chlorure d'aluminium, Bunsen conseille de chauffer le mélange d'alumine et de charbon dans un large ballon, sur le col duquel se trouve adapté le col d'un ballon renversé. Un large tube qui traverse le fond de ce dernier ballon amène le chlore jusqu'à la partie inférieure du premier ; le chlorure d'aluminium se condense en totalité dans le ballon supérieur.

PROCÉDÉ DE H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE

Le chlorure d'aluminium étant l'une des matières premières qui sont employées dans la préparation de l'aluminium, H. Sainte-Claire Deville s'est appliqué à le produire le plus économiquement possible ; nous allons décrire successivement les dispositions auxquelles il s'est arrêté dans la construction des appareils.

I. Préparation dans les laboratoires. — On mélange intimement de l'alumine provenant d'un alun ammoniacal fortement calciné et bien exempt de fer, avec 40 pour 100 de son poids de charbon pulvérisé ou de noir de fumée, et l'on ajoute assez d'huile pour en faire une pâte consistante.

Cette pâte, calcinée au rouge vif dans un creuset fermé pour décomposer l'huile, donne une masse cohérente, que l'on brise en petits fragments et que l'on introduit dans une cornue en grès, vernie et tubulée, d'une capacité de 10 litres environ.

Par la tubulure on fait arriver dans cette cornue un courant de chlore sec, en même temps qu'on la porte au rouge dans un fourneau spécial.

Dans les premiers moments, il s'échappe par le col de la cornue de l'eau provenant du charbon alumineux, qui est très hygrométrique. Lorsque le chlorure d'aluminium commence à distiller, on ajoute au col de la cornue un entonnoir en grès ou en porcelaine, qu'on maintient adhérent au moyen d'un peu d'amianté et d'un lut formé de bourre de vache et de terre à poêle.

A la suite de l'entonnoir vient une cloche à douille, qu'on unit à l'entonnoir avec le même lut que précédemment.

Le chlorure d'aluminium se dépose dans l'entonnoir et dans la cloche sous

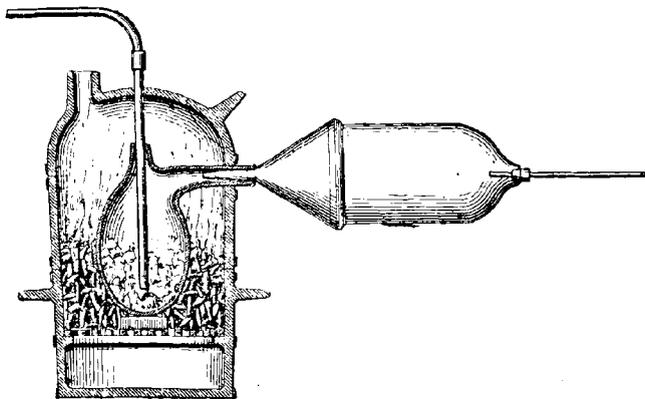


FIG. 7.

forme de croûtes cristallines. Quand une cloche est pleine, on l'enlève et on la remplace de suite par une autre.

II. *Préparation industrielle.* — Pour préparer le chlorure d'aluminium en grandes quantités, H. Sainte-Claire Deville a remplacé le mélange d'huile, de charbon et d'alumine par un mélange d'alumine et de goudron, la cornue tubulée par une cornue à gaz, et le récipient en verre par une petite chambre en briques, recouverte en faïence vernissée. La figure montre la disposition de tous ces appareils.

La cornue à gaz, de 300 litres environ, était placée verticalement dans une sorte de cheminée où circulait la flamme d'un foyer F, renversée par l'autel P. A sa partie inférieure, la cornue était percée d'une ouverture carrée X, que l'on pouvait fermer au moyen d'une brique maintenue par une vis de pression V ; à sa partie supérieure, elle était fermée par une plaque Z en brique réfractaire, percée d'une ouverture pour l'introduction du mélange d'alumine et de charbon.

Un tube en porcelaine, garanti contre l'action de la flamme au moyen d'un creuset de terre rempli d'un mélange d'argile et de sable, traversait en O la paroi de la cornue et amenait le chlore jusqu'au centre du charbon aluminieux.

Les vapeurs de chlorure d'aluminium, après avoir traversé le conduit Y, arrivaient dans une chambre L, de 1 mètre de large et 1^m,20 de haut, garnie intérieurement de plaques de faïence et fermée en M par une ou deux plaques de même nature. A sa partie inférieure se trouve une ouverture, à laquelle sont adaptés des tuyaux en bois garnis intérieurement de plomb et destinés à conduire les gaz dans une cheminée à bon tirage.

Avant de mettre l'appareil en marche, il faut en dessécher soigneusement toutes les parties. Quand la chambre L, en particulier, ne contient plus d'humidité, on introduit le charbon alumineux dans la cornue préalablement portée au

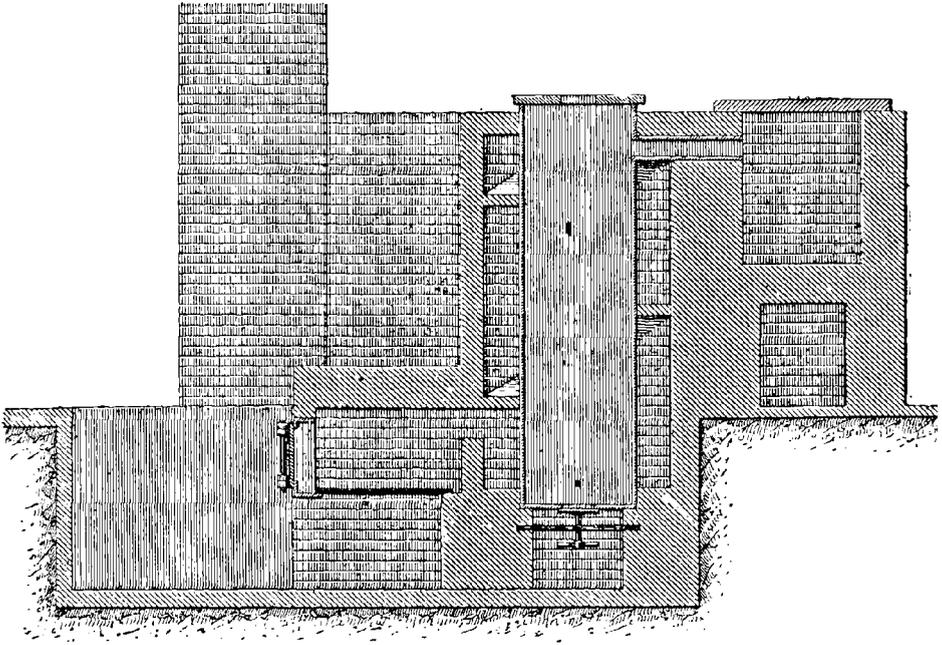


FIG. 8.

rouge et on y fait arriver le chlore. À mesure que la masse s'affaisse, on remplit la cornue par l'ouverture W, et de temps en temps on évacue le charbon dépouillé d'aluminium par l'ouverture V.

CHLORURE ANHYDRE

Propriétés. — Le chlorure d'aluminium brut est une substance cristallisée, colorée habituellement en jaune par du chlorure de soufre et du chlorure de fer.

Pour le purifier, on peut le sublimer, sous la pression atmosphérique ordinaire, sur du fer métallique ; le perchlorure de fer se transforme en protochlorure non volatil ; le chlorure de soufre donne du sulfure et du protochlorure de fer (H. Sainte-Claire Deville).

M. Dumas le sublime une seconde fois sur de l'aluminium divisé.

Mais, par ces procédés, la purification est incomplète ; le chlorure contient souvent encore des traces de fer. Il est préférable de recourir à la méthode suivante, due à Weber.

On introduit le chlorure d'aluminium avec de l'aluminium en poudre dans un tube fermé à l'une de ses extrémités; après avoir courbé ce tube, on scelle l'autre extrémité, et on le chauffe; le chlorure fond sous la pression de sa vapeur, et se décolore peu à peu au contact de l'aluminium; il est facile de le sublimer ensuite dans la deuxième branche du tube.

Ainsi purifié, le chlorure d'aluminium est une masse blanche, composée de cristaux brillants, de forme hexagonale; il se sublime sans fondre sous la pression atmosphérique ordinaire; toutefois, chauffé rapidement et en grande masse, il peut fondre et même entrer en ébullition; sa vapeur se condense entre 180 et 185 degrés.

Sa densité de vapeur, à 350 degrés, est 9,34; à 440 degrés, 9,34 (1).

Le chlorure d'aluminium fume à l'air; il est décomposé par la vapeur d'eau atmosphérique, et ses fumées contiennent de l'acide chlorhydrique.

Un courant de vapeur d'eau le décompose rapidement en acide chlorhydrique et alumine. Le potassium et le sodium le décomposent au-dessous du rouge. Le zinc est sans action sur lui. L'oxygène en dégage du chlore au rouge, mais ne le décompose qu'incomplètement (2).

Avec la chaux, au rouge blanc, il donne du corindon; avec la magnésie, du corindon et du spinelle (Daubrée). Si on le distille avec de l'acide sulfurique anhydre, il dégage du chlore et de l'acide sulfureux; il reste du sulfate d'alumine (H. Rose).

Le chlorure d'aluminium se combine avec l'ammoniaque, l'hydrogène phosphoré, le perchlorure et l'oxychlorure de phosphore, les chlorures de soufre, de sélénium et de tellure, et enfin avec les chlorures métalliques. Ces combinaisons seront étudiées plus loin.

COMPOSITION

	Dumas.	Weber.	Calculé.	
Al ³	20,52	»	27,50	20,54
Cl ³	79,48	79,29	106,50	79,46
	<hr/> 100,00		<hr/> 134,00	<hr/> 100,00

CHLORURE HYDRATÉ (Al³Cl³,12HO)

Au contact de l'air, le chlorure d'aluminium tombe en déliquescence; il se dissout dans l'eau en faisant entendre un sifflement et dégageant beaucoup de chaleur.

La même dissolution s'obtient également en traitant l'alumine hydratée par l'acide chlorhydrique étendu, ou par double décomposition entre le sulfate d'alumine et le chlorure de baryum en dissolution.

(1) H. Sainte-Claire Deville et Troost, *Comptes rendus*, t. XLV, p. 821

(2) Berthelot, *Mécanique chimique*, t. II, p. 482.

Évaporée à l'air, elle dépose des prismes hexagonaux, terminés par un rhomboèdre de 138 degrés environ.

On obtient ces cristaux mieux formés en chauffant en tubes scellés de l'hydrate d'alumine avec de l'acide chlorhydrique concentré (von Hauer, *Jahresb.*, 1860, p. 132).

Soumis à l'action de la chaleur, ces cristaux abandonnent de l'eau et de l'acide chlorhydrique, et ne laissent que de l'alumine pure qui conserve la forme des cristaux primitifs. Ils sont déliquescents, et facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Leur dissolution aqueuse agit comme antiseptique; chauffée en tube scellé, elle dépose de l'alumine anhydre (de Sénarmont).

Par évaporation, elle ne saurait fournir de cristaux anhydres.

CHLORURE D'ALUMINIUM ET PERCHLORURE DE PHOSPHORE

Ces deux chlorures peuvent se combiner directement; le chlorure double qui en résulte, étant moins volatil que chacun de ses composants, peut être facilement débarrassé de celui des deux qui a été employé en excès.

Baudrimont (1) a obtenu cette même combinaison par la réaction de l'aluminium sur le perchlorure de phosphore en excès.

Weber (2) est arrivé au même résultat en chauffant au rouge l'alumine dans la vapeur de perchlorure de phosphore; il se forme en même temps de l'oxychlorure de phosphore.

Le chlorure double ainsi formé est, à la température ordinaire, une masse blanche, facilement fusible, et cristallisable par refroidissement. Il n'est volatil qu'au-dessus de 400 degrés; par une sublimation lente, il se transforme en flocons blancs, fumant à l'air et décomposables par l'eau. Si on le chauffe avec du chlorure de potassium, il dégage du perchlorure de phosphore et se transforme en chlorure double d'aluminium et de potassium.

Sa composition répond à la formule $Al^2 Cl^3, PhCl^5$.

	Weber.	Baudrimont.	Calculé.	
Al ²	»	»	8,03	27,50
Ph.....	9,18	8,64	9,06	31,00
Cl ⁸	82,00	79,60	82,91	284,00
			100,00	342,50

CHLORURE D'ALUMINIUM ET OXYCHLORURE DE PHOSPHORE

Ces deux corps se combinent directement à chaud; le produit de la réaction est soluble dans l'oxychlorure en excès, et, par suite d'un refroidissement très

(1) Baudrimont, *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. II, p. 41

(2) Weber, *Pogg. Ann.*, t. CVII, p. 375.

lent, il s'en sépare sous forme d'aiguilles incolores ; on les débarrasse facilement de l'oxychlorure en excès en les chauffant dans un courant d'air sec.

La combinaison ainsi formée fond à 165 degrés et bout sans décomposition au rouge ; elle est déliquescente dans l'air humide, et décomposable par l'eau.

Sa formule est Al^3Cl^3, PhO^2Cl^3 (1).

	Trouvé.	Calculé.
Al ³	9,07	9,57
Ph.....	10,15	10,79
Cl ³	73,93	74,06
O ²	»	5,58
		<hr/> 100,00

CHLORURE D'ALUMINIUM ET ACIDE SULFHYDRIQUE

Cette combinaison s'obtient en sublimant du chlorure d'aluminium dans un courant d'hydrogène sulfuré ; on la débarrasse ensuite de l'excès de ce dernier corps au moyen d'un courant d'hydrogène ; elle donne par sublimation de beaux cristaux incolores.

Au contact de l'air, elle tombe rapidement en déliquescence, et perd de l'hydrogène sulfuré.

L'eau la décompose avec dégagement de chaleur ; il se forme alors une dissolution chargée de soufre, de chlorure d'aluminium, et il se dégage de l'acide sulfhydrique. Elle paraît également abandonner une petite quantité de ce gaz sous l'action de la chaleur (2).

CHLORURE D'ALUMINIUM ET TÉTRACHLORURE DE SOUFRE

La combinaison de ces deux chlorures s'obtient en distillant un mélange de chlorure d'aluminium et de chlorure de soufre ordinaire (S^4Cl^2) dans un courant de chlore ; les vapeurs blanches qui en résultent se condensent par refroidissement, et donnent une masse cristalline jaune.

Cette substance fond à 100 degrés ; elle peut être distillée sans altération dans un tube scellé à deux branches.

Elle est décomposable par l'eau avec dégagement de chaleur ; du soufre devient libre, et la dissolution contient de l'alumine avec les acides chlorhydrique, sulfurique et hyposulfureux.

Sa composition s'exprime par la formule $2 Al^3Cl^3, S^2Cl^4$ (3).

(1) Casselman, *Ann. der pharm. und chem.*, t. XCVIII, p. 220.

(2) Wöhler.

(3) Weber, *Pogg. Ann.* t. CIV, p. 421.

	Trouvé.		Calculé.	
Al ⁴	»	»	12,45	55,0
S ²	8,88	8,15	7,26	32,0
Cl ¹⁰	80,16	80,53	80,29	355,0
			100,00	442,0

CHLORURE D'ALUMINIUM ET TÉTRACHLORURE DE SÉLÉNIUM

La combinaison séléniée correspondante à la précédente se prépare en chauffant en tube scellé le mélange des deux chlorures.

On obtient ainsi un liquide qui contient la combinaison cherchée, mélangée avec le chlorure de sélénium qu'on a mis en excès. Soumis à la distillation, ce liquide abandonne d'abord ce dernier composé, et on obtient ensuite le chlorure double, beaucoup moins volatil.

Il constitue, à la température ordinaire, une masse jaune qui fond à 100 degrés; il se dissout dans l'eau en dégageant de la chaleur et abandonnant quelques traces de sélénium.

CHLORURE D'ALUMINIUM ET HYDROGÈNE PHOSPHORÉ

Le chlorure d'aluminium absorbe l'hydrogène phosphoré lentement à froid; chauffé jusqu'à sa sublimation dans un courant rapide de ce gaz, il l'absorbe, au contraire, en grande quantité; la combinaison ainsi formée se sublime et prend l'état cristallisé en se condensant.

Elle est décomposée par l'eau et la dissolution aqueuse d'ammoniaque, et elle dégage de l'hydrogène phosphoré. Sa composition répond à la formule $\text{PhH}^3, 3\text{Al}^3\text{Cl}^3$ (1).

	H. Rose.	Calculé.	
PhH ³	8,71	7,81	34
3 Al ³ Cl ³	91,29	92,19	402
	100,00	100,00	436

CHLORURE D'ALUMINIUM ET AMMONIAQUE

Le chlorure d'aluminium absorbe le gaz ammoniac sec en grande quantité; la combinaison qui en résulte peut se liquéfier par suite de l'élévation de température qui accompagne sa formation; elle a pour formule $\text{Al}^3\text{Cl}^3, 3\text{AzH}^3$.

Elle se sublime dans un courant d'hydrogène; elle abandonne alors de

(1) H. Rose, *Ann. de chim. et de phys.* (2), t. LI, p. 28

l'ammoniaque et donne naissance à une combinaison qui a pour formule Al^2Cl^3, AzH^3 (1).

SPINELLES CHLORÉS

Le chlorure d'aluminium possède la propriété de se combiner avec les chlorures alcalins pour donner des spinelles chlorés dont la formule générale est : RCl, Al^2Cl^3 . Ils ont été découverts par Degen (2) et étudiés par H. Sainte-Claire Deville (3). Ils sont fusibles vers 200 degrés et volatils au rouge ; ils sont, en outre, moins altérables que le chlorure simple ; lorsqu'on les dissout dans l'eau, on obtient un mélange des deux sels, qui cristallisent séparément.

Le plus important d'entre eux est le chlorure double d'aluminium et de sodium, à cause de son emploi dans la préparation de l'aluminium.

CHLORURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE SODIUM ($Al^2Cl^3, NaCl$)

Ce composé peut s'obtenir en fondant ensemble les deux chlorures simples, ou bien en faisant arriver la vapeur de chlorure d'aluminium dans du sel marin fondu ; ou enfin, en faisant arriver un courant de chlore dans un mélange porté au rouge, d'alumine, de charbon et de sel marin ; c'est ce dernier procédé qu'on emploie dans l'industrie (voy. p. 16).

Lorsqu'il est pur, ce sel est incolore et cristallin, il fond à 185 degrés et se volatilise au rouge sans décomposition ; il est très hygroscopique, mais en masse fondue, il résiste plus facilement à l'action de l'air humide que le chlorure simple ; aussi lui a-t-il été préféré pour la préparation industrielle de l'aluminium.

BROMURE D'ALUMINIUM



Weber (4) a obtenu ce composé en faisant couler lentement du brome sur de l'aluminium divisé. Au contact des deux corps, il se dégage assez de chaleur pour porter l'aluminium à l'incandescence ; il en résulte qu'une partie du brome se vaporise.

Le composé ainsi obtenu est rectifié par distillation sur de l'aluminium, en tube scellé.

(1) Persoz, *Ann. de chim. et de phys.* (2), t. XLIV, p. 319.

(2) *Ann. der chem. und pharm.*, t. XVIII, p. 332.

(3) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIII, p. 30.

(4) *Pogg. Ann.* t. CIII, p. 264.

Löwig a préparé le bromure d'aluminium en faisant passer de la vapeur de brome sur un mélange d'alumine et de charbon.

II. Sainte-Claire Deville et Troost (1) ont obtenu cette combinaison en chauffant de l'aluminium pur dans du brome, à une température voisine du rouge, dans un tube de verre. Il y a dégagement de chaleur et de lumière, et le produit se condense sous forme d'un liquide qui se solidifie en refroidissant. Pour le purifier, ils ont fait passer sa vapeur sur de l'aluminium chauffé au rouge.

Le bromure d'aluminium s'obtient ainsi sous forme de petites feuilles brillantes. Il est encore plus déliquescent que le chlorure d'aluminium; il fond à 93 degrés et donne naissance à un liquide limpide, mobile et incolore, qui bout à 260 degrés. Il se détruit sous l'action de la chaleur au contact de l'air; porté au rouge sombre dans l'oxygène sec, il s'enflamme, dégage du brome et produit de l'alumine (2) (Berthelot).

Il est facilement soluble dans le sulfure de carbone, et cette dissolution fume très fortement au contact de l'atmosphère.

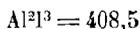
Au contact de l'eau, il produit une réaction extrêmement vive; sa dissolution, évaporée sur l'acide sulfurique, laisse une masse blanche cristallisée de bromure d'aluminium hydraté, $\text{Al}^2\text{Br}^3, 12\text{HO}$; on arrive au même résultat en dissolvant l'alumine hydratée dans l'acide bromhydrique; chauffé au contact de l'eau, cet hydrate se décompose en alumine et acide bromhydrique.

La densité à l'état solide du bromure d'aluminium anhydre est 2,54 (Deville et Troost). Elle a été prise dans de l'huile de naphte bien dépouillée d'eau et rapidement, afin d'éviter toute action dissolvante.

Sa densité de vapeur, prise dans la vapeur de soufre, est égale à 18,62. Densité calculée pour $\text{Al}^2\text{Br}^3 = 2$ volumes, 18,51 (Deville et Troost) (3).

Composition.	Trouvé.	Calculé.	
Al^2	»	10,29	27,5
Br^3	89,64 (Weber)	87,71	240,0
		100,00	267,5

IODURE D'ALUMINIUM



L'iode et l'aluminium se combinent directement sous l'action de la chaleur, et dégagent assez de chaleur pour porter le mélange des deux corps à l'incandescence.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LVIII, p. 279.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 787.

(3) *Loc. cit.*

Il est nécessaire de prendre quelques précautions, si l'on veut préparer l'iode d'aluminium par l'union de ses éléments.

Gustavson (1) recommande de chauffer, dans un courant d'acide carbonique sec, des feuilles ou des fils d'aluminium avec la centième partie environ de la quantité d'iode donnée par le calcul. Dès que le dégagement de la lumière s'est produit, et sans interrompre le courant gazeux, on ajoute le reste de l'iode petit à petit, et la réaction continue d'elle-même sans qu'il soit nécessaire de chauffer. A la fin de l'opération, on chauffe pour liquéfier le composé, et on l'obtient enfin à l'état solide par refroidissement.

H. Sainte-Claire Deville et Troost (2) ont préparé l'iode d'aluminium en chauffant dans un tube de verre, à une température voisine du rouge, de l'aluminium dans un courant de vapeur d'iode. Pour purifier le produit brut, on fait passer sa vapeur sur de l'aluminium porté au rouge.

Le composé ainsi obtenu est solide, cristallisable par fusion, incolore et fusible à 125 degrés.

Sa densité, à l'état solide, est 2,63. Il bout à 350 degrés. — Sa densité à l'état de vapeur prise à 440 degrés, déterminée par H. Sainte-Claire Deville et Troost, est égale à 27, tandis que la densité calculée, en supposant que $Al^2 I^3 = 2$ vol., est égale à 28,3.

Ces deux savants ont expliqué cette différence de la manière suivante (3) :

« L'iode d'aluminium bout à 350 degrés, et, à quelques degrés au-dessus de cette température, il détone par son mélange avec l'air. Ainsi, de la vapeur d'iode d'aluminium mélangée d'air fait explosion à l'approche d'un corps enflammé, et même, il pourrait arriver des accidents si on ne prenait la précaution de le distiller dans un gaz inerte; la cornue où on ferait l'opération dans l'air volerait en éclats. Cette vapeur, arrivée au contact de l'air et légèrement surchauffée, brûle avec une flamme blanche en donnant de l'iode et de l'alumine. Il est évident, d'après cela, que l'iode et l'aluminium sont très facilement séparables par la simple action de la chaleur, et que l'iode d'aluminium est partiellement décomposé à 440 degrés, ce qui explique l'anomalie observée. »

L'iode d'aluminium se dissout facilement dans le sulfure de carbone; si le liquide a été saturé à chaud, il laisse déposer par refroidissement l'iode à l'état cristallisé. Il se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther.

Il fume à l'air et se liquéfie par l'action de l'humidité; il se dissout dans l'eau avec un vif dégagement de chaleur; cette dissolution peut être également obtenue en ajoutant de l'alumine fraîchement précipitée à de l'acide iodhydrique bouillant.

Évaporée sur l'acide sulfurique, elle laisse un résidu blanc cristallisé d'iode d'aluminium hydraté ayant pour formule $Al^2 I^3, 12 HO$, décomposable par la chaleur en eau, iode, acide iodhydrique et alumine.

(1) *Ann. der chem. und pharm.* t. CLXXII, p. 173.

(2) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLVIII, p. 280.

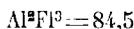
(3) *Loc. cit.*

En contact avec le zinc ou l'aluminium, l'iode d'aluminium décompose l'eau, l'alcool ou l'éther dès la température ordinaire.

Composition.	Trouvé (1).	Calculé.	
Al ³	7,12	6,74	27,5
I ³	93,20	93,26	381,0
	100,32	100,00	408,5

FLUORURE D'ALUMINIUM

FLUORURE ANHYDRE



Les procédés de préparation, ainsi que les propriétés de ce composé, ne sont connus que depuis les travaux de M. H. Sainte-Claire-Deville (2).

PROCÉDÉS DE PRÉPARATION

I. Dans ses recherches sur la préparation du silicium à l'état cristallisé, ce savant chimiste a démontré que le fluorure d'aluminium se volatilise, et cristallise en se condensant, quand on fait réagir du fluorure de silicium sur de l'aluminium dans un tube de porcelaine porté au rouge. Le produit ainsi obtenu contient toujours du silicium, qu'on peut enlever au moyen d'un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique.

II. Pour préparer directement ce composé, H. Sainte-Claire Deville a adopté ensuite la disposition suivante : on arrose, avec l'acide fluorhydrique en excès, de l'alumine calcinée provenant de l'alun ammoniacal pur. L'alumine s'échauffe beaucoup, mais ne change pas d'aspect.

La matière, après avoir été desséchée, est introduite dans un tube de charbon de cornue, protégé contre l'action du feu par une enveloppe en terre réfractaire enduite à l'intérieur de terre à creuset. On chauffe l'appareil au rouge blanc, après y avoir fait passer un courant d'hydrogène qu'on maintient pendant l'opération pour faciliter la volatilisation du fluorure d'aluminium.

Brunner a montré plus tard (3) que l'alumine, chauffée au rouge dans un creuset de platine, absorbe l'acide fluorhydrique gazeux en quantité nécessaire pour former le fluorure d'aluminium, avec perte d'eau. Cette expérience, effectuée à température suffisamment élevée dans un appareil distillatoire, donne, comme la précédente, du fluorure d'aluminium cristallisé.

(1) Weber, *Pogg. Ann.*, t. CI, p. 465.

(2) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIX, p. 79; *Comptes rendus*, t. XLII, p. 49.

(3) *Pogg. Ann.*, t. XCVIII, p. 488.

III. On peut encore, d'après M. Sainte-Claire Deville, fondre un mélange à équivalents égaux de cryolithe et de sulfate d'alumine, ce qui donne du sulfate de soude et du fluorure d'aluminium. Si l'on traite ce mélange par l'eau, le fluorure d'aluminium reste insoluble ; après l'avoir lavé, on le distillera comme il a été dit ci-dessus (1).

IV. On peut enfin traiter, à très haute température, un mélange de fluorure de calcium et d'alumine par l'acide chlorhydrique gazeux (2).

Le mélange finement pulvérisé est introduit dans des nacelles de charbon, et celles-ci sont disposées dans un tube de charbon convenablement garanti contre l'action du feu et de l'air. A la chaleur blanche, on constate un dégagement d'eau très notable provenant de l'action de l'acide fluorhydrique sur l'alumine ; en même temps, le fluorure d'aluminium distille et se condense sur les parties encore chaudes du tube, sous forme de belles trémies cubiques. Le chlorure de calcium reste dans les nacelles.

En faisant passer de l'acide fluorhydrique gazeux, chargé de vapeur d'eau, sur de l'alumine chauffée au rouge, M. Hautefeuille a obtenu, en même temps que du corindon, du fluorure d'aluminium cristallisé (3).

Propriétés. — Les cristaux de fluorure d'aluminium sont incolores, et très peu réfringents, comme ceux des autres fluorures ; ils se groupent fréquemment en trémies semblables à celles du sel marin ; ce sont des rhomboédres (4) de 88°,30, insolubles dans l'eau et dans les acides, même dans l'acide sulfurique bouillant ; la dissolution bouillante de potasse les altère à peine ; on ne peut les attaquer que par le carbonate de soude au rouge clair.

Fondu avec de l'acide borique, le fluorure d'aluminium donne des cristaux de borate d'alumine (5).

Composition. — M. H. Sainte-Claire Deville a déterminé la composition du fluorure d'aluminium en le chauffant pendant cinq heures avec du carbonate de soude ; la matière ainsi obtenue est intégralement soluble dans l'eau à l'état d'aluminate de soude, on en précipite l'alumine par le carbonate d'ammoniaque ; le fluor se détermine par différence.

Composition.	Trouvé.		Calculé.	
	Al ³	31,5	32,4	32,54
F ³	»	»	67,46	57,0
			100,00	84,5

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXI, p. 333.

(2) *Ibid.* (3), t. XLIX.

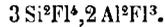
(3) *Ibid.* (4), t. IV, p. 153.

(4) H. Sainte-Claire Deville, *ibid.* (3), t. LXI, p. 333.

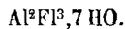
(5) Frémy et Feil, *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1029

FLUORURE HYDRATÉ ($\text{Al}^3\text{F}^4, 7\text{HO}$)

L'acide hydrofluosilicique dissout rapidement des quantités assez considérables d'alumine calcinée ou de kaolin. L'acide étant en excès, la liqueur tient en dissolution un fluosilicate d'alumine qui a pour composition :



Quand on ajoute de l'alumine en excès et qu'on prolonge la digestion, le fluorure de silicium est décomposé, il se dépose de la silice, et il se forme du fluorure d'aluminium hydraté et soluble. Ce composé se dépose sous forme d'une poudre cristalline, lorsqu'on évapore sa dissolution. Sa composition peut s'exprimer par la formule



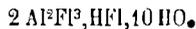
Il perd facilement de l'eau par l'action de la chaleur (1).

ACIDES HYDRO-FLUOALUMINIQUES

1° Si à une dissolution d'alumine dans l'acide hydrofluosilicique, fortement chargée d'acide, on ajoute de l'alcool fort, on précipite une matière huileuse qui se solidifie bientôt en cristallisant; elle a pour formule :



2° Si on évapore la liqueur acide au lieu de la traiter par l'alcool, il se dégage de l'acide, et il reste une matière cristalline qui, lavée à l'eau bouillante et séchée à l'air, a la composition suivante :



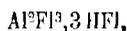
Ces deux acides fluoaluminiques, ainsi que le fluorure d'aluminium hydraté, s'obtiennent tout aussi facilement avec l'acide fluorhydrique. Ils sont tous trois exempts de silice et se résolvent au rouge en fluorure d'aluminium. Si l'on n'opère pas à l'abri de l'air, le composé ainsi obtenu est mélangé avec un peu d'alumine souvent cristallisée. Mais si l'on chasse l'eau et l'acide fluorhydrique à 400 ou 500 degrés environ dans un courant d'hydrogène sec, on obtient du fluorure d'aluminium pur et amorphe. Pour l'obtenir à l'état cristallisé, il faut

(1) H. Sainte-Claire Deville, *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXI, p. 330.

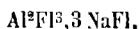
se volatiliser au rouge blanc dans l'hydrogène. C'est, d'après M. H. Sainte-Claire Deville, la manière la plus économique et la plus expéditive pour préparer cette belle substance.

Il existe une différence profonde entre le fluorure d'aluminium anhydre, lequel est insoluble dans l'eau et inattaquable par les acides, et ce même fluorure hydraté facilement soluble dans un liquide neutre.

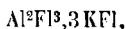
Pour expliquer ce fait, on peut, d'après M. H. Sainte-Claire Deville, supposer qu'il existe un acide ayant pour composition :



et dont la *cryolithe* naturelle :

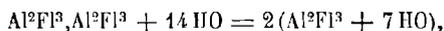


serait le sel neutre aussi bien que la *cryolithe* de potasse :



qu'on peut préparer en versant dans un sel de potasse une solution d'alumine dans l'acide fluorhydrique.

Dans ce cas le fluorure d'aluminium soluble ne serait pas autre chose qu'un fluoaluminate neutre d'alumine :



c'est-à-dire de l'acide hydrofluoaluminique $\text{Al}^2\text{F}^3, 3\text{HF}$, dans lequel chaque équivalent d'hydrogène serait remplacé, d'après la règle ordinaire de formation des sels neutres d'alumine, par $2/3$ d'équivalent d'aluminium.

L'acide hydrofluoaluminique s'obtient en partageant une certaine quantité d'acide fluorhydrique en deux parties égales, qu'on réunit de nouveau après qu'on a saturé l'une d'elles avec de l'alumine.

Saturée par un sel de soude, cette dissolution donne un précipité de *cryolithe* $\text{Al}^2\text{F}^3, 3\text{NaF}$.

La *cryolithe* s'obtient également en traitant par l'acide fluorhydrique en excès un mélange en proportions convenables d'alumine et de carbonate de soude, et évaporant pour chasser l'excès d'acide.

ÉTAT NATUREL DE LA CRYOLITHE

Cette matière dont le seul gîte important se trouve au bord de la mer, dans le fiord d'Arksak au Groenland, a été introduite en Europe vers 1855. Elle a d'abord été utilisée en Danemark et en Prusse sous le nom de soude minérale, comme matière propre à donner de la soude et des savons sodiques. Pour arriver à ce résultat, on la traitait, après l'avoir pulvérisée, par un lait de chaux,

à la température de l'ébullition de l'eau ; si la chaux est bien dosée, et l'eau en quantité suffisante, la cryolithe se transforme en fluorure de calcium insoluble et en aluminat de soude avec excès de soude qui reste en dissolution.

Le savon qu'on fabriquait avec cet aluminat alcalin retenait une quantité d'eau énorme à cause de l'alumine ou du stéarate d'alumine qui peuvent s'y former.

On a encore essayé de mettre en liberté l'alumine de cet aluminat de soude, en faisant passer dans sa solution un courant d'acide carbonique gazeux ; mais le précipité très dense ainsi formé, qu'on a pris pour de l'alumine pure parce qu'elle n'avait pas de goût alcalin, n'est en réalité qu'un carbonate double de soude et d'alumine.

A l'usine d'aluminium de Nanterre, on a voulu se servir de cette alumine pour en faire du chlorure double d'aluminium et de sodium, en la mélangeant avec du sel marin et du charbon. Mais on a reconnu dans les premiers produits de l'action du chlore sur ce mélange la présence du phosphore qui venait brûler dans les parties extérieures de l'appareil.

Le phosphore que contient toujours la cryolithe souille tous les produits qui en dérivent, et notamment l'aluminium fabriqué exclusivement avec cette substance ; aussi a-t-on renoncé à l'emploi exclusif de la cryolithe dans la préparation de l'aluminium ; mais on l'a conservée à titre de fondant.

La cryolithe se rencontre habituellement en masses compactes, blanches, translucides, avec l'éclat vitreux. Quelquefois, cependant, on y découvre des cristaux d'apparence cubique, mais qui appartiennent en réalité au système triclinique ; sa dureté est égale à 2,5 et son poids spécifique à 2,96.

Ce minéral fond au-dessous du rouge ; après refroidissement, la masse fondue prend l'aspect d'un verre laiteux.

Maintenu en fusion, en présence de l'air humide, ou dans un courant de vapeur d'eau, il perd de l'acide fluorhydrique et du fluorure de sodium, et laisse pour résidu de l'alumine pure.

Un courant électrique décompose la cryolithe en fusion, et met l'aluminium en liberté (1) (Deville). On arrive à un meilleur résultat en décomposant un mélange en fusion de cryolithe et de sel marin.

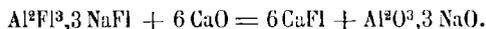
La cryolithe est aisément décomposée par le sodium ; on a essayé, à plusieurs reprises, d'utiliser cette réaction pour préparer industriellement l'aluminium, mais on a dû y renoncer complètement (voy. p. 20 et 21).

Le magnésium décompose également la cryolithe en fusion et met l'aluminium en liberté.

Si l'on attaque la cryolithe finement pulvérisée par un lait de chaux porté à l'ébullition, ce minéral est complètement décomposé, pourvu qu'il y ait 6 équivalents de chaux pour chaque équivalent de cryolithe ; cette attaque peut se faire dans des vases en plomb ou en bois qu'on chauffe avec de la vapeur d'eau.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIX, p. 82.

D'après H. Rose, on obtient ainsi une dissolution d'aluminate de soude et un précipité de fluorure de calcium (1) :



Mais, d'après Tissier (2), les produits de la réaction dépendent de la quantité de chaux employée.

Si l'on emploie la quantité théorique, on obtient de l'aluminate de soude, de l'aluminate de chaux, du fluorure de sodium et du fluorure de calcium. Avec un faible excès de chaux, on obtient les deux mêmes aluminates, du fluorure de calcium et de l'hydrate de soude. Enfin, si la chaux est en très-grand excès, toute l'alumine est précipitée avec la chaux et la liqueur ne contient plus que de l'hydrate de soude.

Pour pouvoir utiliser l'aluminate de chaux contenu dans le dépôt, il faut le chauffer avec une solution de carbonate de soude; on obtient ainsi de l'aluminate de soude et du carbonate de chaux insoluble.

On a vu ci-dessus comment ce mode de décomposition a été essayé industriellement pour faire des savons et pour obtenir de l'alumine.

Au lieu de précipiter l'aluminate de soude ainsi obtenu par l'acide carbonique pour avoir de l'alumine, on a proposé d'y ajouter à chaud un excès de cryolithe en poudre très ténue; il se forme dans ces conditions de l'alumine et du fluorure de sodium :



Comme l'alumine se précipite sous forme d'une poudre très ténue, elle tend à envelopper la cryolithe. Il faut donc aussi préalablement pulvériser très finement cette dernière substance et remuer pendant toute la durée de l'opération.

On a aussi proposé de faire bouillir la solution de fluorure de sodium ainsi obtenue avec de la chaux ou de la baryte afin d'obtenir de la soude caustique.

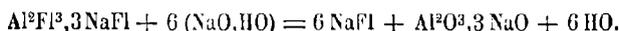
Enfin R. Wagner a conseillé de substituer la baryte à la chaux dans l'attaque de la cryolithe, afin d'obtenir comme résidu du fluorure de baryum au lieu de fluorure de calcium; de cette façon, en traitant le résidu par du sulfate de soude, on aurait du fluorure de sodium, qu'on peut facilement transformer en soude caustique, comme on vient de le voir.

L'acide sulfurique dissout facilement la cryolithe sous l'action de la chaleur; 1 équivalent de cryolithe exige 6 équivalents d'acide sulfurique. Il se dégage de l'acide fluorhydrique, et la liqueur contient en dissolution du sulfate d'alumine et du sulfate de soude; en concentrant cette dissolution, le sulfate de soude se dépose, on peut le transformer en carbonate de soude par le procédé Leblanc, quant à l'eau mère, on peut aussi l'utiliser pour obtenir de l'alun. Ce mode de décomposition de la cryolithe a été appliqué industriellement à Copenhague, mais on a dû l'abandonner à cause des inconvénients qui résultent du dégagement de l'acide fluorhydrique.

(1) *Pogg. Ann.*, t. XCVI, p. 457.

(2) *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 628.

La cryolithe finement pulvérisée est aisément décomposée par une lessive de soude portée à l'ébullition. Si la solution sodique marque au moins 30 degrés Baumé, le fluorure de sodium se dépose et l'aluminate de soude reste en dissolution ; ces deux sels se séparent assez facilement en concentrant la liqueur à froid, à cause du peu de solubilité du fluorure de sodium (4) (Schuh) :

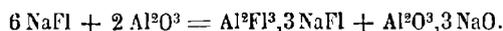


Cryolithe artificielle. — I. Si, au contraire, la solution de soude est très étendue, les deux sels restent en dissolution ; si on traite alors la liqueur par un courant d'acide carbonique, on obtient un précipité qui a rigoureusement pour composition : $\text{Al}^2\text{F}^3,3\text{NaFl}$ (Schuh).

Cette réaction permet donc de retirer de la cryolithe le fluorure double d'aluminium et de sodium à l'état de pureté.

II. Pour obtenir ce composé, on peut encore ajouter de l'hydrate d'alumine à une solution de fluorhydrate de fluorure de sodium jusqu'à ce que la réaction acide ait disparu (Berzelius).

III. Si l'on opère avec du fluorure de sodium NaFl , la liqueur contient la moitié du sodium à l'état d'aluminate de soude :



IV. Enfin ce fluorure double peut encore se préparer, comme l'a fait H. Sainte-Claire Deville, en traitant par l'acide fluorhydrique en excès un mélange d'alumine hydratée et de carbonate de soude (1 pour 100 d'alumine pour 3 pour 100 de soude). On évapore la liqueur et on calcine le résidu pour chasser l'excès d'acide.

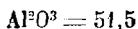
D'après ce même savant, le précipité obtenu en ajoutant du sel marin à une dissolution d'alumine dans l'acide fluorhydrique en excès a aussi la même composition que la cryolithe.

Composition.	Berzelius.	Schuh.	Deville.	Calculé.
Sodium.....	32,93	34,9	31,70	32,82
Aluminium...	13,00	13,0	12,75	13,06
Fluor.....	54,07	53,1	55,55	54,12
	100,0	100,0	100,00	100,00

II. Sainte-Claire Deville a aussi trouvé dans la cryolithe naturelle des traces de phosphore et d'acide vanadique.

(4) *Jahresb.*, 1863, p. 193.

ALUMINE



L'alumine, le seul degré d'oxydation connu de l'aluminium, se rencontre fréquemment dans la nature à l'état cristallisé.

Lorsque les cristaux sont opaques, incolores ou faiblement colorés en brun par l'oxyde de fer, ils portent le nom de *corindon*; colorés en rouge par de l'oxyde de chrome, ils portent le nom de *rubis*; quelques traces de cobalt les rendent bleus, ils s'appellent alors *saphir*.

La *topaze orientale* n'est autre chose que du corindon jaune; l'*améthyste orientale* est du corindon de couleur pourpre.

La densité de ces différentes espèces de cristaux varie entre 3,6 et 4,18; ils sont presque aussi durs que le diamant; leur poussière est fréquemment employée pour user et polir. L'émeri est de l'alumine cristallisée mélangée à de l'oxyde de fer; cette substance sert, à cause de sa dureté, à user et polir le fer, les cristaux naturels, l'acier, etc.; le papier de verre est du papier imprégné de colle forte et saupoudré d'émeri.

L'alumine cristallisée est inattaquable par les acides concentrés; pour la dissoudre, il faut recourir à la potasse caustique en fusion, ou bien au bisulfate de potasse; on arrive encore à ce résultat, en l'attaquant par l'acide sulfurique en vase clos. Le corindon est cristallisé en rhomboédres, l'angle des cristaux naturels est de $122^{\circ}26'30''$; celui des cristaux artificiels est de $122^{\circ}25'$ (Ebelmen).

L'alumine amorphe s'obtient en calcinant l'hydrate ou les sels d'alumine; on emploie principalement dans ce but le sulfate d'alumine ou l'alun ammoniacal.

On peut aussi préparer l'alumine au moyen de l'alun ordinaire; pour cela, on maintient l'alun pendant deux heures au rouge; on traite ensuite le produit de la calcination par une solution sodique renfermant en soude le dixième de l'alun employé; on évapore à sec, on calcine au rouge et finalement on lave à l'eau.

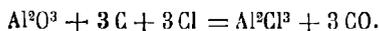
Le résidu est de l'alumine exempte d'acide sulfurique.

La poudre blanche, douce au toucher, ainsi obtenue, est insoluble dans l'eau; si elle n'a pas été trop fortement chauffée, elle est difficilement soluble dans les dissolutions acides ou salines étendues, mais elle se dissout facilement dans ces solutions concentrées. Sa densité augmente avec la température à laquelle on la soumet; elle est égale à 3,75, si l'alumine a été portée au rouge seulement; elle s'élève à 3,8, après calcination pendant six heures dans un fourneau à vent; elle devient 3,9 à la température des fours à porcelaine. Dans ces conditions l'alumine amorphe possède presque la dureté du corindon; elle fait feu au briquet et ne se laisse pas entamer par la lime.

L'alumine fond au chalumeau à gaz tonnant; elle arrive, sans passer par l'état pâteux, à former un liquide clair, qui, après refroidissement, forme un verre transparent et quelquefois cristallisé, tellement dur qu'il peut servir à couper le verre; il possède d'ailleurs toutes les propriétés du corindon.

L'alumine pure n'est pas attaquée par le chlore, même au rouge; mais un

mélange de charbon et d'alumine fortement chauffé dans un courant de chlore, donne du chlorure d'aluminium :



Sous l'action du sulfure de carbone, le rouge blanc, l'alumine se transforme en sulfure d'aluminium.

REPRODUCTION DU CORINDON

L'alumine amorphe a pu être transformée artificiellement en cristaux qui par leurs formes et leurs autres propriétés physiques, sont identiques avec ceux du corindon naturel. On est arrivé à ce résultat par des procédés très nombreux et très différents les uns des autres; nous allons les passer succinctement en revue.

I. Ebelmen a soumis à la haute température des fours à porcelaine un mélange composé de 1 partie d'alumine amorphe et de 4 parties de borate de soude. Sous l'action de la chaleur, l'alumine se dissout d'abord dans le borax, elle cristallise ensuite au fur et à mesure que le dissolvant s'évapore. On isole les cristaux en traitant, après refroidissement, la masse vitreuse dans laquelle ils sont disséminés, au moyen des acides étendus. Leur poids spécifique est 3,928. Les cristaux ainsi obtenus sont fréquemment accompagnés d'aiguilles de borate d'alumine; on peut éviter la formation de ce composé, et faire en même temps grossir les cristaux de corindon, en ajoutant au borax de la silice ou bien du carbonate de soude ou de baryte. Ebelmen recommande les mélanges suivants :

I	II
10 parties d'alumine,	4 parties d'alumine,
4 — de silice,	6 — de carbonate de soude,
10 — de borax.	16 — de borax.

En ajoutant en outre au mélange 1/100 de son poids d'oxyde de chrome, on obtient des cristaux de corindon colorés en rouge; ils constituent le rubis artificiel.

Cette méthode a été appliquée par Ebelmen à la minéralisation d'un grand nombre d'oxydes et de silicates (1).

II. La méthode suivante, due à MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron, a été appliquée avec non moins de succès à la reproduction de ces espèces chimiques.

Elle consiste à faire agir à très haute température un fluorure métallique sur l'acide borique; il en résulte un oxyde métallique cristallisé et du fluorure de bore volatil. S'agit-il d'obtenir du corindon? On dispose à la partie supérieure d'un creuset de charbon contenant du fluorure d'aluminium une nacelle

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXII, p. 213, et t. XXXIII, p. 34.

de platine contenant de l'acide borique; le tout est porté, dans un bon fourneau à vent, à une température aussi haute que possible. Après refroidissement, le creuset est tapissé de beaux cristaux de corindon, parmi lesquels se trouvent de grandes lames rhomboïdales qui peuvent avoir jusqu'à 1 centimètre de côté; on rencontre quelquefois aussi des rhomboédres de 86 degrés.

Une petite quantité de fluorure de chrome ajoutée au mélange primitif permet d'obtenir le saphir et le corindon. Si le fluorure de chrome se trouve en grande quantité dans ce mélange, on obtient des cristaux de corindon vert, qui contiennent jusqu'à 25 pour 100 de sesquioxyde de chrome (1).

III. M. Gaudin a obtenu le corindon en chauffant, au moyen d'un fourneau à vent, dans un creuset brasqué, un mélange à poids égaux, préalablement calciné et pulvérisé, d'alun et de sulfate de potasse, ou d'alumine et de sulfure de potassium. Après plusieurs lavages à l'eau régale faible et à l'eau ordinaire, il a obtenu un sable fin, incolore, contenant de volumineux cristaux de corindon.

L'alumine cristallise au contact du sulfure de potassium, et la présence du charbon empêche évidemment de colorer les cristaux au moyen d'un oxyde métallique (2).

IV. M. Hautefeuille a obtenu du corindon en faisant passer un courant d'azote chargé d'acide fluorhydrique et de vapeur d'eau sur de l'alumine amorphe, disposée dans un tube de platine chauffé à la température de ramollissement de la porcelaine.

Après refroidissement, la partie intérieure du tube qui a été la plus fortement chauffée est tapissée de cristaux de corindon; les parties où la température a été moins élevée sont recouvertes de cristaux de fluorure d'aluminium (3).

V. MM. Fremy et Feil ont employé avec succès le procédé suivant :

Dans un creuset en argile réfractaire, on dispose parties égales d'alumine et de minium; ce mélange est maintenu au rouge vif pendant longtemps; après refroidissement, la masse fondue se partage en deux couches distinctes: l'une est un verre à base de plomb, l'autre contient des cristaux de corindon, que l'on peut isoler en traitant la masse qui les contient par l'acide fluorhydrique et les alcalis. Leur densité est comprise entre 4,0 et 4,1.

On peut les colorer en rouge-rubis en ajoutant au mélange primitif 2 à 3 pour 100 de bichromate de potasse; on les colore en bleu par l'addition d'un peu d'oxyde de cobalt et de bichromate de potasse (4).

VI. M. Debray a aussi obtenu de très beaux cristaux d'alumine en portant à très haute température un mélange de phosphate d'alumine et de sulfate de potasse ou de soude en excès. Il en résulte de l'alumine cristallisée et du phosphate alcalin qui se volatilise en partie.

Ce même savant a encore obtenu du corindon en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur de l'aluminate de soude: ce qui donne du chlorure de sodium et de l'alumine cristallisée.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. V, p. 104.

(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 716.

(3) *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. IV, p. 163.

(4) *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1029.

Ou bien encore en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur un mélange de phosphate d'alumine et de chaux. Il en résulte de l'alumine cristallisée et un chlorophosphate de chaux (wagnérite).

VII. M. Daubrée a également reproduit le corindon en faisant passer du chlorure d'aluminium en vapeur sur de la chaux portée au rouge (1).

VIII. Enfin de Sénarmont a montré qu'en chauffant à 350 degrés une solution étendue de chlorure d'aluminium, on obtient un mélange de corindon et de diaspore Al^2O^3,HO . Ces deux corps se trouvent toujours associés dans la nature.

HYDRATES D'ALUMINE

1° *Alumine insoluble dans l'eau.* — Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque en excès à une dissolution de chlorure d'aluminium, ou de nitrate d'alumine, on obtient un hydrate gélatineux d'alumine.

Si l'on traite de la même manière du sulfate d'alumine ou de l'alun, le précipité retient de l'acide sulfurique; c'est un sel basique. — On peut éviter cet inconvénient en ajoutant goutte à goutte la dissolution d'alun dans l'ammoniaque maintenue en excès; ou, mieux encore, dissoudre le premier précipité dans l'acide chlorhydrique et le reprécipiter par l'ammoniaque.

La précipitation de l'alumine peut également se faire au moyen du carbonate ou du sulfhydrate d'ammoniaque; parce que les acides carbonique et sulfhydrique ne se combinent pas avec l'alumine.

On obtient un hydrate d'alumine plus dense, mais de même composition que le précédent, et toujours exempt de fer, en faisant passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution étendue et froide d'aluminate de soude.

Le précipité d'alumine hydratée est une masse gélatineuse, incolore et transparente; par dessiccation, il devient granuleux ou se réduit en une fine poussière qui happe à la langue; bien lavé et desséché à 100 degrés, il a pour formule $Al^2O^3,3HO$; il est insoluble dans l'eau, et soluble dans les acides et les alcalis caustiques. Toutefois l'alumine précipitée des aluminates est insoluble dans l'acide acétique.

Maintenu pendant vingt heures dans l'eau bouillante, le précipité précédent devient opaque; si ensuite on le dessèche à 100 degrés, il a pour formule $Al^2O^3,2HO$; de plus, il est insoluble dans les acides et les alcalis étendus (2) (Péan de Saint-Gilles).

Cet hydrate d'alumine a encore été obtenu par Löwe, en précipitant par le chlorhydrate d'ammoniaque une solution d'alumine dans les alcalis (3).

Ces deux hydrates abandonnent toute leur eau à la chaleur rouge.

Ils ont pu être obtenus à l'état cristallisé.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1029.

(2) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLVI, p. 57.

(3) *Jahresb.*, 1860, p. 132.

De Bonsdorff (1) a, le premier, fait connaître un procédé qui permet de reproduire la *gibbsite*.

Il suffit, pour cela, de dissoudre jusqu'à refus de l'hydrate d'alumine humide dans une solution tiède de potasse et de conserver la dissolution filtrée dans un flacon hermétiquement bouché.

Au bout de quelques jours les cristaux commencent à se déposer sur les parois du verre, et leur dépôt augmente pendant deux ou trois semaines ; ils sont trop petits pour que leur forme puisse être déterminée exactement, cependant on voit qu'ils sont terminés en pyramides.

Si l'on expose la solution précédente à l'air libre, le dépôt d'hydrate est plus abondant, à cause de l'action de l'acide carbonique de l'air sur les alcalis ; mais alors les cristaux sont remplacés par des grains arrondis semblables à ceux de la gibbsite naturelle, $Al^2O^3, 3HO$.

Le corps ainsi obtenu est extrêmement peu soluble à froid dans les acides ; il se dissout avec une grande lenteur dans l'acide chlorhydrique bouillant, mais un peu plus vite dans l'acide sulfurique chaud.

Becquerel (2), pour arriver au même résultat, a conseillé la disposition suivante :

Dans un vase cylindrique contenant une dissolution d'alumine dans la potasse, on suspend un tube de verre fermé à sa partie inférieure par une membrane en parchemin et rempli d'une dissolution de chlorure d'aluminium. Il se forme dans le compartiment extérieur des croûtes d'hydrate d'alumine de plusieurs millimètres d'épaisseur, d'où on peut extraire des grains transparents, biréfringents, qui, portés au rouge, perdent de l'eau sans changer d'aspect.

Si on remplace le chlorure d'aluminium par l'acide chlorhydrique, on arrive à obtenir de petites feuilles cristallines, qui ont pour formule $Al^2O^3, 3HO$.

Lorsque l'alumine a perdu son eau par la calcination, elle est devenue très difficilement soluble dans les acides ; cependant, si on la laisse digérer pendant longtemps avec de l'acide chlorhydrique concentré, on parvient à la transformer en chlorure d'aluminium hydraté ; mais son meilleur dissolvant est l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau ; sous l'action de la chaleur, l'alumine est alors facilement transformée en sulfate d'alumine.

On peut encore attaquer l'alumine au moyen des hydrates de potasse ou de soude fondus au creuset d'argent ou même des carbonates alcalins. Il en résulte des aluminates solubles.

Lorsqu'elle n'a pas été calcinée au-dessus du rouge, l'alumine réabsorbe l'eau : dans l'air humide son poids peut augmenter jusqu'à 15 pour 100. Cette propriété d'absorber facilement l'eau et de la retenir énergiquement, que l'alumine communique à l'argile, est la cause de l'influence salutaire que cette substance exerce sur les terres cultivées, qui, par cette influence, résistent mieux à la sécheresse et conservent l'eau nécessaire à la végétation.

L'absorption de l'eau par l'argile calcinée au-dessous du rouge sombre est

(1) *Pogg. Ann.*, t. XXVII, p. 275.

(2) *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 4081 et t. LXXIX, p. 82.

accompagnée d'un dégagement de chaleur, mais on n'a jamais pu constater la formation d'hydrates définis dans ces conditions. En chauffant à 240 ou 250 degrés de l'alumine faiblement calcinée avec de l'eau dans un tube de verre, Mitscherlich a pu obtenir un hydrate dont la teneur en eau était voisine de celle du diaspoire, $\text{Al}^2\text{O}^3, \text{HO}$ (1).

L'hydrate d'alumine récemment précipité absorbe facilement les matières organiques ; aussi, lorsqu'on le met en digestion avec les dissolutions des couleurs végétales, il se combine avec ces couleurs et les enlève complètement à leurs dissolutions. On le démontre en chauffant une décoction de cochenille avec de l'alumine en gelée ; celle-ci se colore en rouge, et, si on jette le tout sur un filtre, la liqueur passe complètement incolore.

Les précipités formés par l'alumine et les matières colorantes portent le nom de *laques* ; on les utilise dans la peinture et dans l'impression des papiers de tenture ; le teinturier tire aussi un très grand parti de la formation de ces laques, en employant la plupart des sels d'alumine pour fixer les matières colorantes sur les tissus.

L'alumine hydratée ou l'argile sont aussi employées pour la purification des eaux potables, pour la clarification du sucre, etc., etc.

Industriellement l'alumine s'extrait de ses silicates (argile, feldspath, scories des hauts fourneau...) ; nous étudierons plus loin le traitement de ces substances en vue de la préparation du sulfate d'alumine et des aluns ; on la retire également de la cryolithe et de la bauxite ; nous avons déjà vu ci-dessus comment on traite la bauxite pour obtenir l'alumine destinée à la préparation de l'aluminium ; il nous restera à étudier le traitement de ces substances pour la préparation du sulfate d'alumine.

2^e Alumine soluble de Graham. — Cette modification a été obtenue par la dialyse d'une dissolution d'alumine dans le chlorure d'aluminium.

Graham (2) a constaté qu'une dissolution neutre de chlorure d'aluminium se diffuse sans aucune décomposition ; mais, si l'on a préalablement dissous dans le chlorure d'aluminium un excès d'alumine hydratée, le chlorure seul est éliminé par la diffusion, et l'alumine hydratée, ne retenant que peu ou point d'acide, reste seule et à l'état soluble.

Une dissolution d'alumine dans l'acétate d'alumine se comporte de la même façon.

Il arrive fréquemment que l'alumine se coagule sur le dialyseur avant que l'acide chlorhydrique ait entièrement disparu ; en tout cas, la dissolution d'alumine pure, si étendue qu'elle soit, ne peut être conservée liquide au bout de quelques jours. La dissolution à 0,5 pour 100 ne se coagule pas par l'ébullition, mais elle se prend instantanément si on la concentre de moitié.

L'alumine soluble se coagule par l'addition de traces de sels, d'alcalis ou d'acides ; quelques gouttes d'eaux de source produisent le même résultat ; elle ne peut être transvasée d'un verre dans un autre sans se prendre en gelée, à

(1) *Répertoire de chimie pure*, 1862, p. 261.

(2) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LXV, p. 175.

moins que les verres n'aient été lavés à plusieurs reprises avec de l'eau distillée,

Les colloïdes, la gomme et le caramel la précipitent également, tandis que le sucre et l'alcool sont sans action sur elle.

Sous sa forme soluble l'alumine est un mordant et possède d'ailleurs toutes les propriétés de la base des aluns ordinaires. Placée sur un papier rouge de tournesol, elle se coagule, et forme autour de la goutte liquide un anneau bleuâtre, décelant une action faiblement alcaline.

Puisque l'alumine soluble se coagule si facilement en présence d'une quantité très petite d'un sel quelconque et d'une dissolution d'ammoniaque, il n'est pas étonnant que cette modification ne se produise jamais dans les circonstances ordinaires de la précipitation de l'alumine.

3° *Métalumine soluble*. — Cette variété d'alumine soluble, notablement différente de celle de Graham, a été obtenue par Walter Crum au moyen du biacétate d'alumine.

Pour se procurer ce sel, on prépare d'abord l'acétate neutre d'alumine, en précipitant du sulfate d'alumine par l'acétate de plomb; la dissolution d'acétate neutre, portée à 37 degrés environ, fournit un précipité qui est le biacétate d'alumine $Al^2O^3, 2C^2H^3O^3 + 2HO$; on le redissout en le maintenant dans l'eau bouillante pendant une heure et demie; mais il convient pour cela d'y ajouter 200 parties d'eau pour chaque partie d'alumine.

Si on maintient ensuite cette dissolution en vase clos, à la température de l'ébullition de l'eau, pendant dix jours et dix nuits, l'acide acétique et l'alumine se séparent; on reconnaît qu'il en est ainsi à ce que la dissolution exhale fortement l'odeur acétique.

Pour éliminer cet acide, on étend la liqueur de façon qu'elle contienne pour chaque partie d'alumine 400 parties d'eau, et on la porte à l'ébullition en remplaçant de temps en temps l'eau qui s'évapore.

Le papier de tournesol indique le moment où il ne reste plus d'acide acétique.

Il reste alors une solution d'alumine incolore, transparente et sans saveur; évaporée au bain-marie, elle laisse un résidu qui, desséché à 100 degrés, a pour composition $Al^2O^3, 2HO$. Cet hydrate est donc une modification allotropique de l'hydrate insoluble de Péan de Saint-Gilles.

L'alumine soluble de Walter Crum est coagulée par l'addition d'une petite quantité d'acide ou d'alcali, il se forme alors un aluminat avec excès d'alumine insoluble, ou un sous-sel d'alumine également insoluble. Un excès d'alcali ou d'acide redissout à chaud le coagulum en donnant des aluminates ou des sels ordinaires.

Elle n'a pas d'action sur la teinture de tournesol et ne peut jouer le rôle de mordant comme l'alumine soluble de Graham.

ÉTAT NATUREL DES HYDRATES D'ALUMINE

I. Al^2O^3, HO . — Il existe un minéral répondant à cette formule, c'est le *diaspore*. On le rencontre en masses cristallines, translucides, ou en cristaux

appartenant au système rhombique. Leur poids spécifique est 3,413; ils se déshydratent et décrépitent au chalumeau, puis se réduisent en poussière sous l'action de la chaleur; ils sont insolubles dans l'acide chlorhydrique.

II. $\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{HO}$. — La *bauxite* paraît renfermer cet hydrate, mais ce corps contient encore du sesquioxyde de fer et de la silice; il sera étudié avec détails à propos de l'industrie du sulfate d'alumine, mais on rappellera ici ses principales propriétés.

L'acide chlorhydrique lui enlève le sesquioxyde de fer seulement; il abandonne à chaud son alumine à l'acide sulfurique modérément étendu et à une dissolution alcaline concentrée; si on le calcine avec du carbonate de soude, il fournit, sans fondre, de l'aluminate de soude soluble dans l'eau (voy. l'*Industrie de l'Aluminium*).

III. $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{HO}$. — La *gibbsite* répond à cette formule; c'est un minéral qu'on rencontre en forme de stalactites, ou en petits cristaux monocliniques; sa densité est 2,4; il est soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique. Il perd à peu près 2 équivalents d'eau vers 300 degrés; il n'abandonne le reste qu'au rouge vif.

ALUMINATES

L'alumine peut se combiner avec les oxydes métalliques et donner ainsi des sels, parmi lesquels ceux de potasse, de soude, de baryte et de strontiane sont seuls solubles; les autres existent dans la nature et ont été, pour la plupart, obtenus à l'état cristallisé.

Aluminate de potasse. — Il a été préparé par M. Fremy (1). On dissout dans la potasse de l'alumine précipitée au moyen du carbonate d'ammoniaque; ou bien on fait fondre dans un creuset d'argent de l'alumine anhydre et de la potasse, et on reprend la masse par l'eau.

Concentrée dans le vide, l'une ou l'autre de ces deux dissolutions laisse déposer des cristaux durs et brillants d'aluminate de potasse; pour éliminer toute trace de dissolution alcaline, il convient de dissoudre ces cristaux et de les faire cristalliser plusieurs fois de suite. Ils ont pour formule $\text{KO}, \text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{HO}$.

Le sel ainsi obtenu est blanc, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; lorsqu'on étend sa dissolution d'une grande quantité d'eau, on en précipite de l'alumine, et une combinaison plus riche en potasse que la première reste dans la liqueur.

Composition.	Trouvé.	Calculé.
Alumine.....	40,6	40,99
Potasse.....	37,5	37,52
Eau.....	21,2	21,49
	99,3	100,00

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XII, p. 362.

Aluminate de soude. — Il n'a pas encore été obtenu à l'état cristallisé. On a vu, à propos de la préparation industrielle de l'aluminium qu'on l'obtient en chauffant au rouge 2 parties de bauxite finement pulvérisée et 1 partie de carbonate de soude; la masse ne fond pas, elle se fritte seulement; on la reprend ensuite par l'eau, qui lui enlève un aluminat de soude très soluble.

Il importe que la bauxite soit exempte de silice, sinon il se formerait, pendant la fusion, un silico-aluminat insoluble, qui retiendrait ainsi en pure perte une certaine quantité d'alumine et de soude.

La dissolution d'aluminat de soude peut servir à préparer de l'alumine exempte de fer; il suffit de faire passer dans cette dissolution un courant d'acide carbonique en prenant la précaution de la maintenir froide; l'alumine ainsi précipitée ne retient que quelques millièmes de carbonate de soude. Si toutefois le courant était extrêmement lent, le précipité pourrait contenir de notables quantités de ce dernier sel.

L'eau de chaux donne dans la dissolution d'aluminat de soude un précipité gélatineux dont la composition correspond à celle de l'aluminat de chaux.

M. Mallard a montré que l'alumine, chauffée au rouge avec une quantité équivalente de carbonate de soude, donne un aluminat de soude, qui a pour formule $\text{NaO}, \text{Al}^2\text{O}^3$ (1). Ce même composé prend aussi naissance avec un excès de carbonate de soude. C'est un corps de couleur blanche, qui présente une cassure conchoïdale; il est aisément fusible, il se dissout complètement dans l'eau froide et se recouvre à l'air d'une couche de carbonate de soude.

Si l'on traite la cryolithe, finement pulvérisée, par un lait de chaux à l'ébullition, ou bien si on la porte au rouge avec de la craie et qu'on reprenne par l'eau le produit de la calcination, on obtient du fluorure de calcium insoluble, et une dissolution d'aluminat de soude. Teissier attribue à ce composé la formule $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{NaO}$ (2). L'acide carbonique donne dans cette dissolution un précipité grenu et très dense d'alumine retenant encore du carbonate de soude, et la chaux fournit de l'aluminat de chaux et de l'hydrate de soude.

Nous avons déjà vu (p. 41) que l'aluminat de soude ainsi préparé ne peut pas être utilisé pour la fabrication des savons, et que l'alumine qu'on en retire n'a pu trouver aucun emploi dans l'industrie; aujourd'hui, du moins en Europe, la cryolithe est toujours remplacée par la bauxite. Tous les essais qui ont été tentés pour transformer en aluminat de soude l'alumine que contient cette substance sont exposés plus loin.

Aluminat de baryte. — D'après H. Sainte-Claire Deville (3), ce composé s'obtient en fondant au rouge un mélange d'alumine et de baryte caustique ou de carbonate de baryte. L'aluminat se dissout dans environ dix fois son poids d'eau, et cristallise en ajoutant de l'alcool à sa dissolution dans l'eau.

Les cristaux ainsi obtenus sont rapidement altérés par l'acide carbonique de l'atmosphère. Ils ont pour formule $\text{Al}^2\text{O}^3, \text{BaO} + 4\text{HO}$.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. XXVIII, p. 105.

(2) *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 402, et t. XLVIII, p. 628.

(3) *Ibid.*, t. LIV, p. 327.

L'aluminate de baryte peut aussi être préparé au moyen des deux méthodes suivantes dues à Gaudin (1).

Un mélange d'alumine et de chlorure de baryum porté au rouge dans un courant de vapeur d'eau dégage de l'acide chlorhydrique, et cède à l'eau un aluminate de baryte soluble.

Le même aluminate s'obtient également en faisant passer un courant de vapeur d'eau sur un mélange porté au rouge d'alumine, de sulfate de baryte et de charbon; le soufre se dégage, partie à l'état libre, partie à l'état de sulfure de carbone, acide sulfureux et hydrogène sulfuré.

Ebelmen a obtenu l'aluminate de baryte par voie sèche, sous forme de cristaux agissant sur la lumière polarisée, en chauffant, dans un four à porcelaine, un mélange d'alumine, de carbonate de baryte et d'acide borique. Ces cristaux étaient exempts de corindon.

Aluminates de chaux. — I. L'hydrate d'alumine précipite complètement l'eau de chaux, et donne ainsi naissance à un aluminate de chaux. Ce composé prend également naissance si on ajoute de l'eau de chaux ou un lait de chaux à une solution d'aluminate de potasse dans l'eau; ou bien encore en ajoutant du chlorure de calcium à une dissolution d'aluminate de potasse ou à une dissolution formée de 2 parties d'alun et de 10 parties d'hydrate de potasse (2) (Pelouze). Il contient toute l'alumine qui était primitivement en dissolution. Il a pour formule Al^2O^3, CaO .

II. En faisant bouillir la solution d'aluminate de soude avec de l'eau de chaux, on obtient un précipité gélatineux ayant pour formule $Al^2O^3, 3 CaO$. Portée au rouge blanc, cette combinaison donne un verre parfaitement fondu, qui, traité après refroidissement par l'acide borique à l'ébullition, donne un nouveau composé ayant pour formule $3 CaO, 2 Al^2O^3$ (3) (Tissier).

III. En portant à la plus haute température que puisse donner un bon fourneau à vent un mélange intime de parties égales d'alumine et de craie, H. Sainte-Claire Deville a obtenu une scorie translucide, semblable à de l'empois desséché, dans laquelle se trouvaient des géodes pleines de cristaux arrondis sur les arêtes et sur les sommets. Ce même savant lui a attribué la formule CaO, Al^2O^3 , et en la mélangeant avec de l'alumine s'en est servi pour faire des creusets réfractaires (4).

Rivot pense qu'il se forme un aluminate de chaux dans la cuisson de la chaux hydraulique ou des ciments; par son hydratation sous l'eau, cet aluminate contribuerait, conjointement avec le silicate de chaux, au durcissement de ces matières.

Ebelmen a préparé par sa méthode générale (voyez ci-dessous) l'aluminate de chaux cristallisé, qui a pour formule Al^2O^3, CaO .

Par la même méthode, ce savant a obtenu également les aluminates de man-

(1) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 687.

(2) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXIII, p. 13

(3) *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 627.

(4) *Ann. de chim. et de phys.*, t. XLVI, p. 196 et 455.

ganèse, de fer et de cobalt ; comme l'aluminat de chaux, tous ces composés cristallisent dans le système cubique.

ALUMINATES QUI EXISTENT A L'ÉTAT NATUREL

Ces composés ont pour formule générale :



Le *rubis spinelle*, ou aluminat de magnésie ; la *gahnite*, ou aluminat de zinc ; la *hercynite*, ou aluminat de fer, appartiennent au système régulier ; la *cymophane*, ou aluminat de glucine, appartient au système du prisme rhomboïdal droit.

On trouve toutes ces combinaisons dans la nature, et quelques-unes sont très recherchées comme pierres précieuses. Elles ont été préparées artificiellement par différents procédés que nous allons exposer brièvement.

Reproduction du rubis spinelle. — I. Le procédé dû à Ebelmen (1) est analogue à celui que ce savant chimiste a employé pour la reproduction du corindon. L'alumine et la magnésie ainsi que les substances désignées ci-après, pesées séparément, sont finement pulvérisées et intimement mélangées ; ce mélange est disposé sur une feuille de platine soutenue par une capsule de porcelaine non vernie, et le tout est placé dans une espèce de boîte en argile. — Pour faire cristalliser le spinelle, il convient de porter toutes ces matières dans un four à porcelaine, et de les y laisser pendant toute la durée d'une cuisson.

On doit employer 6 parties d'alumine, 3 parties de magnésie, et 6 parties d'acide borique fondu.

Si on y ajoute 1 partie de carbonate de chaux, on a du spinelle incolore,		
— 0,1 à 0,15 d'oxyde de chrome,	—	rouge,
— 0,04 d'oxyde de cobalt,	—	bleu,
— 0,64 de peroxyde de fer,	—	noir.

Après avoir concassé la masse ainsi obtenue, on la traite à chaud par l'acide chlorhydrique, de façon à lui enlever intégralement l'acide borique, l'alumine et la magnésie qu'elle contient. On en isole ainsi des cristaux appartenant au système cubique, dont les angles sont émoussés pour la plupart et qui peuvent rayer le quartz. Les cristaux rouges ont pour densité 3,548 ; chauffés au chalumeau, ils se décolorent à chaud comme ceux du spinelle qu'on trouve dans la nature ; pendant le refroidissement ils deviennent verts, et après le refroidissement complet ils reprennent leur couleur rouge primitive.

Les cristaux bleus ont pour densité 3,542.

Le spinelle de la nature est également cristallisé dans le système régulier ; sa densité varie de 3,523 à 3,585 ; sa dureté est égale à 8.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXII, p. 211 et t. XXXIII, p. 34.

S'il contient de l'oxyde de chrome, il est coloré en rouge ; mais sous l'influence de traces d'autres oxydes, il est aussi coloré en vert, bleu, jaune ou noir.

II. M. Daubrée (1) a obtenu un mélange de cristaux de spinelle et de corindon en faisant passer de la vapeur de chlorure d'aluminium sur de la magnésie portée au rouge ; ou mieux encore en portant au rouge un mélange de chlorure de magnésium, de chlorure d'aluminium et de chaux.

Le spinelle est infusible au chalumeau ordinaire. Mélangé avec six fois son poids de carbonate de baryte, et porté à la plus haute température possible, au moyen du chalumeau à gaz, il donne une masse complètement fondue, et entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique ; mais il se dissout dans un mélange de 3 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'eau, si on le maintient pendant deux heures à 210 degrés.

Ebelmen a trouvé pour la composition du spinelle les nombres suivants :

	Rouge.	Bleu.	Calculé.
Alumine.....	71,9	73,2	72,04
Magnésie.....	27,3	26,0	27,97
Cr ² O ³ .	1,2	Co ² O ³ 1,7	»
	100,4	100,9	100,00

Reproduction du cymophane. — I. Ebelmen (2) a adopté les proportions suivantes : 12 parties d'alumine, 3,5 de glucine, 10 de carbonate de chaux et 14 d'acide borique. Le mélange ainsi constitué a été maintenu pendant sept jours dans un four à porcelaine, et après refroidissement la masse a été nettoyée à l'acide azotique. Ebelmen a ainsi obtenu, au milieu de filaments soyeux de borate d'alumine, des cristaux transparents d'aluminate de glucine ayant jusqu'à 5 ou 6 millimètres de longueur ; ils étaient en outre légèrement colorés en vert, et plus durs que la topaze ; ils avaient pour densité 3,72 — 3,759. En ajoutant un peu de bichromate de potasse au mélange primitif, ils sont colorés en vert sombre.

Les cristaux trouvés dans la nature ont pour densité : 3,5 — 3,84 ; pour dureté, 8,5 ; ils sont le plus souvent colorés en vert et transparents.

Les deux espèces de cristaux appartiennent au système du prisme droit à base rhombe, et présentent d'ailleurs des angles identiques.

Ils sont infusibles au chalumeau ordinaire et insolubles dans l'acide sulfurique concentré.

II. H. Sainte-Claire Deville et Caron ont obtenu artificiellement la cymophane et la gahnite, avec les formes et les propriétés que possèdent ces espèces chimiques à l'état naturel. Pour cela, ces savants chauffaient dans un creuset de charbon où se trouvait une nacelle contenant de l'acide borique un mélange de fluorure d'aluminium et de fluorure de glucinium pour avoir la cymophane, ou bien de fluorure d'aluminium et de fluorure de zinc pour avoir la gahnite. Le mélange était maintenu au rouge-blanc pendant plusieurs heures. Après

(1) *Comptes rendus*, t. XXXIV, p. 135.

(2) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXII, p. 213, et t. XXXIII, p. 34.

refroidissement, la petite nacelle était recouverte de cristaux ayant plusieurs millimètres de longueur (1).

Ebelmen a trouvé pour l'aluminate de glucine les nombres suivants :

		Calculé.
Alumine.....	80,25	80,32
Glucine.....	20,03	19,68
Sesquioxyde de fer.	0,14	»
	<hr/> 100,42	<hr/> 100,00

CARACTÈRES DES SELS D'ALUMINE

Les sels d'alumine sont incolores s'ils proviennent d'un acide qui n'est pas coloré; les sels haloides, le sulfate, le nitrate et l'acétate sont solubles dans l'eau; les autres sels y sont insolubles.

Ces dissolutions salines peuvent être précipitées par les alcalis caustiques, leurs carbonates, leurs cyanures et leurs hyposulfites; par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque, par les hydrates et les carbonates des métaux alcalino-terreux.

On peut signaler dans ces précipitations quelques particularités intéressantes qui dépendent de la quantité de réactif ajoutée et de la nature de la dissolution.

Ainsi, d'après Laurent (2), en ajoutant progressivement du carbonate de soude à une dissolution de sulfate d'alumine, on peut lui enlever jusqu'aux deux tiers de son acide sans qu'il se forme de précipité persistant. De même, l'ammoniaque ajoutée avec précaution peut enlever au nitrate d'alumine et au chlorure d'aluminium environ les cinq sixièmes de leur acide, sans que la dissolution perde sa transparence; il se forme, dans ces différentes réactions, des sels basiques d'alumine solubles dans la liqueur.

On peut encore former ces sels basiques solubles en ajoutant une certaine quantité d'alumine hydratée aux dissolutions de nitrate ou d'acétate d'alumine; cette alumine se dissout avec facilité sous l'action de la chaleur.

Mais avec un excès de réactif, on obtient toujours un précipité gélatineux; avec les solutions de nitrate et d'acétate d'alumine ou de chlorure d'aluminium, le précipité est de l'hydrate d'alumine; mais avec le sulfate, ce précipité est un sel basique, pouvant retenir aussi une certaine quantité du réactif employé pour le produire.

L'alumine ainsi précipitée ne se redissout que dans un excès de potasse, de soude ou d'eau de baryte; elle peut être reprécipitée au moyen des acides, ou bien sous l'action de la chaleur au moyen des sels ammoniacaux; elle est faiblement soluble dans un excès d'ammoniaque, mais complètement insoluble dans ce réactif en présence du chlorhydrate d'ammoniaque.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (4), . V, p. 104.

(2) *Méthode de chimie*, p. 196.

Si la dissolution du sel d'alumine contient de l'acide tartrique, de l'acide citrique ou plus généralement un acide organique quelconque non volatil, ou bien du sucre, elle ne peut être précipitée par aucun des réactifs cités plus haut ; on ne peut caractériser l'alumine dans de semblables dissolutions qu'après avoir détruit la matière inorganique.

L'acide sulfhydrique, l'acide oxalique et les oxalates, ainsi que le ferricyanure de potassium, ne précipitent pas l'alumine ; le cyanure jaune la précipite à la longue.

L'acide sulfureux, sous l'action de la chaleur, produit dans les sels d'alumine un précipité qui disparaît par le refroidissement.

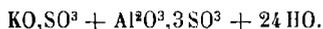
A 60 degrés, l'hyposulfite de soude trouble les sels d'alumine, et en précipite du soufre et de l'alumine ; maintenu à l'ébullition tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux, la dissolution fortement étendue laisse précipiter intégralement toute l'alumine qu'elle contient (1) (Chancel).

Le phosphate de soude ordinaire donne dans les solutions d'alumine un précipité floconneux blanc de phosphate d'alumine. Ce précipité est soluble dans les alcalis, et dans les acides chlorhydrique et azotique, mais non dans l'acide acétique, de sorte que l'acétate de soude précipite de nouveau la solution de phosphate d'alumine dans l'acide chlorhydrique. L'insolubilité du phosphate d'alumine dans l'acide acétique permettra toujours de distinguer ce précipité de l'alumine hydratée.

Les solutions de phosphate d'alumine dans les alcalis sont précipitables par le sel ammoniac ; celles qui sont produites en présence des acides sont précipitables par l'ammoniaque, mais le nouveau précipité n'a pas toujours la composition du précipité primitif. De plus, ces précipitations sont toujours empêchées par la présence de l'acide tartrique.

Les sels d'alumine forment très fréquemment des sels doubles ; ainsi c'est presque toujours sous cette forme que le silicate d'alumine se trouve dans la nature ; mais les plus remarquables d'entre eux sont les aluns.

Le type de ces composés est celui que l'on obtient en mélangeant des solutions concentrées de sulfate d'alumine et de sulfate de potasse ; il se dépose en cristaux octaédriques appartenant au système régulier et ayant pour formule :



Ce sel s'obtient encore par double décomposition entre un sel quelconque d'alumine soluble et le sulfate de potasse, ou entre le sulfate d'alumine et un sel quelconque de potasse ; ou enfin par le mélange de deux quelconques des sels d'alumine ou de potasse auquel on ajoute de l'acide sulfurique libre ou un sulfate soluble.

Les mêmes cristaux octaédriques se préparent encore, avec la même composition en acide sulfurique, en eau et en alumine, en remplaçant dans les préparations indiquées ci-dessus, la potasse par la soude, par les oxydes d'ammonium, ou des bases organiques se rapportant au type ammoniac, de rubidium,

(1) *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 987.

de cæsium, de thallium ou d'argent. Ils forment ainsi les aluns de soude, d'ammoniac, etc., etc.

Enfin on a conservé le nom d'aluns aux sels isomorphes avec les précédents, que l'on obtient en remplaçant l'alumine par les oxydes de fer, de chrome ou de manganèse.

La plupart des sels d'alumine qui contiennent des acides volatils ou décomposables par la chaleur sont détruits à une température suffisamment élevée. Ainsi le sulfate d'alumine porté au rouge perd entièrement son acide sulfurique. Néanmoins le chlorure d'aluminium, et le chlorure double d'aluminium et de sodium secs se volatilisent sans décomposition.

La décomposition des sels d'alumine se fait quelquefois aussi très facilement, soit en faisant bouillir leurs dissolutions, soit en les chauffant en tubes scellés. Ainsi se comportent le chlorure d'aluminium, les aluns et l'acétate d'alumine.

RÉACTIFS DES SELS D'ALUMINE

On caractérise les sels d'alumine au moyen des réactions suivantes :

Potasse. — Précipité blanc gélatineux d'alumine hydratée, soluble à froid et à chaud dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc très peu soluble dans un excès de réactif.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc d'hydrate d'alumine insoluble dans un excès de réactif. Dégagement d'acide carbonique dans les liqueurs concentrées.

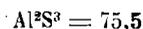
Sulfates de potasse et d'ammoniaque. — Précipité cristallin d'alun dans les dissolutions concentrées d'alumine.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité blanc d'alumine, noir si l'alumine contient des traces de fer.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc qui ne se forme qu'au bout de quelque temps et qui reste longtemps en suspension.

Les sels d'alumine sont acides au papier de tournesol.

SULFURE D'ALUMINIUM



Préparation. — L'aluminium ne peut se combiner au soufre à la température de volatilisation de ce dernier corps ; mais, si l'on projette du soufre sur de l'aluminium porté au rouge, la combinaison s'effectue avec un vif dégagement de lumière.

On arrive plus facilement au même résultat en entraînant la vapeur de soufre au moyen d'un courant d'hydrogène sur de l'aluminium porté au rouge.

Le sulfure ainsi formé est complètement fondu ; néanmoins on peut y distinguer deux couches : l'une, celle qui est à la partie supérieure, est d'un jaune clair

et est entièrement cristallisée ; l'autre, placée en dessous, est d'un gris noirâtre, et contient de l'aluminium non combiné (1).

M. Fremy (2) a préparé le sulfure d'aluminium en faisant passer de la vapeur de sulfure de carbone sur de l'alumine portée au rouge-blanc dans une nacelle de charbon. Il a ainsi obtenu une masse vitreuse fondue, formée de sulfure d'aluminium mélangé avec de l'alumine non décomposée.

On n'est pas parvenu à former le sulfure d'aluminium en chauffant de l'alumine avec un mélange de soufre et de charbon.

On a aussi essayé de préparer du sulfure d'aluminium en chauffant l'alumine avec du sulfure de sodium, ou avec un mélange de soude et de soufre ; on a obtenu ainsi une poudre noire renfermant du sulfure d'aluminium en petite quantité.

On arrive encore à former quelques traces de ce composé, en chauffant l'alumine dans un courant d'hydrogène sulfuré.

Propriétés. — Le sulfure d'aluminium, une fois formé, est un corps extrêmement difficile à fondre ; son goût rappelle celui de l'hydrogène sulfuré ; exposé au contact de l'air humide, il gonfle avec dégagement d'hydrogène sulfuré ; peu à peu, il se transforme en une poudre d'un blanc grisâtre. L'eau le décompose rapidement en formant de l'hydrogène sulfuré et de l'alumine soluble dans les acides. La vapeur d'eau le décompose au rouge, et fournit de l'alumine amorphe translucide aussi dure que le diamant (Fremy, *loc. cit.*).

L'acide chlorhydrique gazeux le transforme en chlorure d'aluminium ; les hydrogènes carbonés le réduisent en mettant l'aluminium en liberté.

Composition.	Trouvé.	Calculé.
Alumine	37,5	36,42
Soufre	62,5	63,58
	<u>100,0</u>	<u>100,00</u>

SÉLÉNIURE D'ALUMINIUM

Cette combinaison est encore imparfaitement connue. On sait, depuis les recherches de Wöhler, que, sous l'action de la chaleur, l'aluminium se combine au sélénium avec incandescence. Le produit ainsi obtenu est une poudre noire, susceptible de prendre l'éclat métallique par le frottement. Il exhale à l'air humide l'odeur de l'acide sélénhydrique ; au contact de l'eau, il dégage ce gaz abondamment, et fournit un dépôt de sélénium rouge.

Lorsqu'on précipite un sel d'alumine par une dissolution de polysélénure alcalin, on obtient un précipité couleur chair, dont la composition n'est pas connue ; ce précipité est intégralement décomposé au rouge.

(1) Reichel, *Jahresb.*, 1875, p. 200.

(2) Fremy, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXVIII, p. 322.

COMBINAISONS DE L'ALUMINIUM AVEC LE BORE ET LE CARBONE

ALUMINIUM ET BORE

1° AlBo. — Ce composé a été obtenu pour la première fois par H. Sainte-Claire Deville et Wöhler (1) dans la préparation du bore cristallisé ; ces savants l'avaient tout d'abord considéré comme étant du bore graphitoïde, mais plus tard ils ont reconnu que cette substance était en réalité une combinaison de bore et d'aluminium.

On l'obtient en chauffant le bore en présence de l'aluminium, ou en réduisant l'acide borique par ce métal, à la condition de ne chauffer ni trop fort, ni trop longtemps.

On peut aussi faire passer sur de l'aluminium, disposé dans une nacelle de porcelaine vers la partie centrale d'un tube de porcelaine chauffé au rouge, un courant de chlorure de bore mélangé avec de l'oxyde de carbone ; du chlorure d'aluminium se volatilise, et il reste une masse cristalline, facilement clivable, dont la surface est recouverte de larges feuilles hexagonales, douées d'un vil éclat métallique.

Pour enlever l'aluminium en excès, on traite successivement le régule ainsi obtenu par de l'acide chlorhydrique, et par une lessive de soude ; au besoin on achève de le purifier avec de l'acide fluorhydrique.

Finalement, le résidu est composé de tables hexagonales, très minces, complètement opaques, dont la couleur rappelle celle du cuivre ; elles portent des sautoirs peu apparents sur leurs bords.

Ce composé ne brûle pas à l'air, même si on le porte au rouge ; mais alors sa couleur passe au gris d'acier sombre. Il brûle dans un courant de chlore, en donnant du chlorure de bore et du chlorure d'aluminium.

Il se dissout lentement à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré et dans une lessive de soude.

L'acide nitrique quelque peu concentré l'attaque, au contraire, très facilement.

Composition.	Trouvé.		Calculé.
	I	II	
Alumine.....	54,71	54,02	55,55
Bore.....	»	»	44,45
			<hr/> 100,00

2° AlBo⁶. — Cette combinaison a été obtenue par Hampe, en chauffant pendant deux ou trois heures, à la température de fusion du fer, de l'acide borique et de l'aluminium, en évitant avec soin la présence du charbon.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LII, p. 67.

Il convient d'employer, pour exécuter cette opération, un creuset de terre de bonne qualité ; on y introduit 200 grammes d'acide borique anhydre, et 100 grammes d'aluminium en un seul morceau ; on lute le couvercle avec une pâte de kaolin.

Le creuset ainsi préparé est introduit dans un creuset de Hesse, et l'intervalle qui existe entre les deux est rempli avec du sable quartzueux préalablement lavé à l'acide chlorhydrique ; le couvercle du deuxième creuset est luté comme le premier.

Après avoir maintenu le mélange à la température de la fusion du fer pendant trois heures environ, on laisse refroidir les creusets aussi lentement que possible ; cette précaution est indispensable pour obtenir des cristaux volumineux.

Si l'on brise le creuset, on en retire un culot, où l'on peut distinguer trois parties essentielles : celle qui est à la partie supérieure est composée de borate d'alumine ; celle qui est au milieu est de l'alumine extrêmement dure, qui a emprisonné quelques cristaux noirs de borure d'aluminium ; enfin la partie qui occupait le fond du creuset est un régule d'aluminium rempli de ces mêmes cristaux noirs.

Pour mettre ces cristaux en liberté, après avoir débarrassé aussi bien que possible le régule d'aluminium de la scorie adhérente, on le traite par l'acide chlorhydrique ; l'aluminium se dissout, et on met en liberté une matière floconneuse blanche, qui est de la silice ; on voit aussi apparaître quelques flocons jaunes et enfin une masse de cristaux dans laquelle on peut distinguer les petites feuilles du borure $AlBo$, des petites paillettes brun-chocolat constituées par du silicium et enfin les cristaux noirs du composé cherché.

En traitant ce dépôt par une lessive de potasse, on dissout les flocons siliceux ; en maintenant ensuite le résidu dans une dissolution de potasse portée à l'ébullition aussi longtemps qu'il y a dégagement d'hydrogène, on dissout la silice et le borure d'aluminium $AlBo$.

Les cristaux noirs qui restent après cette opération ne contiennent plus comme impureté que du corindon ; on peut essayer de les trier à la main, mais on peut aussi traiter le mélange par de l'acide sulfurique bouillant ; ce traitement dure au moins une semaine ; de temps en temps on jette l'acide qui a servi, et, après avoir lavé les cristaux à l'acide chlorhydrique, on les traite de nouveau par l'acide sulfurique ; toutefois, en opérant ainsi, on risque d'attaquer superficiellement le produit principal.

Après que la purification est aussi complète que possible, on a des cristaux de couleur noire, mais qui, sous une faible épaisseur, sont transparents et paraissent d'un rouge sombre.

Ils dérivent d'un prisme monoclinique ; leur densité à 17 degrés est égale à 2,5345 ; ils sont plus durs que le corindon, mais ils se laissent rayer par le diamant.

L'oxygène est sans action sur eux à haute température, ils sont inattaquables par l'acide chlorhydrique et la potasse en dissolution ; l'acide sulfurique bouil-

(1) *Ann. der Chemie und Pharm.*, t. CLXXIII, p. 75.

lant les attaque à peine, mais l'acide azotique concentré les dissout complètement sous l'action de la chaleur.

Composition.	Trouvé.			Calculé.
	I	II	III	
Aluminium...	16,85	17,00	17,30	17,19
Bore.....	»	»	»	82,81
				<hr/> 100,00

ALUMINIUM, BORE ET CARBONE

$Al^3C^2Bo^{24}$. — Cette combinaison a été également obtenue à l'état cristallisé par Hampe (1), en réduisant l'acide borique par l'aluminium, mais en opérant cette fois dans un creuset en charbon des cornues à gaz ou en graphite.

Il est avantageux de se servir d'un creuset en graphite et de le recouvrir intérieurement d'une couche de graphite pur de 4 millimètres d'épaisseur environ; car alors le creuset n'est pas détérioré par l'acide borique en fusion, et le produit de la réaction ne peut être souillé ni par le fer, ni par le silicium.

Le creuset contenant l'aluminium et l'acide borique doit être placé dans un creuset de Hesse, et l'intervalle entre les deux est rempli par une couche de charbon. Chaque couvercle est luté à son creuset au moyen d'une pâte de kaolin. Enfin le foyer doit être maintenu pendant cinq heures environ à une température supérieure à celle où se produisent les cristaux noirs dont il a été question ci-dessus.

Après l'opération, on extrait du creuset un culot d'aluminium enveloppé d'une scorie de borate d'alumine et d'alumine insoluble; on isole ce culot aussi bien que possible, et on le traite alternativement par une lessive de potasse étendue et par l'acide chlorhydrique dilué aussi longtemps qu'il y a dégagement d'hydrogène. Le résidu se compose de cristaux noirs de borure d'aluminium Al^3Br^{24} et de cristaux jaunes constituant la combinaison cherchée; ces derniers sont également disséminés dans la couche d'alumine insoluble; on les isole par un triage à la main.

Ces cristaux sont d'une couleur jaune de miel; par leur éclat, ils sont comparables au diamant.

Ils appartiennent au système du prisme droit à base carrée; leur dureté est comprise entre celle du corindon et celle du diamant; leur densité est 2,615.

Ils ne s'enflamment pas dans l'oxygène, même à haute température; sous l'action de la chaleur, les acides chlorhydrique et sulfurique les attaquent superficiellement; l'acide azotique concentré les dissout à chaud lentement, mais complètement.

Ils résistent complètement aussi bien à l'action de la lessive de potasse bouillante qu'à celle du nitre fondu; ils prennent feu dans l'hydrat de potasse ou le chromate de plomb chauffés jusqu'à leur température de fusion.

(1) *Ann. der Chemie und Pharm.*, t. CLXXXIII, p. 90.

Hampe a trouvé pour leur composition les nombres suivants :

		Calculé.
Aluminium.....	13,15	12,96
Carbone.....	3,76	3,70
Bore.....	»	83,26
		<hr/> 100,00

AZOTURE D'ALUMINIUM

Si l'on chauffe à haute température de l'aluminium dans un creuset de charbon, ce métal ne se combine pas au carbone, mais se transforme partiellement en azoture d'aluminium. Mallet (1) est parvenu à obtenir ce produit en assez grande quantité pour déterminer sa composition, en chauffant pendant quatre ou cinq heures à très haute température de l'aluminium dans du carbonate de soude sec; ces matières sont placées dans un creuset en charbon ou en chaux, qu'on introduit dans un deuxième creuset en graphite de plus grande dimension; l'intervalle entre les deux est comblé par du noir de fumée.

Le carbonate de soude est en partie décomposé; l'aluminium se transforme partiellement en alumine, du sodium se vaporise et du charbon se dépose.

Après refroidissement, on trouve à la surface et dans les cavités du culot de petits cristaux jaunes ainsi que des croûtes amorphes de même couleur; pour recueillir ces différentes parties du produit principal, on dissout presque complètement le culot par l'acide chlorhydrique très étendu, après quoi on les sépare par le triage au moyen de la loupe.

Les cristaux d'un jaune de miel ainsi obtenus paraissent être de petits prismes rhombiques pouvant avoir 0,2 de millimètre de longueur.

Les parties amorphes ont la même couleur.

Calciné au contact de l'air, ce composé abandonne lentement son azote et l'aluminium s'oxyde.

Dans l'air humide, il s'altère spontanément; il perd peu à peu sa transparence, devient d'un jaune de soufre, et finit, après une quinzaine de jours, par se résoudre en une poussière d'alumine; l'azote se transforme simultanément en ammoniaque.

Fondu avec de l'hydrate de potasse, il dégage de l'ammoniaque et forme de l'aluminate de potasse.

Composition.	Trouvé.		Calculé.
	I	II	
Alumine.....	67,9	68,27	66,18
Azote.....	32,1	31,73	33,82
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

(1) *Ann. der Chemie und Pharm.*, t. CLXXXVI, p. 155.

SELS D'ALUMINE

SULFATE D'ALUMINE ANHYDRE

On appelle ainsi le sel que l'on obtient en déshydratant par la chaleur le sulfate d'alumine cristallisé; c'est une masse dont le poids spécifique à 22°,5 est 2,672. Chauffée pendant quelques minutes sur la lampe à gaz, elle perd tout l'acide qu'elle contient; tous les sels basiques que l'on obtient en précipitant le sulfate d'alumine par l'ammoniaque se comportent d'ailleurs de la même façon.

L'hydrogène réduit au rouge le sulfate anhydre d'alumine, en mettant en liberté de l'eau et de l'acide sulfureux; il reste de l'alumine presque complètement exempt de l'acide sulfurique.

Le chlorhydrate d'ammoniaque le décompose également sous l'action de la chaleur en donnant naissance à des produits volatils. Fondu avec du soufre, il se transforme en sulfure d'aluminium, en mettant en liberté de l'acide sulfureux (4). Sous l'action de l'acide chlorhydrique en excès, et après plusieurs traitements successifs à chaud, une faible partie de sulfate anhydre d'alumine se transforme en chlorure d'aluminium.

SULFATES D'ALUMINE HYDRATÉS

I. $Al^2O^3, 3 SO^3, 18 HO$. — C'est le sulfate d'alumine ordinaire. On peut l'obtenir en dissolvant l'alumine hydratée dans l'acide sulfurique; mais ce sel est aujourd'hui préparé en très grande quantité pour l'industrie. Ses différents modes de préparation seront examinés plus loin, à propos des aluns.

Il cristallise, quoique difficilement, en aiguilles ou en lamelles blanches, minces, flexibles, d'aspect nacré.

Lorsque la cristallisation s'effectue à la température ordinaire, il contient 18 équivalents d'eau de cristallisation (58,5 pour 100); mais, à une basse température, il peut en retenir 27 (c'est-à-dire 58,8 pour 100).

L'eau en dissout, à la température ordinaire, la moitié de son poids, et la dissolution manifeste une réaction fortement acide; l'alcool en dissout à peine.

Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique chaud, et par refroidissement de cette liqueur on obtient de très belles tables incolores.

Sous l'action de la chaleur, le sulfate d'alumine ordinaire fond d'abord dans son eau de cristallisation; puis se boursoufle et laisse une masse poreuse de sulfate anhydre, fort difficilement soluble dans l'eau.

Porté au rouge, il laisse un résidu d'alumine pure.

Le sel à 18 équivalents d'eau de cristallisation a pour densité 1,767 à 22 degrés.

(4) Violi, *Berichte der deutsche Gesell.*, t. X, p. 293.

SOLEBILITÉ DANS L'EAU DU SULFATE ANHYDRE ET DU SULFATE HYDRATÉ (1) (Poggiale)

Degrés.	Anhydre.	Hydraté.	
0.....	31,3	86,85	pour 100 parties d'eau.
10.....	33,5	95,80	—
20.....	36,15	106,35	—
30.....	40,36	127,60	—
40.....	45,73	167,60	—
50.....	52,13	201,40	—
60.....	59,09	262,60	—
70.....	66,23	348,20	—
80.....	73,14	467,30	—
90.....	80,83	678,80	—
100.....	89,11	1132,00	—

Le sulfate d'alumine à 18 équivalents d'eau se rencontre dans les solfatares sous forme de masses fibreuses ou écailleuses d'une saveur âpre, dont la densité varie de 1,6 à 1,8, et la dureté de 1,5 à 2. Il est alors plus particulièrement connu sous les noms d'*alun de plume* ou *halotrichite*.

II. $Al^2O^3, 3 SO^3, 10 HO$. — Ce sel s'obtient sous forme de petites feuilles dures, d'aspect nacré, quand on précipite par l'alcool une solution aqueuse de sulfate d'alumine ordinaire.

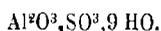
Chauffé très lentement, il perd de l'eau et de l'acide sulfurique, et laisse un squelette d'alumine qui conserve l'aspect des cristaux primitifs.

Au contact de l'air, il absorbe 8 équivalents d'eau et se transforme en sulfate d'alumine ordinaire (2) (von Hauer).

SULFATES BASIQUES D'ALUMINE

I. Une première série de ces composés s'obtient en précipitant le sulfate d'alumine ou l'alun par les alcalis ou les carbonates alcalins.

1° Si l'on précipite une dissolution aqueuse de sulfate neutre d'alumine, au moyen de l'ammoniaque, le précipité, après avoir été lavé et desséché, a pour formule, d'après Berzelius :



Ce composé se rencontre dans la nature (*aluminite*) sous forme d'une masse terreuse blanche, dont la densité est 1,705.

2° Si l'on ajoute de l'ammoniaque à une dissolution froide d'alumine ou d'alun, en quantité insuffisante pour précipiter totalement cette dissolution, et si on attend deux ou trois jours avant de filtrer la liqueur, on obtient un précipité qui devient facilement compact, et qui après lavage ne contient ni alcali ni ammoniaque.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. VIII, p. 467.

(2) *Jahresb.*, 1854, p. 335.

Il aurait pour formule, d'après Bley (1) :



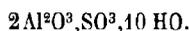
Dans le cas où l'on précipite, dans ces mêmes conditions, l'alun par le carbonate d'ammoniaque, le précipité possède toujours la même composition, mais il contient en outre environ 1 pour 100 de potasse.

3° Enfin, lorsqu'on précipite à froid une solution aqueuse d'alun par la potasse ou le carbonate de potasse non en excès, les précipités, qui exigent encore beaucoup de temps pour être complètement déposés, ont pour formule, d'après Bley :



II. Si, à une solution d'acétate d'alumine, ne contenant pas plus de 0,3 pour 100 d'alumine, on ajoute du sulfate de potasse, en maintenant ensuite la température du mélange à 38 degrés, on détermine la précipitation d'un sulfate basique, assez lent à se déposer, mais qui contient toute l'alumine primitive-ment en dissolution.

Ce composé a pour formule, d'après Walter Crum (2) :



C'est, en effet, ce qui résulte des nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Alumine.....	43,05	44,21
Acide sulfurique....	17,29	17,17
Eau	39,66	38,62
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,00	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,00

On rencontre dans la nature des corps dont la composition est identique à celle de ces deux derniers précipités ou du moins n'en diffère que très peu.

Ce sont la *felsobanyte* $2 \text{Al}^2\text{O}^3, \text{SO}^3, 10 \text{HO}$, masse cristalline $2 \text{Al}^2\text{O}^3, \text{SO}^3, 15 \text{HO}$, feuilletée, qui a pour densité 2,33; et la *paraluminite* ($2 \text{Al}^2\text{O}^3, \text{SO}^3, 15 \text{HO}$), masse terreuse, blanche, dans laquelle les proportions des composants varient dans d'assez fortes proportions.

III. On obtient facilement le sulfate basique, qui a pour formule :



en chauffant une dissolution aqueuse et concentrée de sulfate d'alumine avec de l'hydrate d'alumine; après que la dissolution a été filtrée à chaud, elle dépose par refroidissement une masse gommeuse, qu'on laisse sécher au contact de

(1) *Ann. der Chemie und Pharm.*, t. LXXXIX, p. 174.

(2) *Journal für prakt. Chem.*, t. XXXIX, p. 1.

l'air. Ce corps se scinde sous l'action de l'eau en une partie soluble qui est le sulfate neutre, et un précipité qui a pour formule Al^2O^3, SO^3 (1) (Maus).

Composition.	Trouvé.	Calculé.
Alumine.....	39,4	39,16
Acide sulfurique.....	60,6	60,84
	<u>100,0</u>	<u>100,00</u>

La quantité d'eau reste indéterminée.

Ce composé se rencontre dans la nature à l'état anhydre (*Alumian*). Densité, 2,74.

IV. En abandonnant à elle-même une solution très étendue d'acide sulfurique complètement saturée par de l'hydrate d'alumine, Rammelsberg a obtenu après plusieurs années un dépôt d'aiguilles microscopiques et transparentes ayant pour formule (2) :



Composition.	Trouvé.	Calculé.
Alumine.....	26,67	26,43
Acide sulfurique....	27,47	27,37
Eau.....	45,86	46,20
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

V. En portant à l'ébullition une solution aqueuse de sulfate neutre d'alumine, en contact avec du zinc dans une capsule de platine, M. Debray a obtenu un précipité grenu, facile à laver, soluble dans les acides étendus, qui a pour formule (3) :



	Trouvé.	Calculé.
Alumine.....	46,4	46,19
Acide sulfurique....	21,0	21,52
Eau.....	32,6	32,29
	<u>100,0</u>	<u>100,00</u>

VI. En laissant en contact, pendant huit jours, une solution froide de sulfate d'alumine avec du zinc et du platine, M. Debray a aussi obtenu un précipité gélatineux, qui, après lavage et dessiccation, était constitué par des morceaux durs à cassure vitreuse.

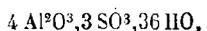
(1) *Pogg. Ann.*, t. XI, p. 80.

(2) *Ibid.*, t. XLIII, p. 583.

(3) *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 9.

En laissant digérer du carbonate de chaux avec une dissolution froide d'alun ordinaire, ce même chimiste a encore obtenu un précipité de sulfate basique, mais qui cette fois présentait une structure cristalline

Ces deux sulfates ont pour formule :



ainsi que le montrent les nombres suivants :

	Trouvé.		Calculé.
	I	II	
Alumine.....	32,3	30,9	31,69
Acide sulfurique....	18,5	18,5	18,46
Eau.....	49,2	49,2	49,85
	100,0	100,0	100,00

1 correspond au précipité obtenu au moyen du zinc;

2 correspond au précipité obtenu au moyen du carbonate de chaux.

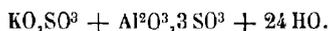
VII. Si l'on introduit à la fois du zinc et du platine dans une solution aqueuse et froide d'alun, le zinc se dissout peu à peu en dégageant de l'hydrogène, et il se dépose en même temps un précipité cristallin qui a pour formule :



	Trouvé.	Calculé.
Alumine.....	49,21	49,22
Acide sulfurique....	23,77	23,89
Eau.....	26,59	26,89
	100,00	100,00

ALUNS

Composition. — Sous le nom d'alun, on a d'abord désigné exclusivement le sulfate double de potasse et d'alumine hydraté qui cristallise dans le système régulier et dont la formule est :



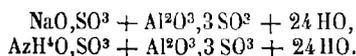
C'est le sel qu'on nomme encore l'alun ordinaire.

Plus tard on a reconnu peu à peu l'existence d'un très grand nombre de sels, cristallisant dans le système régulier, et dont la formule est la même que celle de l'alun ordinaire, à cela près que l'aluminium y est remplacé par le fer, le chrome ou le manganèse; le potassium par le rhubidium, le cæsium, le thallium, le sodium, l'ammonium ou l'ammonium dans lequel un radical organique tient la place de l'hydrogène; et enfin l'acide sulfurique par l'acide sélénique.

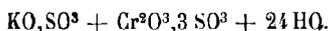
Aujourd'hui toutes ces combinaisons s'appellent également des aluns.

La manière de désigner ces composés permet de reconnaître facilement leur composition.

Un alun renferme toujours de l'aluminium si on ne spécifie que le nom du métal qui remplace le potassium; on reconnaît ainsi que les composés qu'on appelle *alun de soude* ou *alun d'ammoniaque* ont pour formule :



Exprime-t-on seulement le nom du métal qui remplace l'aluminium? Le deuxième métal est toujours du potassium. Ainsi le composé qu'on désigne habituellement sous le nom d'*alun de chrome* a pour formule :



Dans tous les autres cas, on désigne spécialement les métaux qui entrent dans la composition de l'alun, ainsi que l'acide lorsque celui-ci n'est pas l'acide sulfurique.

Les aluns simples actuellement connus sont :

L'alun ordinaire :



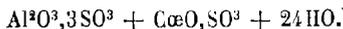
L'alun ammoniacal :



L'alun de rubidium :



L'alun de cæsium :



L'alun de thallium :



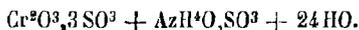
L'alun de manganèse :



L'alun de chrome :



L'alun de chrome et d'ammoniaque :



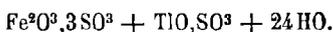
L'alun de fer :



L'alun de fer et d'ammoniaque :



L'alun de fer et de thallium :



L'alun sélénique :



Parmi les aluns à base organique, nous citerons

L'alun de triméthylamine,
 — d'éthylamine,
 — de méthylamine,
 — d'amylamine.

On obtient aisément des aluns mixtes en faisant cristalliser des mélanges d'aluns différents. Ainsi un mélange d'alun de chrome et d'alun ordinaire ne donne qu'une seule espèce de cristaux contenant simultanément de l'alumine et de l'oxyde de chrome en proportions quelconques.

Un cristal d'alun de chrome s'accroît dans une dissolution saturée d'alun ordinaire et inversement. Dans le premier cas, l'alun de chrome forme le noyau coloré d'un cristal dont les couches extérieures sont incolores.

Nicklès (1) a constaté qu'en ajoutant une certaine quantité d'alun ordinaire à une dissolution d'alun de fer et de thallium, l'alumine remplace une quantité correspondante de sesquioxyde de fer, ce qui favorise singulièrement l'accroissement des cristaux.

Le sulfate d'alumine forme également des sels doubles avec les sulfates de protoxyde de fer, de protoxyde de manganèse, de magnésie et de zinc, mais ces composés ne sauraient être assimilés aux aluns. En effet, ils sont extrêmement solubles dans l'eau, et ne cristallisent ni en octaèdres réguliers, ni sous n'importe quelle autre forme dérivée du cube ; ils se présentent plutôt sous forme de fibres soyeuses analogues à l'amiante.

En outre, leur composition en eau est différente de celle des aluns : ainsi

(1) *Journal de pharmacie*, 1864, p. 142.

les aluns de protoxyde de manganèse et de zinc contiennent 25 équivalents d'eau (1) (R. Kane); ce qui permet de les considérer comme des combinaisons du sulfate d'alumine à 18 équivalents d'eau avec un sulfate à 7 équivalents d'eau de la série magnésienne.

Or on ne saurait admettre que dans les aluns proprement dits (pas plus que dans toute autre combinaison), une base de la série magnésienne remplace une base alcaline; d'autant plus que les aluns ordinaires qui prennent naissance dans les liqueurs renfermant de la magnésie et du protoxyde de fer ne contiennent jamais ces deux dernières bases à la place d'une quantité équivalente de base alcaline.

Nous allons d'abord passer en revue les propriétés des principaux aluns, nous nous occuperons ensuite de leur préparation.

ALUN DE POTASSE



La dissolution de ce composé possède la réaction acide; elle a une saveur sucrée et astringente; quand elle est suffisamment concentrée, elle dépose des cristaux octaédriques, incolores, transparents, appartenant au système régulier, modifiés par les faces du cube et par celles du dodécaèdre rhomboïdal.

La loi de solubilité de l'alun est représentée par les nombres du tableau suivant dus aux travaux de Poggiale (2).

100 parties d'eau dissolvent :

A 0°.....	3,9	parties d'alun.
10.....	9,5	—
20.....	15,1	—
30.....	22,0	—
40.....	30,9	—
50.....	44,1	—
60.....	66,6	—
70.....	90,7	—
80.....	134,5	—
90.....	209,3	—
100.....	357,5	—

L'alun est insoluble dans l'alcool.

Les cristaux d'alun fraîchement préparés sont translucides; mais, par suite de leur exposition à l'air, ils deviennent opaques en se recouvrant d'une couche blanche.

Ce phénomène n'est pas dû à une perte d'eau par efflorescence, mais bien à

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (2), t. LXXII, p. 368.

(2) *Ibid.* (3), t. VIII, p. 467.

une absorption de l'ammoniaque de l'air, qui forme ainsi à la surface des cristaux un sel basique.

Les cristaux d'alun peuvent abandonner leur eau de différentes façons.

Maintenus en vase clos dans le voisinage de l'acide sulfurique, ou portés à 61 degrés, ils perdent 18 équivalents d'eau (Graham). A 92°,5, ils fondent dans leur eau de cristallisation (Mitscherlich).

Au-dessus de 100 degrés, ils se déshydratent lentement, mais complètement; le dégagement de l'eau est accéléré par un courant d'air sec. Porté progressivement jusqu'au rouge, l'alun gonfle fortement et se transforme en une masse poreuse et friable; c'est ce que l'on appelle l'*alun calciné*. Au rouge blanc, il abandonne tout son acide sulfurique, partie à l'état d'acide anhydre, partie à l'état d'acide sulfureux et d'oxygène; il laisse comme résidu un mélange de sulfate de potasse et d'alumine.

Si on calcine l'alun après l'avoir mélangé avec le tiers de son poids de charbon, le résidu, composé de sulfate de potasse, d'alumine et de charbon en excès, s'enflamme spontanément à l'air, et brûle avec vivacité; c'est ce que l'on appelle le *pyrophore de Homberg*.

On peut obtenir l'alun anhydre à l'état cristallisé; pour cela, il suffit de chauffer jusqu'à fusion un mélange d'alumine et de bisulfate de potasse, et de reprendre la masse par l'eau chaude; le résidu est composé de petits cristaux à six pans d'alun anhydre (1) (Salm-Horstmar).

L'alun anhydre se dissout dans l'eau beaucoup plus lentement et en moins grande quantité que l'alun ordinaire; c'est ce que démontrent les nombres du tableau suivant empruntés aux travaux de Poggiale (2).

100 parties d'eau dissolvent :

A 0°	2,1 parties d'alun anhydre.	
10.....	5,0	—
20.....	7,7	—
30.....	10,9	—
40.....	14,9	—
50.....	20,1	—
60.....	26,7	—
70.....	35,1	—
80.....	45,7	—
90.....	58,6	—
100.....	74,5	—

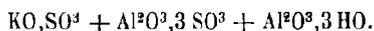
ALUNS BASIQUES

1° *Alunite*. — Si à une dissolution aqueuse d'alun on ajoute avec précaution de la potasse, de l'ammoniaque ou un carbonate alcalin, on obtient tout d'abord un précipité qui se redissout par l'agitation et qui ne persiste que si on ajoute à la dissolution un excès d'ammoniaque ou de carbonate alcalin.

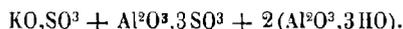
Après redissolution du précipité, la liqueur, qui tout d'abord avait une

(1) *Jahresb* (1851), p. 339.

réaction acide, devient neutre; elle contient en dissolution un sel basique d'alumine. Si on la laisse s'évaporer à la température ordinaire, elle dépose des croûtes cristallines, dont la composition est exprimée par la formule :



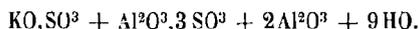
Si l'évaporation se fait à 40 degrés, le précipité a pour formule :



Il a donc la même composition que l'alunite dont il sera parlé plus loin.

Ce dernier précipité a pu être obtenu à l'état cristallisé par Mitscherlich (1). Pour cela ce savant chimiste a chauffé, en tube scellé, une dissolution basique d'alun jusqu'à 230 degrés; il a obtenu ainsi des rhomboédres avec des angles de 91 et de 88 degrés, ayant même composition que l'alunite.

2° *Lævigite*. — Si, comme l'a fait Mitscherlich, on porte à 230 degrés, en tube scellé, une dissolution d'alun ordinaire, on obtient un précipité amorphe, dont la composition répond à la formule :



Ce précipité ne diffère de l'alunite que par la proportion d'eau qu'il contient; Mitscherlich lui a donné le nom de *lævigite*; sa composition est identique à celle d'un minéral qu'on trouve dans la nature associé à l'alunite.

Il perd de l'eau par l'action de la chaleur, beaucoup plus facilement que l'alunite, et il s'en distingue en ce que, repris ensuite par l'eau, il lui cède, non pas de l'alun, mais du sulfate de potasse.

La *lævigite* naturelle est un minéral amorphe à cassure conchoïdale; sa dureté est comprise entre 3 et 4, et sa densité est égale à 2,58.

Plusieurs expérimentateurs ont pu obtenir, par des procédés très différents, des précipités d'aluns basiques ayant même composition que la *lævigite*.

En chauffant une dissolution concentrée d'alun avec du zinc ou du platine, M. Debray a obtenu un précipité de ce genre, presque insoluble dans l'acide chlorhydrique ou azotique concentré, mais soluble dans un mélange à poids égaux d'acide sulfurique et d'eau (2).

Walter Crum arrive au même résultat en chauffant une dissolution d'alun avec de l'hydrate d'alumine ou du biacétate d'alumine insoluble.

Riffault, en ajoutant de la potasse à une dissolution d'alun, sans en mettre un excès, a obtenu une poudre blanche, insipide, qui toutefois se distingue de la *lævigite* par sa facile solubilité dans les acides (3).

Les nombres suivants montrent que ces précipités possèdent bien la composition de la *lævigite*.

(1) *Jahresb.* (1861), p. 844 et 1024.

(2) *Bull. Soc. chim.* (2), t. VII, p. 9.

(3) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XVI, p. 355.

	Trouvé.		Calculé.
	i	ii	
Potasse	10,6	10,82	10,65
Alumine.....	33,9	35,17	34,89
Acide sulfurique....	38,0	36,19	36,43
Eau.....	17,5	17,82	18,31
	100,0	100,00	100,00
	Debray.	Riffault.	

ALUN CUBIQUE

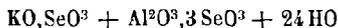
Si l'on fait cristalliser à la température ordinaire une dissolution aqueuse d'alun qui contient en dissolution un peu d'alun basique (1), on obtient toujours des cubes et non des octaèdres réguliers.

C'est pour cette raison que l'*alun de Rome*, obtenu au moyen de l'alunite, a presque toujours la forme cubique.

Si, pour la cristallisation, la dissolution d'alun est portée au-dessus de 40 degrés, elle ne donne que des octaèdres, même si elle contient de l'alun basique en dissolution.

Les cubes et les octaèdres ont d'ailleurs identiquement même composition (2); il arrive fréquemment que les faces des cubes sont mates ou peu brillantes, mais cela ne doit pas être attribué à de l'alun basique emprisonné pendant la cristallisation.

ALUN D'ACIDE SÉLÉNIQUE



Pour préparer ce composé, on divise une dissolution d'acide sélénique en deux parties; on sature l'une d'elles, qui comprend les trois quarts de ladite dissolution, au moyen de l'hydrate d'alumine; le dernier quart est saturé avec du carbonate de potasse; on réunit ces deux nouvelles dissolutions en une seule liqueur que l'on fait cristalliser par concentration.

Les cristaux ainsi obtenus sont des cubo-octaèdres, dont la densité est égale à 1,974. Leur solubilité dans l'eau est supérieure à celle de l'alun ordinaire. Sous l'action de la chaleur, ils gonflent fortement; au rouge, ils perdent non seulement leur eau de constitution, mais encore une partie de leur acide sélénique.

Ce composé a été étudié spécialement par Weber (3); ce savant a trouvé en l'analysant les nombres suivants :

(1) Voyez ci-dessus, p. 63.

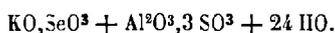
(2) Persoz, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXV, p. 257.

(3) *Ann. de Pogg.*, t. CVIII, p. 615.

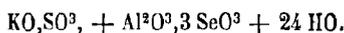
	Trouvé.	Calculé.
KO.....	7,64	8,29
Al ² O ³	9,05	9,06
4 SeO ³	44,79	44,66
24 HO.....	»	37,99
		<hr/> 100,00

Si l'on fait cristalliser une dissolution contenant un mélange de sulfate d'alumine et de séléniate de potasse, ou un mélange de séléniate d'alumine et de sulfate de potasse, on obtient de beaux octaèdres incolores, qui ont pour formule :

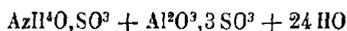
Dans le premier cas :



Dans le second cas :



ALUN D'AMMONIAQUE



Ce composé s'obtient facilement, comme l'alun ordinaire, en octaèdres réguliers ; il présente une fracture conchoïdale et a pour densité 1,631. Sous l'action de la chaleur, les cristaux gonflent fortement et forment une masse poreuse qui ressemble à un champignon.

Ils perdent en même temps de l'eau et de l'acide sulfurique, et, si la température est assez élevée, ils se décomposent intégralement et laissent comme résidu de l'alumine pure.

La température à laquelle il faut porter l'alun pour que cette décomposition soit complète est beaucoup plus élevée que celle qui est nécessaire pour volatiliser le sulfate d'ammoniaque seul ; ainsi on peut, en chauffant avec précaution de l'alun ammoniacal recouvert de sulfate d'ammoniaque, volatiliser ce dernier sel sans décomposer l'alun (1).

L'alun d'ammoniaque ordinaire, et le même sel déshydraté sous l'action ménagée de la chaleur présentent dans leur degré de solubilité dans l'eau des différences de même ordre que les sels de potasse correspondants.

100 parties d'eau dissolvent (2) :

(1) Favre et Valson, *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 803.

(2) Poggiale, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. VIII, p. 467.

Degrés.	Alun cristallisé.	Alun anhydre.
A 0.....	5,2 p.	2,6 p.
10.....	9,1	4,5
20.....	13,6	6,5
30.....	19,3	9,0
40.....	27,3	12,3
50.....	36,5	15,9
60.....	51,5	21,1
70.....	72,0	26,9
80.....	103,0	35,2
90.....	187,8	50,3
100.....	422,0	70,8

La dissolution saturée bout à 110°,6 et contient, d'après Mulder, 207,7 parties d'alun anhydre.

Composition.	Trouvé (1).	Calculé.
Ammoniaque.....	3,73	3,75
Alumine.....	11,60	11,36
Acide sulfurique...	36,06	35,29
Eau.....	48,39	49,60
	<u>99,78</u>	<u>100,00</u>

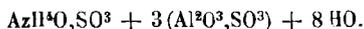
SELS BASIQUES

I. Si l'on ajoute avec précaution de l'ammoniaque à une dissolution froide d'alun, on obtient un précipité qui se redissout par l'agitation, tant que la dissolution ne contient pas l'ammoniaque en excès ; une telle dissolution renferme le sel d'alumine qui a pour formule :



Ce sel ne se dépose que très difficilement à l'état cristallisé ; le plus souvent la dissolution laisse déposer le sulfate $\text{Al}^2\text{O}^3,\text{SO}^3$ (2).

II. Si l'on ajoute de l'ammoniaque à une dissolution bouillante d'alun, en évitant d'en mettre un excès, on obtient un précipité qui a pour formule (3) :



III. Si l'on chauffe à 190 degrés un mélange de sulfate d'ammoniaque et de sulfate d'alumine en excès avec de l'eau, il se dépose un sulfate double d'am-

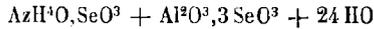
(1) Stromeyer, *Pogg. Ann.*, t. XXXI, p. 137.

(2) Maus, *Ibid.*, t. XI, p. 81.

(3) Riffault, *Ann. de chim. et de phys.*, t. XVI, p. 359.

moniaque et d'alumine, dont la composition correspond à celle de l'alunite ou de la lævigite (1).

ALUN D'AMMONIAQUE ET D'ACIDE SÉLÉNIQUE

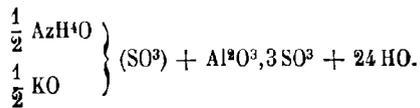


Ce composé s'obtient facilement en saturant une dissolution d'acide sélénique en partie par de l'hydrate d'alumine et en partie par de l'ammoniaque; on concentre ensuite la liqueur jusqu'à ce qu'elle cristallise.

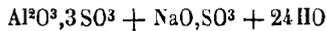
Les cristaux ainsi obtenus ont pour densité 1,893; soumis à l'action de la chaleur, ils perdent d'abord de l'eau, mais au rouge ils abandonnent intégralement l'ammoniaque et l'acide sélénique qu'ils contiennent.

ALUN DE POTASSE ET D'AMMONIAQUE

En faisant cristalliser une liqueur contenant à la fois du sulfate d'alumine et des sulfates de potasse et d'ammoniaque, on obtient des cristaux identiques à ceux des aluns simples de potasse ou d'ammoniaque; toutefois ces nouveaux cristaux d'alun renferment en même temps de la potasse et de l'ammoniaque, en particulier si la dissolution primitive contenait équivalents égaux des deux aluns; le composé résultant a pour formule :



ALUN DE SOUDE



On peut préparer ce sel en faisant cristalliser des dissolutions de sulfate d'alumine et de sulfate de soude faites en proportions convenables. Les cristaux ainsi obtenus ont même forme que ceux de l'alun de potasse; mais ils tombent en poussière en s'effleurissant au contact de l'air. Leur densité est 1,567 (Buignet).

100 parties d'eau dissolvent à 16 degrés 110 parties d'alun ordinaire. En raison de cette grande solubilité, on ne saurait, dans l'industrie, préparer l'alun de potasse avec des minerais d'alumine ferrugineux; car le sulfate de fer ne pourrait être séparé de l'alun par cristallisation, en profitant de la différence de solubilité de ces deux sels, ce qui a lieu pour l'alun de potasse.

(1) Mitscherlich, *loc. cit.*

L'alun de soude est insoluble dans l'alcool absolu.

Ce composé a été trouvé à l'état natif (mendozite) dans la province de Saint-Jean, située au nord de Mendoza, sur le revers des Andes. Il est blanc, formé de fibres accolées longitudinalement, rappelant les fibres de quelques échantillons de gypse.

Th. Thomson a trouvé pour sa composition (1) :

Acide sulfurique.....	37,70
Alumine.....	12,00
Soude.....	6,96
Eau.....	41,96
Silice.....	0,01
Chaux.....	0,14
Protoxyde de fer.....	0,42
Peroxyde de fer.....	0,11

ALUNS DE RUBIDIUM ET DE CÆSIUM

Ces deux composés s'obtiennent en cristaux volumineux, appartenant comme les précédents au système cubique. Ils ont été préparés par Kirchoff et Dunsen (2).

Le premier a pour densité à 20 degrés (3) (Petterson) :

A l'état hydraté.....	1,890
— anhydre.....	2,797

100 parties d'eau en dissolvent à 17 degrés 2,27 parties; mais il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid.

La densité de l'alun de cæsium est 1,998 à 19 degrés; 100 parties d'eau en dissolvent à 17 degrés 0,619.

On a aussi quelque peu étudié les aluns séléniques de rubidium et de cæsium. La densité du premier à 18 degrés est 2,137; celle du second 2,224 (Petterson).

PRÉPARATION INDUSTRIELLE DES ALUNS ET DU SULFATE D'ALUMINE

Les aluns sont les plus importants de tous les sels d'alumine qu'emploie l'industrie; toutefois on ne fabrique guère que les aluns de potasse et d'ammoniaque; l'alun de soude a peu de valeur. Anciennement on ne fabriquait que l'alun de potasse; mais, lorsque l'on put se procurer de l'ammoniaque à bon marché dans les fabriques de gaz d'éclairage, l'alun d'ammoniaque eut la préférence, parce qu'il revenait à meilleur marché. Ces deux sels peuvent en effet

(1) *Dana's syst.*, p. 653.

(2) *Pogg. Ann.*, t. CXIII, p. 351.

(3) *Berichte der deutsch. Gesell.*, t. IX, p. 1563.

se remplacer mutuellement dans leurs applications industrielles ; souvent même on les mélange en égale proportion ; d'ailleurs leurs modes de préparation sont fort peu différents. Depuis que les sels de potassium des gisements de Stassfurt sont devenus abondants dans le commerce, la fabrication de l'alun de potasse a repris son importance primitive.

Dans ces derniers temps, on a fréquemment remplacé l'alun par le sulfate d'alumine. Ce sont les deux seules industries que nous décrirons ici avec détails.

Les minerais qui servent aujourd'hui à la fabrication industrielle du sulfate d'alumine ou de l'alun peuvent être divisés en quatre groupes :

Le premier comprend les aluns naturels et l'alunite, composés qui contiennent tous les éléments de l'alun.

Le second est composé des schistes et des terres alumineuses qui ne renferment que les éléments servant à fabriquer le sulfate d'alumine.

Le troisième groupe comprend les argiles, la cryolithe, la bauxite et les scories des hauts fourneaux.

Enfin, dans le quatrième groupe, se trouvent des corps qui, comme le feldspath, ne renferment que de la potasse comme élément utilisable.

Nous allons passer successivement en revue les différents procédés par lesquels on traite ces minerais.

PRÉPARATION DE L'ALUN DE POTASSE

I. — AU MOYEN DE L'ALUN DE POTASSE NATUREL

Ce composé se rencontre quelquefois à l'état naturel sous forme d'efflorescences blanches, mais il est presque toujours mélangé de sulfate d'alumine ordinaire $Al_2O_3, 3SO_3 + 18HO$.

Ses principaux gisements se trouvent dans des contrées volcaniques, telles que Solfatare près de Naples ; la grotte d'Alume, au cap Misène ; les îles de Volcano et de Milo ; les environs de Pouzzoles ; et Duttweiler près de Saarbrücken. — Sa formation est due à l'action de vapeurs d'acide sulfurique sur les trachytes et sur certaines laves qui renferment de la potasse et de l'alumine. — Dufrénay a trouvé pour la composition de l'alunite de potasse des environs de Pouzzoles les nombres suivants (1) :

Acide sulfurique	45,67	pour 100.
Alumine	3,27	—
Sesquioxyde de fer	28,69	—
Potasse	5,47	—
Eau	15,77	—

1) Rammelsberg, *Handb. der Miner. Chem.*

Ce minéral n'est guère exploité qu'à Naples et en Sicile pour la préparation de l'alun.

A Solfatare, on se borne à lessiver la lave alumineuse dans de grandes cuves en plomb, placées sous un abri et enfoncées dans le sol volcanique qui souvent se trouve à la température de 40 degrés.

La solution claire, décantée et concentrée, fournit des cristaux d'alun, souillés de matière rougeâtre ; on les purifie par une nouvelle cristallisation. — *L'alun napolitain* ainsi obtenu est généralement très pur, et par cela même très recherché.

II. — AU MOYEN DE L'ALUNITE

État naturel. — L'alunite se rencontre quelquefois à l'état naturel sous forme de petits rhomboédres dont l'angle est de 89° 10'. Mais le plus souvent on la trouve en masses fibreuses compactes formant des filons dans les trachytes ; le plus souvent elle est transparente comme de la porcelaine, mais d'une coloration assez variable ; parfois elle est blanchâtre, rouge, jaune ou brune. Sa formation est due à l'action de l'acide sulfureux et de l'acide sulfhydrique, en présence de la vapeur d'eau, sur les trachytes riches en feldspath. Ces filons sont formés essentiellement d'alunite, de quartz et de composés siliceux, et l'ensemble forme une roche spéciale, la roche d'alun, qui est en général beaucoup plus répandue que l'alunite proprement dite. Ainsi au pic de Sancy, dans le département du Puy-de-Dôme, la roche d'alun forme une couche de 50 à 60 mètres de largeur et de 100 mètres d'épaisseur. Cette roche a la dureté du quartz ; elle est d'un gris clair, tirant sur le blanc. Exposée à l'air, elle prend d'abord une couleur bleuâtre, qui passe ensuite au brun, au jaune et au rouge ; cela tient à ce que la roche contient des pyrites, des oxydes de fer et de manganèse.

Klaproth a trouvé pour la composition d'une roche d'alun de Tolfa les nombres suivants :

Silice.....	56,5	pour 100.
Acide sulfurique.....	16,5	—
Alumine.....	19,9	—
Potasse.....	4,0	—
Eau.....	3,0	—

On trouve l'alunite principalement à Tolfa, près de Civitavecchia, c'est le gîte le plus estimé ; à Montioni dans le duché de Piombino ; à Muzsaly, Munkacz et Tokay, en Hongrie ; dans les îles de Milo, d'Argentina et de Nipoligo, dans l'archipel grec ; au Puy de Sancy en Auvergne ; et enfin à Samsin, dans l'Asie Mineure.

La composition de l'alunite proprement dite a été déterminée par différents chimistes, et correspond aux nombres suivants :

	1.	2.	3.
Alumine	40,0	39,6	39,1
Potasse.....	13,8	10,0	10,7
Acide sulfurique....	35,6	35,5	36,9
Eau.....	10,6	14,8	12,6
	<hr/> 100,0	<hr/> 99,9	<hr/> 99,3

Toutes ces analyses conduisent à attribuer à l'alunite naturelle la formule :



La densité de ce minéral varie entre 2,6 et 2,8 ; sa dureté est égale à 3,5.

Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, à moins qu'il ne soit chauffé avec cet acide en tube scellé. Il se dissout facilement dans l'acide sulfurique de densité 1,845, et mieux encore dans le mélange de 12 grammes d'acide sulfurique pour 15 grammes d'eau. Il est également soluble dans une dissolution de potasse portée à l'ébullition.

L'alunite commence à perdre son eau à partir de 350 degrés. Si on la calcine vers 450 degrés, et qu'on traite ensuite la masse par l'eau, on obtient une dissolution d'alun ordinaire, et l'alumine anhydre en excès reste insoluble.

Traitement de l'alunite. — On conçoit donc, d'après cela, que, pour préparer de l'alun au moyen de cette roche, il suffit de la calciner modérément, ce qui la déshydrate et la désagrège en même temps ; on expose ensuite le produit de la calcination à l'air, où il s'effleurit, puis on le lessive avec de l'eau ; la solution filtrée et concentrée dépose des cristaux d'alun.

En Sicile, la calcination s'effectue d'une façon très simple ; on fait des tas assez volumineux avec des fragments d'alunite mélangés de combustible et on y met le feu ; on régularise la cuisson en pratiquant quelques ouvertures par lesquelles s'établit le tirage et en comblant toutes les autres issues.

A Tolfa, à Montioni et à Munkacz, la calcination de l'alunite s'effectue dans des fours semblables aux fours à chaux. Ils sont revêtus intérieurement avec des grès réfractaires et le gril est formé de longues pièces de la même substance. On les remplit avec de gros fragments de la roche, afin de ménager à la flamme un tirage convenable, en prenant soin de disposer au-dessus du gril une voûte en plein cintre avec les fragments les plus volumineux.

La calcination doit être interrompue dès que le gaz acide sulfureux commence à se dégager ; en effet l'apparition de ce gaz est le signe d'une décomposition partielle du sulfate d'alumine. Elle dure de six à huit heures.

Lorsqu'un fragment est calciné à point, il a perdu de 30 à 35 pour 100 de son poids ; mais le chauffage est trop irrégulier pour que toute la masse soit intégralement calcinée ; on est donc obligé de faire un triage pour mettre à part les morceaux devenus légers et poreux et faire repasser au four, avec de la roche brute, les fragments incomplètement déshydratés.

(1) Alunite de Montioni, en Toscane, analysée par Collet-Descotils (*Ann. des mines*, t. 1, p. 319).

(2) Alunite de Tolfa, analysée par Cordier (*Ann. de chim. et de phys.* (2), t. IX, p. 7).

(3) Alunite de Muzsaly, en Hongrie, analysée par Mitscherlich (*Journal für prakt. Chem.*, t. LXXXIII, p. 464).

Après cette calcination, l'eau ne pourrait pas encore enlever à la pierre tous ses éléments solubles ; aussi faut-il préalablement la laisser s'effleurir soit en l'abandonnant en tas peu élevés au contact de l'air humide, soit en l'humectant journellement dans des citernes peu profondes ; cette pierre finit par se transformer en une sorte de farine humide.

C'est alors qu'on l'agite vivement dans des chaudières métalliques au contact de l'eau maintenue à 70 degrés environ ; l'alun se dissout et la silice ainsi que les résidus argileux se déposent.

La liqueur claire, qui marque alors 10-12 degrés Baumé, est concentrée dans des chaudières de cuivre jusqu'à 32 degrés B. ; on la fait ensuite écouler pour la cristallisation dans de petites cuves en bois d'une douzaine de litres de capacité munies d'une tige centrale sur laquelle les cristaux s'agglomèrent.

Comme ces liqueurs tiennent toujours en suspension une espèce de vase rougeâtre due à du sesquioxyde de fer, les cristaux de première formation ont toujours une teinte rosée. Cette couleur était autrefois très recherchée, car on savait que les aluns qui la possédaient et qu'on appelait *aluns de Rome*, ne contenaient pas de sels étrangers solubles dans l'eau. Ils ne contenaient, en effet, qu'un peu de sesquioxyde de fer *insoluble* et par conséquent sans influence nuisible dans les applications. Cette circonstance a empêché pendant quelque temps l'alun *basique* préparé par Leblanc de se substituer à l'alun de Rome. Mais cette difficulté fut bientôt évitée, en saupoudrant les cristaux avec quelques millièmes d'oxyde de fer, et l'on imita même l'apparence que le frottement donnait aux cristaux d'alun de Rome, à la suite d'un long voyage, en faisant tourner lentement l'alun cubique, mélangé d'oxyde de fer, dans des tonneaux à demi pleins, afin d'émousser les arêtes vives. On vit alors s'élever de 96 à 120 francs les 100 kilogrammes, un alun que les consommateurs avaient refusé au prix de 60 francs.

Lorsque, dans chaque cuve, la cristallisation est terminée, on fait écouler les eaux mères dans un grand réservoir, où, à la longue, elles fournissent encore un dépôt d'alun *cubique* ; on détache à la main les colonnes de cristaux, ainsi que les croûtes adhérentes aux parois des vases ; après les avoir fait sécher dans une chambre spéciale, on a de l'alun propre à livrer au commerce ; cependant il faut quelquefois encore le concasser ou le broyer dans des moulins selon les exigences des acheteurs.

III. — AU MOYEN DES SCHISTES ALUMINEUX ET DES TERRES A ALUN DES TERRAINS HOILLERS

État naturel. — Ces deux sortes de minerais d'alun sont des mélanges de silicates d'alumine, de sulfure de fer et de substances bitumineuses organiques.

Les *schistes alumineux* sont des argiles schisteuses, intimement pénétrées par de la pyrite très divisée, et colorées en gris noir par des bitumes et des matières charbonneuses ; ils ont quelquefois un aspect terne, et tantôt un vil éclat métallique.

Ils sont surtout répandus dans les terrains siluriens et dévoniens.

Leurs principaux gisements sont ceux de la Suède, de Laufental et de Grafenthal en Thuringe; de Saalfeld dans le Bas-Rhin; de la Forêt-des-Pins en Silésie; de Withby en Angleterre; de Hurler et de Campsie, près de Glasgow; de l'Ural; du Maryland; de l'Amérique du Nord, etc., etc.

Les *terres alumineuses* sont des masses friables, poreuses, sans structure schisteuse, d'un brun sombre en raison de la grande quantité de matières charbonneuses qu'elles renferment; elles sont moins riches en silice que les schistes alumineux. Elles sont ordinairement superposées à des couches de lignite, ou bien elles forment des couches considérables entre les filons de cette dernière substance.

Indépendamment de l'argile bitumineuse et de la pyrite de fer, Müller (1) a montré que ces terres renferment encore du soufre natif, qui ne peut être mis en évidence que par le sulfure de carbone; d'ailleurs tous ces éléments sont dans un tel état de division, qu'ils ne peuvent être séparés les uns des autres, ni par lavage, ni par aucun autre moyen mécanique.

Elles se rencontrent dans les grandes plaines de l'Allemagne du Nord, entre l'Oder et l'Elbe; à Muskau, dans la Haute-Alsace. Il en existe un dépôt important près de Duben, dans la vallée de la Mulde, qui est exploité depuis plus de trois siècles; cette dernière terre a été analysée par Müller, qui lui a trouvé la composition suivante:

Matières organiques et eau.....	34,628
Silice.....	33,342
Acide sulfurique à l'état de gypse.....	0,270
Soufre.....	2,652
Sesquioxyde de fer.....	2,529
Alumine.....	18,733
Chaux.....	1,159
Magnésie.....	1,081
Potasse et soude.....	1,969
Pyrite de fer (FeS ²).....	2,746

En résumé, ces deux sortes de minerais alunifères sont des argiles, dans lesquelles le sulfate de fer paraît avoir été réduit à l'état de sulfure par les matières organiques. Ni l'une ni l'autre ne contiennent tous les éléments de l'alun, mais seulement deux de ses parties constituantes: l'alumine et le soufre.

La potasse se trouve quelquefois à l'état de feldspath dans certains schistes argileux; mais elle y est toujours en si petite quantité, que les liquides obtenus par le lessivage des minerais peuvent être considérés comme n'en contenant point.

Il faut donc traiter d'abord le minerai brut pour en extraire le sulfate d'alumine, et ajouter ensuite à ce sel du sulfate de potasse ou d'ammoniaque.

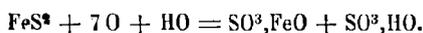
Efflorescence et grillage. — Mais, pour former du sulfate d'alumine, il faut oxyder la pyrite contenue dans le minerai; on y arrive par plusieurs procédés.

(1) Müller, *Journ. für prakt. Chem.*, t. LIX, p. 257.

La terre aluminifère contient la pyrite dans un tel état de division, et elle est tellement poreuse, que, sous l'influence d'une élévation spontanée de température, l'oxydation s'effectue d'elle-même en exposant le minerai en tas peu volumineux au contact de l'atmosphère.

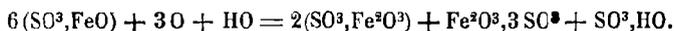
Mais pour les schistes alumineux, beaucoup plus denses que le minerai précédent, le concours de la chaleur est nécessaire pour favoriser l'action de l'oxygène de l'air. La teneur en bitume est généralement suffisante pour maintenir la combustion progressive des schistes amoncelés en tas; mais il faut la mettre en train avec du combustible mêlé à la matière.

Quelle que soit la manière de réaliser cette combustion au contact de l'air humide, on arrive toujours au même résultat :



Si l'on chauffait trop fort, ou si l'air venait à manquer, il se formerait également de l'acide sulfureux et du soufre; mais, en réglant convenablement la température et le tirage, on élimine assez facilement ces causes de perte.

L'acide sulfurique libre réagit immédiatement sur l'alumine, pour former du sulfate d'alumine. En outre, le sulfate de protoxyde de fer, très instable à l'air, s'oxyde rapidement; il se forme, par suite, du sulfate basique de sesquioxyde de fer, et une nouvelle quantité d'acide sulfurique devient libre :



Ce sulfate basique de sesquioxyde de fer peut même contenir plus d'un équivalent de sesquioxyde pour un équivalent d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique qui devient libre par cette nouvelle réaction se transforme encore en sulfate d'alumine.

A cause de l'action réductrice des substances bitumineuses, on ne parvient pas toujours à décomposer le sulfate ferreux; en particulier, dans les minerais oxydés à la température ordinaire, ce sel y existe encore en si grande quantité, qu'on peut les laver pour le recueillir, comme on le verra plus loin.

Souvent on combine l'efflorescence avec le grillage; les morceaux trop compacts pour pouvoir être immédiatement oxydés au contact de l'air, deviennent par le grillage assez poreux pour s'oxyder ensuite spontanément dans l'atmosphère.

L'oxydation complète par efflorescence exige une année et souvent même davantage.

Lavage des minerais oxydés. — Les sulfates solubles contenus dans ces minerais s'enlèvent avec de l'eau; pour cela on dispose la matière dans des bassins peu profonds en pierre ou en plomb, réunis par une canalisation qui permet au liquide de passer facilement de l'un dans l'autre.

On la soumet de cette façon à un lavage méthodique comme celui qui se pratique dans les fabriques de soude; l'eau qui doit servir au lavage doit être

préalablement bouillie, afin que le carbonate de chaux qu'elle contient ne produise aucune perte en alumine.

Les solutions brutes ainsi obtenues ont une densité qui varie entre 1,13 et 1,157 ; elles marquent de 18 à 20 degrés Baumé.

Concentration des lessives. — Indépendamment du sulfate d'alumine, ces solutions contiennent du sulfate ferreux et du sulfate ferrique; il faut d'abord les laisser déposer dans des citernes les impuretés qu'elles tiennent en suspension ; plus longtemps on conserve le minerai en tas au contact de l'air, et plus on prolonge son séjour dans les citernes, moins la solution contient de sulfate ferreux. Mais souvent cependant la quantité de ce sel est assez considérable pour qu'on soit obligé de le séparer avant de former l'alun.

On sait que le sulfate ferreux est beaucoup moins soluble dans l'eau froide que le sulfate d'alumine et le sulfate ferrique. On évapore donc la dissolution dans des bassins en maçonnerie chauffés par des fourneaux ; lorsqu'elle est suffisamment concentrée, et qu'elle s'est éclaircie par le dépôt du sulfate basique, on l'amène dans des cristallisoirs où elle dépose des cristaux de sulfate ferreux.

Mais les lessives de sulfate d'alumine ne sont pas encore débarrassées de fer, car le sulfate ferreux ne s'est pas déposé intégralement, et tout le sulfate ferrique est encore en dissolution ; il faut donc pousser plus loin l'élimination du fer, car ce métal rend l'alun hors d'usage pour certaines applications.

Dans ce but, on transforme d'abord le sulfate de sesquioxyde en sel de protoxyde ; la dissolution est introduite pour cela dans un grand réservoir en bois, dont le fond est muni d'un robinet et qui a été préalablement rempli avec de la limaille de fer ; lorsque sa couleur, qui était primitivement brune, jaune ou marron, est devenue d'un vert pâle, on la fait couler dans un autre réservoir, puis dans les appareils de concentration.

Si la teneur en sulfate ferreux de la lessive brute primitive était peu considérable, il serait inutile d'essayer de faire cristalliser ce sel avant d'opérer la réduction du sulfate ferrique en sulfate ferreux.

Précipitation de l'alun. — La manière de traiter maintenant la liqueur pour la transformer en alun est subordonnée à la quantité de sulfate ferreux qu'elle contient encore.

1° Si la lessive contient une notable proportion de ce sel, on la concentrera jusqu'à 30 ou 32 degrés Baumé ; par refroidissement, elle déposera en cristaux la majeure partie du sulfate ferreux.

2° Si elle n'en contient que fort peu, ce qui peut tenir à ce que la plus grande partie de ce sel a été séparée par une première cristallisation comme on vient de le voir, on concentrera à 35 ou 40 degrés Baumé cette solution de sulfate d'alumine ferrugineuse ; pendant cette opération, une grande partie du fer se précipite à l'état de sulfate basique ; à ce degré de concentration les sulfates de fer et de magnésie ne peuvent cristalliser ; on précipite alors l'alun au moyen du sulfate de potasse, du chlorure de potassium ou d'un sel ammoniacal dissous dans aussi peu d'eau que possible.

La forme et la nature des appareils de concentration dépendent donc de la composition de la lessive alumineuse.

Pour 100 parties de sulfate d'alumine supposé sec, on ajoute :

Chlorure de potassium.....	43,5 pour 100.
Sulfate de potasse.....	50,9 —
Sulfate d'ammoniaque.....	47,4 —

Quant à la précipitation de l'alun, elle s'effectue presque partout aujourd'hui dans des caisses branlantes que l'on agite fréquemment afin de favoriser la formation des petits cristaux sous forme de farine; l'alun se laisse en effet débarrasser beaucoup plus facilement des eaux mères qui contiennent du fer, que les gros cristaux qui se sont formés lentement.

S'agit-il de débarrasser ces gros cristaux de leur eau mère qui y adhère assez fortement? On les lave dans une auge, d'abord avec les eaux mères de la cristallisation, ensuite avec de l'eau pure; on met ensuite à égoutter les cristaux sur des plans inclinés.

Quant à la farine d'alun, on la soumet au même traitement dans des appareils centrifuges, analogues aux *turbines* des raffineries et faisant de 800 à 1000 tours par minute.

La quantité d'eau à employer pour opérer ainsi le départ des eaux mères est bien moindre que dans le lavage ordinaire, et on réalise simultanément la purification et le séchage de la farine d'alun.

Purification de l'alun. — L'alun ainsi préparé contient encore du fer qui est incorporé dans les cristaux sous forme d'alun de fer, et que, par conséquent, on ne peut pas faire disparaître par le lavage.

La présence de l'alun de fer, même en très faible quantité, peut être facilement reconnue, car alors les bords des cristaux un peu volumineux présentent une coloration bleu violet par transparence.

On parvient à s'en débarrasser en faisant recristalliser l'alun. Si l'alun lavé ne renferme que de 1/2 à 1 pour 100 d'alun de fer, un seul raffinage est suffisant; dans le cas contraire, plusieurs cristallisations successives sont nécessaires.

On dispose alors l'alun dans des chaudières en cuivre ou en plomb, et par l'action de la chaleur on le dissout dans une quantité d'eau aussi petite que possible; ou bien encore on se sert de tonneaux en bois enduits de plomb à l'intérieur, que l'on remplit avec de l'alun brut, et dans lesquels on fait arriver de la vapeur d'eau; l'alun n'est dissous ainsi que par l'eau qui résulte de la condensation de la vapeur.

La dissolution ainsi obtenue est ensuite transvasée dans des tonneaux en bois, qui peuvent être facilement démolis après la solidification de l'alun, ou bien, si plusieurs raffinages sont nécessaires, dans des caisses branlantes, où, pendant le refroidissement, l'alun se dépose sous forme de farine.

Pour la sécher, après le dernier raffinage, on expose la farine d'alun à l'action d'un courant d'air sec porté à 30 ou 40 degrés, en la plaçant dans un cylindre en tôle de zinc qui tourne lentement autour de son axe.

Les eaux mères résultant du raffinage, marquent de 8 à 12 degrés à l'aréomètre de Baumé.

Elles sont employées pour laver l'alun de première cristallisation; ou bien pour dissoudre les sels de potasse, que l'on introduit dans la dissolution de sulfate d'alumine; ou enfin pour laver les matières premières après leur calcination.

MODIFICATIONS DE CE PROCÉDÉ

I. — On a vu ci-dessus qu'après l'efflorescence et le grillage, le minerai était soumis à un lavage méthodique à l'eau afin de lui enlever ses sels solubles, et que les lessives ainsi obtenues devaient être abandonnées dans des citernes afin que les impuretés tenues en suspension puissent se déposer. Or cette clarification est d'une lenteur extrême.

En 1847, un chimiste anglais, M. Spence, est parvenu à la rendre beaucoup plus rapide en traitant directement par l'acide sulfurique artificiel du commerce le minerai grillé porté à température suffisamment élevée.

Aujourd'hui il exploite encore, par le même procédé, le schiste qui se trouve au-dessus du charbon de terre dans le Lancashire. Après la calcination en tas à la manière ordinaire, le minerai est introduit dans des vases couverts, d'une capacité de 20 tonnes chacun, et on le laisse pendant quarante-huit heures environ en contact avec l'acide sulfurique de densité 1,35, à la température de 110 degrés.

C'est aussi à ce savant industriel que l'on doit l'utilisation des eaux ammoniacales pour la substitution de l'alun d'ammoniaque à l'alun de potasse.

Il n'est pas nécessaire de traiter d'abord le minerai par l'acide sulfurique, et ensuite de faire arriver l'eau ammoniacale dans la dissolution du sulfate d'alumine. M. Spence fait arriver dans le mélange de minerai et acide sulfurique, porté vers 110 degrés, de la vapeur d'eau produite dans des bouilleurs où l'on chauffe avec de la chaux les eaux ammoniacales du gaz d'éclairage. L'alumine des schistes s'attaque facilement par l'acide sulfurique et le bisulfate d'ammoniaque (car la liqueur reste toujours acide), qui se produit par suite de l'arrivée des vapeurs ammoniacales dans le mélange; la liqueur qui résulte de ce traitement s'écoule ensuite dans des réservoirs où on l'agite continuellement pour qu'elle ne dépose que de petits cristaux.

Si, après l'avoir bien égoutté, on fait recristalliser une seule fois ce premier dépôt, on obtient de l'alun ammoniacal tout à fait exempt de fer.

Les dispositions à employer pour redissoudre et faire recristalliser l'alun sont celles que nous avons mentionnées ci-dessus.

II. — Dans les environs de Liège, on exploite, depuis la fin du seizième siècle, un schiste alumineux, appelé *ampélite*, qui se trouve à la base du terrain houiller, et qui forme dans ce pays des gisements d'une puissance considérable.

Cette roche est composée de la manière suivante :

Silice.....	60,0
Alumine.....	17,0
Potasse.....	2,5
Carbone.....	4,5
Pyrite.....	7,0
Chaux, magnésie.....	5,0
Carbonate de fer.....	4,0

L'ancienne exploitation de cette roche en vue de la fabrication de l'alun consistait en un grillage à l'air suivi d'un lessivage méthodique.

On a traité ainsi jusqu'à 216 000 mètres cubes de terre par année; les résidus se sont accumulés aujourd'hui au point de former en certains endroits de véritables montagnes.

Ce sont ces résidus que MM. de Lamine traitent de nouveau dans leurs usines à Ampsin, près de Liège, pour en retirer du sulfate d'alumine et de l'alun, car ils contiennent encore une notable proportion d'alumine, comme le montrent les nombres suivants :

Silice.....	63 pour 100.
Alumine.....	18 —
Oxyde de fer.....	13 —
Magnésie et potasse.....	6 —

Le principe du traitement consiste à faire passer dans ces minerais humides un courant de gaz acide sulfureux; en présence de l'oxygène de l'air atmosphérique, ce gaz fournit de l'acide sulfurique, qui peu à peu se transforme en sulfate d'alumine.

Le gaz sulfureux, produit par le grillage de la blende dans une fabrique de zinc, circule dans une série de canaux horizontaux, découverts, de 1 mètre de haut et 1 mètre de large, remplis du minerai alumineux, et il est complètement absorbé.

L'ensemble de cette canalisation forme ainsi une longueur de plus de 4 kilomètres, sur le même plan horizontal; et souvent on dispose ces canalisations en plusieurs étages les uns au-dessus des autres.

Lorsque ces résidus de schistes sont suffisamment épuisés, on les divise en fragments, qu'on soumet au lessivage avec de l'eau.

Les liqueurs ainsi obtenues sont converties ensuite en aluns, ou bien elles sont concentrées à 50 degrés Baumé et versées dans des formes où le sulfate d'alumine se solidifie.

Mais le sulfate ainsi obtenu est très impur; il contient la plupart des sels de l'eau de lavage, et surtout du fer dans la proportion de 3 à 6 pour 100; il contient en outre de l'acide sulfurique en excès.

Pour améliorer ce produit, M. de Lamine s'appuie sur ce que, sous l'action de la chaleur, l'alumine précipite l'oxyde de fer et en même temps sature l'acide sulfurique libre.

Il calcine donc les vieux schistes alumineux sur la sole d'un four à réverbère et les arrose ensuite avec du sulfate d'alumine brut, de manière à en faire une bouillie épaisse.

Après refroidissement, il épuise la masse par l'eau; le fer reste avec les matières insolubles. La liqueur ainsi obtenue fournit après concentration du sulfate d'alumine assez pur pour la plupart de ses applications.

AU MOYEN DES ARGILES

On désigne habituellement sous le nom d'argiles des matières terreuses qui possèdent la propriété de former avec l'eau une masse plastique, facile à travailler et à mouler et qui, pour cette raison, sont employées à la fabrication des briques, des poteries, des pipes, etc.

L'élément constitutif de l'argile est un silicate d'alumine hydraté auquel attribue la formule :



et dans lequel l'alumine peut être remplacée par de l'oxyde de fer.

Mais l'argile peut renfermer en outre un nombre considérable d'autres éléments; en effet le silicate d'alumine des argiles provient de la décomposition des feldspaths au moyen de l'eau et de l'acide carbonique de l'air, comme le montre l'équation suivante :



Après sa mise en liberté, le silicate d'alumine est souvent entraîné par les eaux et se dépose loin de l'endroit où se trouvait le feldspath primitif; dans son trajet, il se mêle à des substances fort diverses, telles que quartz, feldspath, mica, bitumes, carbonates de chaux et de magnésie, alcalis, oxydes de fer, etc., etc.

Les argiles les plus pures sont celles qui sont recherchées pour la préparation des aluns; voici la composition d'un type de ces argiles (1) :

Alumine.....	27,0
Silice.....	66,0
Sesquioxyde de fer.....	3,0
Potasse.....	2,0
Chaux et magnésie.....	0,8
Eau.....	1,2
	100,0

Pour préparer de l'alun avec une argile de cette espèce, on commence par la calciner légèrement, afin de chasser l'eau qu'elle contient; le fer se trouve en même temps peroxydé, et l'alumine devient plus facilement soluble dans l'acide sulfurique.

Après avoir pulvérisé la masse, on l'ajoute par petites portions à de l'acide

(1) Citée dans le *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville, année 1876, p. 917.

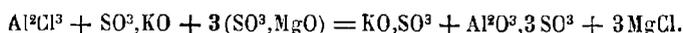
sulfurique préalablement porté à l'ébullition dans des vases de plomb. — On peut employer :

204 kilogrammes d'argile,
136 litres d'eau,
212 kilogrammes d'acide sulfurique de densité 1,75.

Il se produit immédiatement une vive effervescence, qui oblige à éloigner le feu ; bientôt la masse s'épaissit et devient très dure. On la divise ensuite en gros fragments, que l'on traite par l'eau chaude pour avoir une solution de sulfate d'alumine.

Lorsque cette dissolution s'est clarifiée par le repos, on la fait bouillir avec du sulfate de potasse, et on l'abandonne ensuite dans des bassines en plomb, où elle dépose des cristaux d'alun. Le sulfate de potasse est fréquemment remplacé par le chlorure de potassium dans le traitement de la solution acide de sulfate d'alumine.

Clemm a conseillé l'emploi des sels de Stassfurt en vue de la préparation de l'alun au moyen des argiles. Il faut d'abord attaquer l'argile par l'acide chlorhydrique, et ensuite pour chaque molécule de chlorure d'aluminium contenu dans la dissolution, y ajouter molécule de *schœnite* : $\text{SO}^3, \text{KO} + \text{SO}^3, \text{MgO} + 6 \text{HO}$, et 2 molécules de *kiesérite* : $\text{SO}^3, \text{MgO} + 11 \text{O}$. La réaction s'exprime par l'équation suivante :



L'alun se sépare facilement du chlorure de magnésium beaucoup plus soluble que lui.

AU MOYEN DE LA BEAUXITE

La *beauxite* est un minéral d'une très grande importance pour la préparation de l'alumine et de ses composés. Sa composition est très variable, mais elle est intermédiaire entre le diaspoire, qui est de l'alumine hydratée, et l'hématite rouge.

Ce minéral a été découvert dans le midi de la France, près du village des Baux. Il en existe de nombreux gisements dans les départements du Var et des Bouches-du-Rhône qui s'étendent sur une longueur de 150 kilomètres entre Tarascon et Antibes.

M. Augé, industriel à Montpellier, en a récemment découvert un gisement considérable à Villevayrac, localité située dans le département de l'Hérault. La *beauxite* forme là un affleurement en forme de fer à cheval d'environ 9 kilomètres de longueur, sur une largeur de 10 à 12 mètres, autour de la colline sur laquelle est bâti le village de Villevayrac ; l'épaisseur de la couche de *beauxite* n'est pas encore connue, mais elle est sans doute considérable. Ce gisement de *beauxite* est donc d'une très grande importance.

Pour l'exploiter, la Société Augé et C^{ie} a acheté une partie des terrains qui

recouvrent la beauxite ; pour le reste, elle a acquis le droit de fouille moyennant une redevance payée aux propriétaires.

L'extraction du minerai se fait au moyen d'excavations creusées à ciel ouvert, ou bien par des galeries souterraines. L'attaque du terrain encaissant aussi bien que l'abatage de la beauxite se font à la poudre.

La teneur en fer de la beauxite extraite à Villevayrac est très variable en des points souvent très rapprochés. Les fortes teneurs s'accusent par des colorations rouges plus ou moins prononcées. Dans la belle qualité, la *beauxite pâle*, la teneur en fer ne dépasse pas 2 pour 100. Néanmoins certains échantillons, blancs à l'extérieur, contiennent des rognons rougeâtres de peroxyde, ou de petites veines d'ocre jaune. D'autres échantillons offrent une gradation parfaite du rouge au blanc. Mais en général il n'en est pas ainsi, et la séparation du rose et du blanc est brusque et nettement marquée. En outre, un grand nombre de morceaux présentent dans leur cassure une surface rose, en général régulière, entourée d'une couche blanche dont l'épaisseur varie de 5 à 10 millimètres.

La beauxite brute, extraite de la mine, est triée à la main, et séparée en trois qualités distinctes suivant la teneur en fer ; c'est ainsi qu'on obtient : la beauxite pâle, la beauxite rose et la beauxite rouge ; les trois analyses suivantes exécutées au bureau d'essai de l'École des Mines, donnent la composition de ces trois variétés.

	1 ^{re} qualité. blanche.	2 ^e qualité rose.	3 ^e qualité rouge.
Silice	8,30	10,20	15,00
Alumine.....	75,70	52,50	35,30
Peroxyde de fer.....	1,90	24,60	37,90
Chaux	0,30	0,35	0,38
Magnésie.....	0,18	0,27	0,36
Perte par calcination.....	13,50	12,00	0,11
	<u>99,88</u>	<u>99,92</u>	<u>99,94</u>

Voici encore deux analyses portant sur des variétés extrêmes :

Alumine	78,07	42,80
Fer.....	1,68	2,05
Eau	15,00	13,60
Silice, chaux et magnésie....	4,80	41,00
	<u>99,55</u>	<u>99,45</u>

On peut aussi séparer du premier choix une beauxite très friable, sans aucune trace de rognons de fer, un peu pisolitique, qui donnerait jusqu'à 92 pour 100 d'alumine hydratée.

En général les exploitants garantissent aux acheteurs un minerai contenant 60 pour 100 d'alumine ; ils arrivent à satisfaire à cette condition en mélangeant des teneurs de 52 à 55 triées à la main avec des teneurs de 72 à 75, de sorte que la composition moyenne reste toujours au-dessus de la teneur garantie.

La beauxite est livrée au commerce sous deux états différents, correspondant

aux différents usages de cette substance : elle est vendue en blocs, ou en poudre ; pour l'amener à ce dernier état, on la broie sous des meules verticales et on la tamise ensuite.

Applications industrielles de la beauxite. — La beauxite est actuellement utilisée pour la préparation de l'alumine, du sulfate d'alumine et des aluns, et enfin pour la fabrication des produits réfractaires.

1° *Alumine.* — Pour extraire l'alumine contenue dans la beauxite, il faut d'abord transformer cette alumine en aluminat de soude, dissoudre ensuite ce sel dans l'eau, et en précipiter l'alumine par un courant d'acide carbonique.

On a fait connaître un très grand nombre de procédés pour faire de l'aluminat de soude.

I. — Morin a conseillé de dissoudre la beauxite pulvérisée au moyen d'une solution de soude caustique, en chauffant le tout à une température convenable.

Mais ce même chimiste est arrivé à de meilleurs résultats en remplaçant la solution de soude caustique par du carbonate de soude. Nous avons exposé avec détails, page 14, toutes les parties de cette remarquable industrie, il n'y a donc pas lieu d'y revenir ici.

II. — On a essayé de remplacer le carbonate de soude par le sulfate, et on a constaté que le mélange d'alumine et de sulfate de soude peut être exposé à la chaleur rouge sans qu'il y ait réaction, mais qu'en présence de la vapeur d'eau il y a formation d'aluminat de soude.

L'expérience a montré également que ce sel se forme beaucoup plus facilement lorsque, avant la calcination, on ajoute au mélange de sulfate de soude et d'alumine une certaine quantité de charbon. Mais alors la solution d'aluminat de soude obtenue par le lessivage de la masse calcinée est souillée par une combinaison de sulfure de sodium avec le sulfure de fer que l'on connaît déjà depuis longtemps et qu'il est très difficile d'éliminer.

III. — On sait que le premier procédé employé pour préparer l'acide nitrique consistait à chauffer le salpêtre avec de l'argile humide ; en s'appuyant sur cette réaction on a songé à faire de l'aluminat en chauffant de la beauxite avec du nitrate de soude ; les vapeurs nitreuses qui se forment pendant la réaction pourraient être utilisées dans la préparation de l'acide sulfurique.

IV. — Mentionnons enfin, pour terminer, les essais qui ont été tentés pour attaquer la beauxite par le sel marin. Ces deux corps ne réagissent pas l'un sur l'autre, même au rouge, à moins qu'on ne fasse agir la vapeur d'eau sur le mélange. Déjà, en 1847, cette réaction a été appliquée à la préparation de la soude. Après la découverte de la beauxite, MM. Lechatellier et Jacquemart ont essayé de préparer à Nanterre d'abord, à Salindres ensuite, de l'aluminat de soude en faisant réagir, à une température élevée, dans un four à réverbère, de la beauxite, du sel marin et de la vapeur d'eau.

La température très élevée à laquelle il convient de faire cette réaction paraît être le principal obstacle à l'emploi de ce procédé.

En résumé l'attaque de la beauxite par le carbonate de soude, est la seule méthode employée aujourd'hui pour préparer l'aluminat de soude.

2° *Sulfate d'alumine.* — La Société Augé et C^{ie}, qui exploite les gisements

de Villeveyrac, a fondé, en 1874, une usine à Sorgues près d'Avignon pour la préparation du sulfate d'alumine au moyen de la beauxite.

Voici les détails du procédé suivi à l'origine de cette fabrication (1) :

I. — On mélange environ 40 parties de beauxite pulvérisée avec 50 parties d'acide sulfurique à 50 degrés Baumé et 10 parties d'eau pure. On chauffe doucement le mélange, soit au four à réverbère pavé en grès, soit dans des chaudières en tôle plombée, jusqu'à ce que l'acide sulfurique soit bien saturé. On décante le sulfate d'aluminate boueux ainsi formé, et on le coule dans des moules, ou bien on divise les blocs très solides provenant du refroidissement de la matière, en morceaux parallélépipédiques, qui sont livrés au commerce, ou servent à la fabrication ultérieure des dérivés de l'alumine.

Ce produit, appelé le *sulfate d'alumine brut*, contient 80 pour 100 de sulfate d'alumine neutre et 20 pour 100 de silice gélatineuse ou de sels de fer. Il a pu être employé tel quel dans la fabrication des papiers ordinaires, car la silice s'incorpore facilement à la pâte du papier.

Pour pouvoir servir à la préparation de l'alun, ce produit doit être traité par l'eau, qui laisse la silice à l'état insoluble et qui dissout le sulfate d'alumine. Mais cette dissolution contient la majeure partie du fer contenu dans la beauxite, et on sait que ce métal est nuisible à la plupart des applications du sulfate d'alumine et de l'alun.

II. — Pour éviter cet inconvénient, MM. Augé et C^{ie} ont modifié la fabrication primitive du sulfate d'alumine de la manière suivante (2) :

Le sulfate d'alumine brut ayant été traité par l'eau pour précipiter la silice, on introduit dans la dissolution des lames de zinc en quantité convenable. Ce métal sature d'abord la petite quantité d'acide libre contenu dans la liqueur, puis il précipite le fer en poudre noire. Comme ce précipité se dépose avec la silice, l'épuration ne nécessite qu'un seul lavage. Le dépôt total ayant été séparé par décantation, il suffit de concentrer la dissolution pour obtenir le sulfate d'alumine à l'état solide.

Le traitement par le zinc est insuffisant pour précipiter tout le fer contenu dans la liqueur, mais il ramène le reste du fer à l'état de protoxyde; et, sous cette dernière forme, ce métal est sans inconvénient pour les applications du sulfate d'alumine.

III. — Enfin, en dernier lieu, MM. Augé et C^{ie} sont parvenus à séparer tout le fer contenu dans leurs dissolutions de la manière suivante :

Si dans une dissolution de sulfate d'alumine contenant du sulfate de fer ramené par une méthode quelconque au minimum d'oxydation, on sature avec précaution à l'aide d'une base telle que potasse, soude, magnésie ou alumine, ou d'un sel tel que carbonate de potasse, de soude ou de magnésie, aluminate de potasse ou de soude, on obtient à chaud ou à froid, au bout d'un temps plus ou moins long, la précipitation de l'alumine sous forme de sulfates basiques mélangés d'un peu d'alumine. Ce précipité contient une bonne partie de l'acide sulfurique, il est facile à laver. De plus, il est débarrassé de tous les sels

(1) Brevet Laur, 1874.

(2) Brevet Laur, 1^{er} décembre 1876.

étrangers, car ceux-ci sont restés en dissolution, et, par décantation et lavage, on parvient à les éliminer complètement.

En ajoutant à ces sulfates basiques une quantité convenable d'acide sulfurique, on prépare ensuite des sulfates contenant les différentes teneurs en alumine réclamées par l'industrie. Ils peuvent en outre servir à la préparation des autres sels d'alumine, que l'on obtient ainsi à l'état d'une très grande pureté.

AU MOYEN DES SCORIES DES HAUTS FOURNEAUX

Lorsque les scories des hauts fourneaux renferment plus de 25 pour 100 d'alumine, on peut les traiter avec quelque avantage pour en extraire cette base, et la transformer en sulfate d'alumine ou en alun.

Pour arriver à ce résultat, on dissout les scories, réduites en petits morceaux, au moyen de l'acide chlorhydrique; il se dégage simultanément de l'acide sulfhydrique dû à la décomposition du sulfure de calcium des scories; ce gaz ramène les sels de fer au minimum, et cela est d'une grande importance, car lorsqu'on ajoute ensuite à cette dissolution du carbonate de chaux, le fer reste en dissolution, tandis que la silice et l'alumine se précipitent.

Le liquide décanté et évaporé fournit du chlorure de calcium; le dépôt, lavé avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, est ensuite desséché pour rendre la silice insoluble; en le reprenant par l'acide sulfurique, on a du sulfate d'alumine exempt de fer, et de la silice qui peut être utilisée pour faire du silicate de soude. D'après Lürmann (1), si la scorie renferme :

Alumine.....	25	pour 100.
Chaux.....	42	—
Silice.....	31	—

il faut, pour en dissoudre 100 kilogrammes, 333 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 34 pour 100, et 58^{kg},5 d'acide sulfurique à 50 degrés Baumé, pour transformer l'alumine en sulfate. On obtient finalement :

Chlorure de calcium.....	91	kilogrammes.
Sulfate d'alumine.....	180	—
Silice.....	31	—

AVEC LES PHOSPHATES D'ALUMINE NATURELS

Ces minerais qui nous viennent des Indes occidentales renferment de l'acide phosphorique, de l'alumine et un peu de fer.

Pour transformer en alun l'alumine qu'ils contiennent, le traitement le plus simple consiste à les attaquer directement par les acides chlorhydrique ou sul-

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCIV, p. 351.

furique, à ajouter ensuite du sulfate de potasse ou d'ammoniaque à la solution, et enfin à faire cristalliser (1).

M. Spence, dont nous avons déjà parlé ci-dessus, se sert de ces minerais pour faire de l'alun d'ammoniaque en les traitant de la manière suivante :

Le minerai, réduit en petits fragments, est mélangé avec du charbon, puis porté au rouge dans une espèce de four à chaux ; le résidu de cette calcination est ensuite attaqué par l'acide sulfurique de densité 1,6 dans des bassines en plomb où arrive un courant de vapeur d'eau. Lorsque la dissolution est complète, on l'étend d'eau jusqu'à lui donner la densité 1,45 et on la fait arriver dans des vases de plomb entièrement clos. On fait ensuite barbotter dans cette liqueur un courant de gaz ammoniac provenant de la distillation des eaux ammoniacales du gaz d'éclairage ; on la décante enfin dans les vases où doit se faire le dépôt des cristaux d'alun.

Les eaux mères renferment de l'acide phosphorique, des sulfates d'alumine et de fer en petites quantités, et enfin du sulfate et du phosphate d'ammoniaque.

On en retire encore une certaine quantité de matières que l'agriculture utilise.

AVEC LES FELDSPATHS NATURELS

On a essayé d'utiliser l'alumine et la potasse contenues dans les feldspaths, pour faire de l'alun.

Quoique l'emploi de ces matériaux ne présente aujourd'hui que fort peu d'intérêt, nous dirons quelques mots des moyens à employer pour attaquer les feldspaths.

I. — Les composés de cette nature qui résistent à l'action directe de l'acide sulfurique peuvent être décomposés par le carbonate de potasse. Mohr conseille de mélanger 130 parties de feldspath avec 70 ou 80 parties de carbonate de potasse et assez d'eau pour en faire une pâte plastique. On divise ensuite cette masse en morceaux ressemblant à des briques, et on les calcine modérément. Après avoir pulvérisé le produit ainsi obtenu, on l'humecte avec de l'eau et on lui ajoute 196 parties d'acide sulfurique concentré. La silice se précipite et l'alun reste en dissolution.

II. — Turner a proposé de fondre le feldspath avec du sulfate de potasse et d'incorporer à la masse en fusion, du carbonate de potasse. Si on traite par l'eau la masse vitreuse ainsi obtenue, on lui enlève du silicate de potasse soluble, et, en traitant par l'acide sulfurique bouillant le silicate double d'alumine et de potasse qui reste, on précipite la silice et on forme de l'alun.

III. — On peut encore attaquer par l'acide sulfurique un mélange de 2 parties de feldspath et de 3 parties de spath fluor. Il suffit de maintenir le mélange au rouge jusqu'à ce que les vapeurs d'acide fluorhydrique aient cessé de se dégager. En traitant ensuite la masse par l'eau, on obtient une dissolution d'alun.

(1) Neurland, *Ber. der deutsch. Gesell.*, 1872, p. 124. — Townsend, *ibid.*, 1872, p. 39.

SÉLÉNITES D'ALUMINE

On connaît aujourd'hui quatre sélénites d'alumine hydratés.

Le premier $4 \text{Al}^2\text{O}^3, 9 \text{SeO}^2, 3 \text{HO}$ s'obtient en ajoutant du sélénite de soude à une dissolution de sulfate d'alumine maintenue en excès; c'est un précipité amorphe, volumineux, qui, sous l'action de la chaleur, se décompose intégralement, et laisse comme résidu une poudre volumineuse d'alumine.

Les trois autres sélénites s'obtiennent en traitant par l'acide sélénieux celui qui vient d'être décrit (Nilson).

Ajoute-t-on à ce premier sel 16 pour 100 d'acide sélénieux, on obtient un nouveau sélénite cristallin, peu soluble dans l'eau, qui a pour formule :



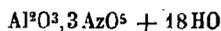
Lui ajoute-t-on 80 pour 100 d'acide sélénieux, on obtient un nouveau sel soluble à chaud dans la liqueur, mais qui s'en sépare si on y ajoute de l'eau. Il a pour formule :



Enfin si, pour une partie du premier sélénite, on ajoute 200 parties environ d'acide sélénieux, on obtient un quatrième composé, insoluble dans l'eau, répondant à la formule :



NITRATE D'ALUMINE



On obtient ce sel en dissolvant l'alumine hydratée dans l'acide azotique concentré; si on évapore la dissolution en ayant soin de la maintenir fortement acide, elle laisse déposer, par refroidissement, de volumineux cristaux, contenant 15 équivalents d'eau d'hydratation.

Ce sel est déliquescent, ce qui rend difficile la détermination de sa forme cristalline; cependant on peut y constater la présence de tables appartenant au système rhombique, présentant des angles de 106 et 74 degrés (1).

Les cristaux d'azotate d'alumine fondent à 72°,8 et donnent un liquide incolore, qui, en se solidifiant par refroidissement, prend une texture cristalline.— Ils sont solubles dans l'eau, l'acide nitrique et l'alcool; en évaporant ces

(1) Salm-Hortsmar. *Jahresb.*, 1850, p. 301.

dissolutions, on obtient, par ce moyen, une masse gommeuse, mais on ne peut régénérer les cristaux primitifs.

Ce sel se décompose facilement sous l'action de la chaleur.

Maintenu pendant trente-six heures à 100 degrés, il perd la moitié de son poids, et laisse comme résidu un sel soluble qui a pour formule :



Porté à 140 degrés, ce résidu devient de l'alumine hydratée ($\text{Al}^2\text{O}^3, 6\text{HO}$) exempte d'acide nitrique (Deville) (1).

Cette propriété permet de séparer l'alumine de la chaux et de la magnésie dont les nitrates résistent mieux que le nitrate d'alumine à l'action de la chaleur.

Composition.	Trouvé (Ordway).	Calculé.
Alumine.....	13,70	13,72
Acide nitrique.....	42,21	42,14
Eau.....	»	43,14
		<hr/> 100,00

PHOSPHATES D'ALUMINE

PHOSPHATES ANHYDRES

Métaphosphate ($\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{PhO}^5$). — Pour obtenir ce composé (2), Maddrell dissolvait de l'alumine dans de l'acide phosphorique trihydraté, évaporait la dissolution et portait le résidu à 316 degrés. Il se précipitait alors une poudre blanche, insoluble dans l'eau et dans les acides, dont la composition répondait à la formule ci-dessus.

MM. P. Hautefeuille et J. Margottet (3) ont obtenu le métaphosphate d'alumine à l'état cristallisé, en chauffant de l'alumine amorphe, ou du phosphate d'alumine obtenu par précipitation, dans un bain d'acide métaphosphorique maintenu à sa température de fusion.

En traitant la masse par l'eau bouillante, après son complet refroidissement, on obtient le métaphosphate d'alumine sous forme de gros cristaux cubiques, présentant les modifications qui conduisent à l'octaèdre, au dodécaèdre rhomboïdal, ou au trioctaèdre ; ils n'ont pas d'action sur la lumière polarisée.

Le métaphosphate d'alumine ne s'obtient ainsi en beaux cristaux qu'autant que l'acide métaphosphorique se trouve en très grand excès par rapport à l'alu-

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXVIII, p. 9.

(2) *Jahresb.*, 1847, p. 148.

(3) *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 512.

mine ou au phosphate d'alumine que l'on soumet à l'attaque. Dans le cas où le bain serait pâteux, on n'obtiendrait que des cristaux mal formés, ressemblant à des polyèdres sphériques; mais alors, en ajoutant au bain une petite quantité de phosphate tribasique d'argent, on lui fait acquérir de la fluidité, et les cristaux ainsi obtenus possèdent tous les caractères énumérés ci-dessus; ils ne contiennent d'ailleurs que des quantités d'argent absolument insignifiantes.

Les métaphosphates de sesquioxyde de fer, de sesquioxyde de chrome et d'urane se préparent comme le métaphosphate d'alumine; mais on les obtient sous forme de cristaux orthorhombiques dépolarisant énergiquement la lumière polarisée.

Si l'on se bornait à étudier isolément ces quatre types de cristaux, on serait conduit à douter de leur isomorphisme. Mais en préparant le métaphosphate d'alumine en présence de quantités variables de phosphates de sesquioxyde de chrome, de fer et d'urane, on peut constater que l'alumine et les autres sesquioxydes se remplacent en toutes proportions.

Les cristaux des phosphates doubles ainsi obtenus ont pour forme dominante un prisme portant des facettes hémihédriques conduisant à un tétraèdre. Si l'alumine est en très grand excès vis-à-vis des autres sesquioxydes, les cristaux agissent sur la lumière polarisée, bien que la forme dominante de ces cristaux soit le tétraèdre. Mais si les phosphates doubles ne renferment que de faibles quantités d'alumine, les facettes hémihédriques disparaissent et les cristaux présentent les macles souvent observées sur les substances dont la forme cristalline est un prisme orthorhombique voisin de 90 degrés.

La présence des phosphates de sesquioxyde de chrome, d'urane et de fer, même en très petite quantité, modifie donc les propriétés optiques du métaphosphate d'alumine, quoique les cristaux du phosphate double conservent la régularité apparente du système cubique.

On est donc en présence d'un cas d'isomorphisme analogue à celui que présente la leucite naturelle purement alumineuse et la leucite artificielle contenant du fer. L'une et l'autre ont des formes identiques, sinon très voisines; la première est sans action sensible sur la lumière polarisée, tandis que la seconde est fortement biréfringente. Le même fait s'observe dans les métaphosphates d'alumine, de fer, de chrome et d'urane, car le prisme orthorhombique des métaphosphates colorés diffère peu du cube, et les cristaux de métaphosphate d'alumine rappellent ceux des substances pseudo-cubiques.

Action du phosphate tribasique d'argent sur le métaphosphate d'alumine. Autres phosphates. — Dans un travail en cours de publication, MM. Hautefeuille et Margottet ont montré qu'en traitant le métaphosphate d'alumine par l'acide métaphosphorique fondu additionné d'une quantité croissante de phosphate tribasique d'argent, on peut obtenir en très beaux cristaux, non seulement le pyrophosphate $\text{Al}^2\text{O}^3, 2 \text{PhO}^5$, mais encore le phosphate $2 \text{Al}^2\text{O}^3, 3 \text{PhO}^5$.

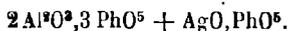
Ainsi, on a vu ci-dessus que le métaphosphate d'alumine $\text{Al}^2\text{O}^3, 3 \text{PhO}^5$ cristallise dans l'acide métaphosphorique fondu additionné d'une petite quantité de phosphate tribasique d'argent, et que les cristaux pseudo-cubiques ainsi obtenus sont exempts d'argent.

Mais, si le phosphate tribasique d'argent se trouve en proportion un peu notable dans le bain en fusion, on obtient, avec le métaphosphate d'alumine, des cristaux biréfringents ayant une action très vive sur la lumière polarisée. Ces derniers se forment, à l'exclusion de ceux de métaphosphate, lorsqu'on ajoute deux parties d'alumine dans un bain formé de 4,6 parties d'acide métaphosphorique et de 8 parties de phosphate tribasique d'argent. On arrive encore au même résultat en traitant directement les cristaux de métaphosphate d'alumine par trois fois environ leur poids de phosphate tribasique d'argent; ce dernier composé s'enrichit en acide phosphorique aux dépens du sel d'alumine, et l'on se trouve dans les mêmes conditions que précédemment.

Les cristaux ainsi obtenus sont incolores, d'une transparence parfaite, et dérivent d'un prisme orthorhombique; leur composition répond à la formule :

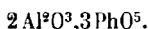


ou



Ce phosphate double est une des plus belles matières qu'on puisse obtenir par la voie sèche. Sa cristallisation rapide est la conséquence de son peu de stabilité dans le mélange fondu.

En effet, un léger excès d'acide métaphosphorique donne naissance à des cristaux clinorhombiques de pyrophosphate d'alumine, $\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{PhO}^5$, exempts d'argent; tandis qu'un excès de phosphate tribasique d'argent transforme les cristaux primitifs, ou ceux de pyrophosphate, en octaèdres aigus, qui semblent dériver d'un prisme clinorhombique, et qui répondent à la formule :



La réaction du phosphate d'argent sur ces différents cristaux permettra également d'obtenir le phosphate neutre $\text{Al}^2\text{O}^3, \text{PhO}^5$.

PHOSPHATES HYDRATÉS

I. — ORTHOPHOSPHATES

1° *Phosphate neutre* ($\text{Al}^2\text{O}^3, \text{PhO}^5, 9\text{HO}$). — Ce composé s'obtient à l'état hydraté en précipitant complètement une dissolution d'alun par du phosphate de soude. Sa teneur en eau varie suivant les auteurs qui l'ont déterminée.

Desséché à l'air, il contiendrait, d'après Rammelsberg, 9 équivalents d'eau, tandis que desséché sur l'acide sulfurique il n'en contiendrait que de 6 à 8. Millot n'a trouvé que 2 équivalents d'eau.

D'après Ludwig, le précipité ainsi formé ne serait pas le sel neutre, et, pour 8 équivalents d'alumine, il en renfermerait 9 d'acide phosphorique.

Le phosphate d'alumine ainsi précipité, est gélatineux; desséché, il se transforme en une poudre blanche; il est infusible au rouge.

Il se dissout dans les solutions alcalines, mais il en est précipité par le chlorhydrate d'ammoniaque, et les chlorures de calcium et de baryum; dans ces deux derniers cas, le précipité est composé de phosphate de chaux ou de baryte; les silicates alcalins produisent dans ces mêmes solutions un précipité de silicate d'alumine.

Le phosphate d'alumine n'est pas intégralement décomposé, soit par les carbonates alcalins maintenus en fusion, soit par l'ammoniaque portée à l'ébullition. Fondu avec du fer en présence de la silice, il est décomposé et fournit du phosphure de fer.

Il est soluble dans les acides minéraux, à moins qu'il n'ait été porté au rouge, mais il est insoluble dans l'acide acétique; de là la possibilité de séparer le phosphate d'alumine des phosphates de chaux, de magnésie et de leurs analogues. En effet, si à une dissolution de ces différents phosphates dans l'acide azotique ou dans l'acide chlorhydrique étendu, on ajoute de l'acétate d'ammoniaque, le phosphate d'alumine se précipite seul. Les phosphates de fer et d'urane se comportent dans cette circonstance comme le phosphate d'alumine.

La solution de phosphate d'alumine dans l'acide azotique est intégralement décomposée, lorsque, après y avoir ajouté de l'acide tartrique, on la sature par l'ammoniaque; tout l'acide phosphorique est précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien; ce sel n'entraîne avec lui que des traces d'alumine, de sorte que cette réaction constitue un mode très précis de séparation de l'acide phosphorique et de l'alumine.

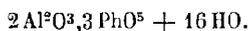
L'ammoniaque seule précipite la dissolution de phosphate d'alumine dans les acides. D'après Rammelsberg (1), le précipité ainsi formé a pour formule :



Mais Millot (2) affirme que c'est le sel neutre qui se précipite dans cette circonstance.

2^o *Phosphates acides*. — Millot (3) a fait connaître deux phosphates de ce genre.

Le premier :



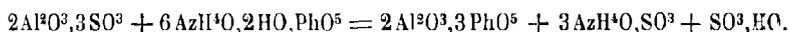
s'obtient en faisant bouillir un mélange de sulfate d'alumine et de phosphate d'ammoniaque ordinaire en dissolution, en ayant soin d'ajouter à ce mélange

(1) *Pogg. Ann.*, t. LXIV, p. 407.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 242.

(3) *Ibid.*, t. XXIII, p. 244.

une certaine quantité d'acide sulfurique, lequel s'oppose à la précipitation de l'alumine en excès. C'est un précipité qu'il faut filtrer et laver à chaud ; si on la laissait refroidir dans la liqueur où il a pris naissance, il disparaîtrait de nouveau par suite d'une réaction inverse :



Il devient insoluble dans les acides après avoir été calciné au rouge.

Le second a pour formule :



On l'obtient en traitant à froid, ou à 100 degrés, le phosphate précédent par l'acide phosphorique, employés à équivalents égaux ; on lave le résidu insoluble et on le sèche à 100 degrés. Après calcination, ce nouveau phosphate est insoluble dans les acides, mais soluble dans les alcalis.

3^e Phosphate basique ($3\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{PhO}^5 + 8\text{HO}$). — Millot a obtenu ce composé en précipitant par l'ammoniaque la solution d'un des phosphates précédents dans un acide ; un excès d'ammoniaque redissout le précipité. Calciné, ce sel est soluble dans les acides.

Pyrophosphate ($2\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{PhO}^5 + 10\text{HO}$). — Le sel s'obtient sous forme de précipité blanc amorphe, en ajoutant du pyrophosphate de soude à une dissolution de chlorure d'aluminium, jusqu'à neutralisation de la liqueur. Il est soluble dans les acides minéraux, dans la dissolution de pyrophosphate de soude, mais non dans l'acide acétique ; il se dissout également dans les dissolutions alcalines et dans l'ammoniaque ; toutefois, en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, il est insoluble dans ce dernier réactif (1) (Schwarzenberg).

CARBONATE D'ALUMINE

Si on ajoute goutte à goutte une solution d'alun préalablement refroidie dans une solution froide de carbonate de soude, en agitant constamment, jusqu'à ce que la réaction devienne faiblement alcaline, on obtient un précipité, qui, après avoir été lavé avec de l'eau froide, chargée d'acide carbonique, contient, lorsqu'il est encore humide, 1 équivalent d'alumine pour 1 équivalent d'acide carbonique.

Si l'alun se trouvait en excès dans le liquide, comme cela arriverait si l'on versait la solution de carbonate de soude dans celle d'alun, le précipité ne contiendrait qu'une faible proportion d'acide carbonique par rapport à l'alumine.

On arriverait au même résultat en versant rapidement la dissolution d'alun dans celle de carbonate de soude.

Dans toutes les circonstances où l'on ne prend pas les précautions indiquées

(1) *Jahresb.*, 1847-1848, p. 348.

ci-dessus pour faire la précipitation, le précipité contient des proportions d'acide carbonique variant dans des limites très étendus.

BORATES D'ALUMINE

Anhydre ($\text{BoO}^3, 3\text{Al}^2\text{O}^3$). — Ce composé a été obtenu à l'état cristallisé, par Ebelmen, de deux façons différentes :

1° Dans le but de préparer un aluminate de cadmium analogue au spinelle zincifère (1), ce savant chauffait, à la température des mouffes à cuire les boutons, un mélange composé de :

Alumine.....	7,5
Oxyde de cadmium.....	15,0
Acide borique fondu.....	12,5

Après trois jours de chauffe, la matière a été retirée du feu ; la capsule de platine qui la contenait était recouverte de cristaux transparents, assez durs pour rayer le quartz ; leur forme était celle des prismes rectangulaires atteignant de 6 à 10 millimètres de longueur, mais mal terminés. Leur densité était égale à 3,00.

Ces cristaux ne renfermaient que de l'alumine et de l'acide borique. Tout l'oxyde de cadmium s'était volatilisé avec la majeure partie de l'acide borique.

2° Pour obtenir l'alumine à l'état de corindon, Ebelmen (2) chauffait, comme on l'a déjà dit, un mélange d'alumine et de borax à la température des fours à porcelaine. Dans ces conditions, l'alumine ne serait pas attaquée par l'acide borique seul.

La proportion de borax la plus convenable était de 3 à 4 pour 1 d'alumine.

Après complète volatilisation du borax, Ebelmen obtenait deux sortes de cristaux : les uns, d'alumine pure, en rhomboèdres basés ; les autres, en longues aiguilles bleuâtres, se trouvent seulement sur les bords et même quelquefois sur les parois extérieures de la capsule qui a servi à chauffer le mélange. Ils paraissent s'être formés comme les sels qui grimpent le long des capsules dans les évaporations aqueuses.

Ces derniers cristaux sont plus abondants que ceux de corindon et paraissent se former avant ceux-ci, quand la température n'est point encore arrivée à sa limite la plus élevée.

Ils ont la même dureté que ceux décrits ci-dessus ; leur densité est comprise entre 2,96 et 3,00.

Composition. — Ebelmen a séparé l'acide borique de l'alumine par des

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXIII, p. 40.

(2) *Ibid.* (3), t. XXXIII, p. 65.

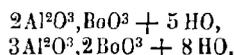
traitements réitérés au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique :

	Trouvé.		Calculé.
	I	II	
Alumine.....	82,6	82,2	81,6
Acide borique.....	»	»	18,4
			100,0

MM. Troost et Hautefeuille (1) ont obtenu le borate anhydre d'alumine, en chauffant de l'alumine dans du chlorure de bore en vapeur.

Enfin MM. Fremy et Feil l'ont également préparé en chauffant du fluorure d'aluminium avec de l'acide borique (2).

Hydratés. — Si l'on précipite une dissolution froide d'alun par le borate de soude, on obtient, d'après H. Rose (3), des sels doubles contenant de la soude, mais dont on peut extraire, par le lavage à l'eau, les deux composés qui ont pour formule :

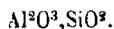


Toutefois, par un lavage très prolongé, ces deux sels sont complètement décomposés, et laissent pour résidu de l'alumine pure.

SILICATES D'ALUMINE

SILICATES ANHYDRES

Ces composés se rencontrent dans la nature à l'état cristallisé ; ils ont pour formule :



Ils sont inattaquables par les acides et infusibles au chalumeau. On y distingue : le *disthène*, l'*andalousite*, la *silimannite*.

Le disthène se rencontre en prismes doublement obliques ou en masses cristallines translucides, d'un bleu clair, blanches, grises ou jaunes. Les angles qu'on y a mesurés sont :

$$\begin{aligned} pm &= 100^\circ, 50' \\ pt &= 93^\circ, 15' \\ mt &= 106^\circ, 15' \end{aligned}$$

$$\text{Densité} \dots \dots \dots 3,58 \quad 3,68$$

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 1819.

(2) *Ibid.*, t. LXXXV, p. 1029.

(3) *Pogg. Ann.*, t. XCI, p. 452.

Les cristaux de disthène sont presque toujours associés avec ceux de staurotide dans le granit, le gneiss, le micaschiste, la dolomie et le calcaire saccharoïde.

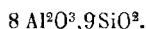
L'andalousite se rencontre en prismes rhomboïdaux droits de $90^{\circ}44'$; ils sont opaques, gris ou rosés; ils se trouvent dans des schistes cristallisés; leur densité est de 3,2 environ.

L'andalousite se transforme progressivement en une substance kaolinique tendre, souvent pénétrée de nombreuses lames de mica ou de disthène.

La silimanite cristallise sous forme d'un prisme rhomboïdal droit de 111° degrés. — Elle paraît répondre à la formule donnée ci-dessus; néanmoins M. Damour a trouvé :

Silice.....	29,58
Alumine.....	60,42

ce qui correspondrait plutôt à la formule :



Ce minéral se trouve en longs prismes minces, souvent cannelés, aplatis et contournés.

Densité.....	3,23	3,24
--------------	------	------

Indépendamment des silicates simples d'alumine, on rencontre encore à l'état naturel des combinaisons de ces silicates avec des fluorures ou des protoxydes. Tels sont la *topaze*, la *staurotite* et les *feldspaths*.

Nous nous attacherons spécialement à l'étude des derniers de ces composés, à cause de leur rôle dans la formation des argiles.

Feldspaths. — On donne le nom de feldspaths à des minéraux dans lesquels l'alumine est combinée avec la silice et avec l'une des cinq bases protoxydes suivantes : potasse, soude, lithine, chaux et magnésie.

Ils présentent en outre ce caractère constant que le rapport de l'oxygène de l'alumine à l'oxygène de la base protoxyde est invariablement celui de 3 : 1.

La silice, par ses variations, constitue les différentes espèces chimiques du groupe.

On distingue habituellement six espèces de silicates, qui sont :

L'anorthite.....	$\text{CaO}, \text{Al}^2\text{O}^3, 2 \text{SiO}^2$	RO {	CaO NaO
Le labradorite....	$\text{CaO}, \text{Al}^2\text{O}^3, 3 \text{SiO}^2$		
L'andésine.....	$\text{RO}, \text{Al}^2\text{O}^3, 5 \text{SiO}^2$		
L'oligoclase.....	$\text{NaO}, \text{Al}^2\text{O}^3, 5 \text{SiO}^2$		
L'albite.....	$\text{NaO}, \text{Al}^2\text{O}^3, 6 \text{SiO}^2$		
L'orthose.....	$\text{KO}, \text{Al}^2\text{O}^3, 6 \text{SiO}^2$		

Les cinq premières de ces espèces appartiennent au système anorthique, et la sixième, l'orthose, au système clinorhombique, quoiqu'elle ait même composition que l'albite.

Ces deux espèces de formes cristallines sont très voisines, quoique appartenant à des systèmes différents; toutes présentent deux clivages faciles, rectangulaires ou voisins de 90 degrés.

Si l'on compare les quantités d'oxygène contenues dans la silice, l'alumine et la base protoxyde, on arrive à constituer le tableau suivant :

	Rapports d'oxygène.		
	Base.	Alumine.	Silice.
Anorthite.....	1	2	4
Labradorite.....	1	2	6
Andésine.....	1	2	8
Oligoclase.....	1	2	10
Albite.....	1	2	12

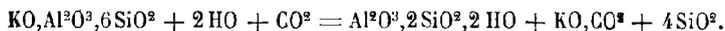
La densité de ces différentes espèces est comprise entre 2,4 et 2,85.

Les feldspaths forment une partie importante d'un grand nombre de roches telles que granits, syénites, gneiss, porphyres, phonolythes, trachytes, etc. — Sous l'action de l'eau et de l'acide carbonique, ils perdent de l'alcali et donnent naissance à des silicates hydratés d'alumine.

SILICATES HYDRATÉS D'ALUMINE

I. *Kaolins*. — Le silicate d'alumine qui a pour formule $Al^2O^3, 2SiO^2 + 2HO$ peut être retiré d'un certain nombre d'argiles. A l'état de pureté il est connu sous le nom de *kaolin*. Il provient de la décomposition des feldspaths et des matières feldspathiques, telles que les granits et les porphyres.

Ainsi le feldspath orthose, sous l'action de l'eau et de l'acide carbonique, se décompose en carbonate de potasse, en silice et en kaolin :



Il n'est pas rare de trouver du kaolin, surtout lorsqu'il est déposé là où il a pris naissance, mélangé avec du quartz et du mica ayant appartenu comme lui à une roche feldspathique.

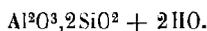
De tous les feldspaths l'orthose est celui qui se décompose le plus facilement sous l'influence de l'eau et de l'acide carbonique de l'air. Les cristaux qui éprouvent cette transformation perdent d'abord leur éclat, leur transparence, leur couleur et leur dureté, et ils se transforment en une masse terreuse souvent mélangée de parties dures inaltérées.

Certaines variétés d'amphigène, comme celles de la Rocca Monfina, exposées aux actions atmosphériques, se transforment plus ou moins complètement, sans changer de forme, en une masse kaolinique friable.

Enfin le béryl est susceptible d'éprouver une transformation analogue. M. Damour a trouvé pour la composition d'un kaolin séparé par lévigation d'un échantillon de béryl de la Vilate, près Chanteloube (Haute-Vienne) (1) :

Silice.....	45,61
Alumine.....	38,86
Sesquioxyde de fer.....	0,94
Glucine.....	1,10
Eau.....	14,04
	<hr/>
	100,55

ce qui répond assez bien à la formule :



Müller a trouvé dans un échantillon de Tirschenreuth, en Bavière, moins altéré que le précédent :

Silice.....	58,8
Alumine.....	24,7
Sesquioxyde de fer.....	2,6
Glucine.....	10,2
Eau.....	2,5
	<hr/>
	98,8

Sous l'action de l'eau, le kaolin acquiert une certaine plasticité; les acides azotique et chlorhydrique sont sans action sur lui, mais l'acide sulfurique à chaud dissout l'alumine qu'il contient et met la silice en liberté.

Le kaolin est infusible, à moins qu'il ne soit mélangé avec du feldspath ou bien encore avec du carbonate, du sulfate ou du phosphate de chaux. Alors, sous l'action d'une température élevée, on obtient, suivant la proportion de fondant, ou une matière blanche opaque, ou une matière transparente dans les minces fragments, ou enfin un verre fondu.

De là l'emploi du kaolin dans la fabrication de la porcelaine.

Sous l'action de la chaleur, le kaolin durcit fortement; en même temps sa densité augmente, mais jusqu'au rouge seulement; à des températures plus élevées, elle diminue.

C'est ce qui résulte des nombres suivants, obtenus par Laurent, pour la den-

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), LXVI, p. 96.

sité du kaolin pulvérisé, après l'avoir porté à des températures graduellement croissantes :

	Densité.
A 100 degrés.....	2,47
A 150 —	2,53
A 300 —	2,60
Au rouge sombre.....	2,70
Au bon rouge.....	2,64
Au blanc naissant.....	2,50
Au blanc.....	2,48

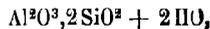
Si l'on chauffe jusqu'à fusion du kaolin avec dix fois son poids d'hydrate de potasse, on obtient une masse fluide, dont l'eau enlève, après refroidissement, du silicate et de l'aluminate de potasse.

On obtient un résultat analogue en calcinant jusqu'au rouge blanc le kaolin avec cinq fois son poids de carbonate de soude.

La densité du kaolin est de 2,21 à 2,26.

Les kaolins naturels sont presque tous d'un beau blanc; quelques-uns tirent sur le jaune ou le rouge chair; plusieurs de ces derniers acquièrent par le feu une teinte grise qui ne permet pas de les employer dans la fabrication de la belle porcelaine.

Le kaolin, qui a pour formule :



a pour composition centésimale :

Alumine.....	29,78
Silice.....	46,32
Eau.....	13,90
	100,00

Voici la composition de quelques kaolins, préalablement séparés par le lavage, des matières étrangères, tels que grains de feldspath, de quartz et de mica, avec lesquels ils étaient mélangés dans les roches kaoliniques :

	1	2	3	4	5	6	7	8
Silice.....	66,26	54,17	46,53	46,46	46,68	43,32	50,5	55,3
Alumine... ..	16,98	29,93	39,47	46,37	36,92	41,68	33,7	30,3
Sesquioxyde de fer.	0,31	1,22	»	1,22	»	»	1,8	2,0
Potasse.....	14,42	4,67	»	»	»	»	1,9	1,1
Soude.....	0,20	0,41	»	»	0,58	»	»	2,7
Chaux.....	0,43	0,59	»	»	»	»	»	»
Magnésie.....	0,11	0,46	»	»	0,52	1,59	0,8	0,4
Eau.....	1,29	8,51	13,97	13,61	13,13	13,70	11,2	8,2
Carbonate de chaux.	»	»	0,31	1,47	»	»	»	»

1. Orthose décomposé du porphyre de l'Auesberg, près Stolberg au Harz, analysé par Rammeisberg.

2. Orthose décomposé du granit de Karlsbad, analysé par Crasso.
3. Kaolin d'Aue, près Schneeberg.
4. Kaolin de Sedlitz, près Meissen, en Saxe.
5. Kaolin de Saint-Yrieix (Haute-Vienne). Ces trois échantillons ont été analysés par Forchhammer.
6. Kaolin de Saint-Stephens, analysé par Boase.
7. Kaolin de Tong-Kang (Chine).
8. Kaolin de Sy-Kang (Chine), analysé par Ebelmen et Salvétat.

Lorsque le kaolin a été transporté par les eaux loin de l'endroit où il a été mis en liberté, il renferme beaucoup de substances étrangères, notamment des carbonates de chaux, de magnésie et de protoxyde de fer, qui lui communiquent la propriété de faire effervescence avec les acides ; il renferme aussi quelquefois des hydrates de fer et de manganèse, du quartz finement divisé, du feldspath orthose, de l'albite, du mica, des matières organiques, etc.

Ce sont ces différents mélanges qui constituent les argiles. Du nombre et de la nature des substances étrangères mêlées au kaolin proprement dit, dépendent les propriétés et les usages de ces corps.

Argiles. — Les argiles, quelle que soit leur composition, possèdent à des degrés divers la propriété de former avec l'eau une pâte onctueuse, assez tenace pour se laisser allonger dans diverses directions sans se briser.

Desséchée, cette pâte conserve de la solidité ; exposée à la chaleur rouge, elle en acquiert davantage, et devient même tellement dure, qu'elle fait feu par le choc de l'acier. Alors elle a perdu la propriété de se délayer dans l'eau et de faire pâte avec elle.

En même temps qu'elles durcissent sous l'action du feu, les argiles éprouvent une diminution de volume qu'on nomme retrait ; en outre, elles perdent peu à peu l'eau qu'elles contiennent ; toutefois elles ne l'abandonnent totalement qu'à très haute température.

Non seulement les argiles retiennent l'eau très énergiquement, mais elles l'absorbent avec vivacité et même sifflement ; elles s'attachent à la langue en s'emparant de l'humidité répandue à sa surface.

C'est pour cela qu'on dit des argiles et de quelques autres pierres qui ont cette faculté, qu'elles happent à la langue.

La densité de l'argile portée à des températures graduellement croissantes, diminue, puis augmente comme celle du kaolin.

Les argiles sont douces au toucher, se laissent couper au couteau, et même polir avec le doigt ; la silice leur donne de l'âpreté ; elle leur ôte quelquefois leur liant et leur ténacité. L'oxyde de fer les colore ; le sulfure de fer, en s'y décomposant, y introduit de l'oxyde de fer.

Elles sont infusibles comme le kaolin qu'elles contiennent, mais elles deviennent fusibles par la présence de la potasse, de la soude, de la baryte, de la chaux, des oxydes de plomb, de fer et de manganèse.

Dans la nature, on trouve des mélanges argileux fusibles contenant de la chaux et des oxydes de fer ou de manganèse.

L'argile se dissout, quoiqu'il est difficilement, dans le borax, et donne naissance

à un verre limpide ; elle se dissout également dans le sel de phosphore, en abandonnant un squelette de silice, et forme un verre limpide à chaud, opalin après refroidissement.

Le carbonate de soude la vitrifie facilement aussi sous l'action de la chaleur.

Les argiles sont en général inattaquables par les acides chlorhydrique et azotique ; chauffées avec de l'acide sulfurique jusqu'à une température voisine de l'ébullition de cet acide, elles donnent naissance à du sulfate d'alumine ; la silice qui devient libre en même temps est soluble dans le carbonate de soude ; de là un moyen de séparer de l'argile le quartz, le feldspath et les autres minéraux qui pourraient y être incorporés.

L'argile se dissout à l'ébullition dans une lessive de potasse sous forme de silicate double d'alumine et de potasse, en proportion d'autant plus grande que l'alcali a été employé en plus grande quantité.

Chauffée progressivement jusqu'à complète déshydratation, l'argile est encore soluble dans les dissolutions alcalines et dans l'acide sulfurique ; mais après avoir été portée au rouge vif, elle est devenue complètement insoluble dans ces liqueurs.

Les argiles présentent un grand nombre de variétés, la plus importante est celle des *argiles proprement dites ou à poteries*.

Elles sont produites par voie de sédiment.

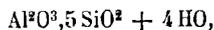
Les différentes données sur leur constitution permettent de les ramener aux deux types suivants :

	1	2
Silice.....	50,6	65,0
Alumine.....	35,2	24,0
Sesquioxyde de fer.....	0,4	traces
Eau.....	13,1	11,0
	<hr/> 99,9	<hr/> 100,0

Ces analyses sont dues à Berthier : 1 se rapporte à une argile gris clair des environs de Dreux (Eure-et-Loir), servant à la fabrication des cazettes à la manufacture de Sèvres.

2 se rapporte à une argile gris clair de Forges-les-Eaux (Seine-Inférieure), servant à la fabrication des pots à verrerie.

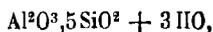
Si on essaye de traduire ces résultats par une formule, on trouve pour le n° 1 :



qui correspond à :

Silice.....	51,89
Alumine.....	35,65
Eau.....	12,46

Pour le n° 2 :



qui correspond à :

Silice.....	65,64
Alumine.....	22,54
Eau.....	11,82

Ces argiles sont des substances grenues à grains fins, blanches, grisâtres, jaunâtres, noirâtres, quelquefois marbrées de diverses teintes. Leur densité varie de 1,7 à 2,7.

Calcinées à la chaleur blanche, elles abandonnent toute leur eau de combinaison ; alors leurs fragments sont assez durs pour faire feu avec l'acier.

Elles sont infusibles au chalumeau, mais se ramollissent sensiblement dans les fourneaux à haute température.

Elles sont attaquées partiellement par les acides azotique et chlorhydrique bouillants, presque complètement par l'acide sulfurique.

Après une calcination au rouge naissant, l'attaque est quelquefois plus facile qu'à l'état cru ; mais elle est tout à fait nulle si la calcination a eu lieu au rouge blanc.

Lorsque ces argiles ont été traitées par un acide, une lessive de potasse caustique leur enlève une quantité de silice proportionnelle à la quantité d'alumine dissoute par l'acide.

Usages. — Ces argiles, lorsqu'elles sont pures, ou qu'elles contiennent seulement du quartz, des matières charbonneuses ou bitumineuses, sont employées pour la préparation des produits réfractaires, briques, mouffes, creusets de verrerie, etc.

Mais pour connaître l'emploi d'une argile, les résultats d'analyse du genre de ceux qui sont cités plus haut sont insuffisants.

Il faut distinguer la quantité de silice qui s'y trouve à l'état de liberté.

Les argiles contiennent, en effet, presque toujours du sable, tantôt en grains assez gros pour pouvoir en être extraits par un simple délayage dans l'eau suivi de décantation ; tantôt en grains tellement fins, qu'on ne peut les en séparer que par des traitements alternatifs au moyen de l'acide sulfurique et de la potasse caustique, jusqu'à complète dissolution des principes constitutifs de l'argile.

En ne distinguant pas dans une analyse la silice combinée et le sable quartzeux, on s'expose à attribuer la même composition à des argiles de constitutions différentes, ou à donner des compositions différentes à un même silicate d'alumine contenu dans divers échantillons d'un même gisement (1) (Henri-vaux).

(1) *Le verre et le cristal* (Encycl. chim., p. 93).

Ainsi les argiles de Forges-les-Eaux et celles de Montereau ont des compositions presque identiques :

	Forges- les-Eaux.	Montereau.
Silice.....	0,650	0,644
Alumine.....	0,240	0,246
Oxyde de fer.....	traces	traces
Eau.....	0,110	0,100

Cependant elles n'ont pas la même constitution, car la première sert à faire des pots pour la verrerie, et la seconde, impropre au même usage, est utilisée pour la fabrication de la faïence.

D'un autre côté, deux échantillons provenant d'une même fosse (Samson-Lionnet, province de Namur), mais pris à des profondeurs différentes, ont donné d'abord à l'analyse :

Eau.....	11,87	8,62
Silice.....	68,10	73,15
Alumine.....	26,30	15,70
Oxyde de fer.....	2,80	2,15
Chaux.....	0,80	0,20
Perte.....	0,13	0,18
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Mais après avoir dosé le sable séparément, on est arrivé à la composition suivante (1) :

Eau.....	11,87	8,62
Silice.....	40,10	24,75
Alumine.....	26,30	15,70
Oxyde de fer.....	2,80	2,15
Chaux.....	0,80	0,20
Sable (gros).....	1,45	10,10
Sable (fin).....	16,55	38,30
Perte.....	8,13	0,18
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Ces deux échantillons contiennent donc le même silicate d'alumine, qui est composé de 64 d'alumine pour 100 de silice, mais qui est mélangé à 18 pour 100 de sable dans le premier échantillon et à 48 dans le second.

Le sable, dit M. Henrivaux (*loc. cit.*), exerce sur les qualités des argiles une très grande influence qu'on a souvent attribuée à d'autres causes. En grains très fins, et sous l'action d'une haute température, il entre en combinaison avec les éléments de l'argile, pour former, selon les proportions, des composés réfractaires ou ramollissables.

(1) Henrivaux, *loc. cit.*

L'argile la plus ramollissable qui contient :

Silice.....	100
Alumine.....	37,77

acquiert plus de résistance au feu par l'addition de 33,33 de sable fin, et devient très réfractaire si la dose en est doublée.

Au contraire, une argile réfractaire composée de :

Silice.....	100
Alumine.....	113,33

deviendra ramollissable si l'on y incorpore 100 de sable fin, et le ramollissement arriverait à son maximum, si la quantité de sable ajouté était de 200. Lorsqu'il est en gros grains, le sable n'exerce qu'une action relativement très lente, et on le retrouve disséminé dans la pâte sous forme de points blancs très visibles ; il y joue donc le rôle de matière dégraissante ou de ciment.

En résumé, pour connaître l'usage d'une argile, il convient de distinguer ce qu'elle contient à l'état de combinaison, de ce qui s'y trouve à l'état de mélange, et d'indiquer en outre les proportions de sable gros et sable fin (voy. Henrivaux, *loc. cit.*, p. 97).

APPLICATIONS DES SELS D'ALUMINE

Les sels d'alumine les plus fréquemment employés sont les aluns de potasse et d'ammoniaque. Le principe actif de ces composés réside dans le sulfate d'alumine qu'ils contiennent. Aussi cherche-t-on à remplacer les aluns par le sulfate d'alumine.

Ce dernier se trouve d'ailleurs dans le commerce ; il constitue une masse blanche, légèrement translucide, facile à couper au couteau.

Cependant le sulfate d'alumine ne peut pas toujours être substitué à l'alun ; cela tient à ce qu'il est très soluble dans l'eau, et qu'il cristallise difficilement ; de sorte que, à moins d'un traitement spécial, on ne l'obtient pas absolument exempt de fer.

On comprend donc que, pour toutes les opérations où le fer est nuisible, on ait, jusqu'ici, presque toujours préféré l'alun au sulfate d'alumine.

La solution d'alun la plus fréquemment employée est celle de l'alun neutre. Pour l'obtenir, on ajoute avec précaution à une dissolution froide d'alun, de l'ammoniaque ou un carbonate alcalin ; il se forme alors un précipité qui se redissout aisément par l'agitation, tant que le réactif n'est pas en excès ; la dissolution devient alors neutre.

On arrive encore au même résultat en faisant digérer à froid une solution d'alun avec de l'hydrate d'alumine ; ou bien encore en faisant bouillir 13 parties d'alun ordinaire et 1 partie de chaux éteinte.

Portées à la température de 40 degrés, ces dissolutions d'alun neutre se décom-

posent en deux parties : l'une, qui est de l'alun ordinaire, reste en dissolution ; l'autre se précipite. La composition de cette dernière est exprimée par la formule :



C'est, comme nous l'avons vu, la formule de l'alunite.

La dissolution d'alun neutre peut toujours être exempte de fer ; en effet, si à une dissolution d'alun ordinaire qui contient du fer, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité soit persistant, tout le fer se trouve entraîné dans ce précipité.

Le sulfate d'alumine possède également la propriété de donner des précipités de sulfate basique, comme nous l'avons vu plus haut. Il en est de même de l'acétate d'alumine.

C'est à cause de la propriété que possèdent l'alun, le sulfate et l'acétate d'alumine de donner sous l'action de la chaleur des précipités d'alumine ou de sels basiques et aussi parce que ces précipités se combinent d'une part avec les matières colorantes organiques, et de l'autre avec les fibres des tissus, que ces sels d'alumine sont si fréquemment employés en teinture sous le nom de *mordants*.

Mais il n'y a que fort peu de sels d'alumine qui jouissent de cette propriété ; les laques que forment les autres avec les matières colorantes adhèrent si peu aux fibres des tissus, qu'un simple lavage à l'eau les fait disparaître.

C'est un fait d'expérience que le mordantage à l'alun ne réussit qu'à condition que ce composé ne soit pas employé en trop forte proportion ; ainsi la laine traitée par beaucoup d'alun se colore d'une manière moins intense et moins vive que si l'alun est employé en faible quantité. En général, on admet qu'il faut employer un poids d'alun égal au dixième du poids de la laine que l'on veut teindre.

Ainsi pour 30 kilogrammes de laine, on emploie 3 kilogrammes d'alun et 1500 litres d'eau, de manière à avoir une solution d'alun au dixième.

Ce fait peut s'expliquer d'après ce que l'on sait sur le mode de décomposition de l'alun.

Lorsque le sulfate basique d'alumine se précipite dans une grande masse d'eau, l'acide sulfurique qui devient libre étant ainsi dilué ne dissout pas le sel basique déposé sur la fibre ; la précipitation de ce sel est, au contraire, très difficile lorsqu'il a beaucoup d'alun en dissolution.

Depuis que le sulfate d'alumine, provenant surtout de la beauxite, arrive abondamment dans le commerce, ce sel est fréquemment employé comme mordant ; il est nécessaire pour cela qu'il ne renferme pas d'acide sulfurique libre, et de plus qu'il ne renferme pas de fer.

L'aluminate de soude est également employé comme mordant dans la teinture et l'impression des tissus ; car c'est un sel qui se décompose facilement en mettant en liberté de l'alumine qui, en présence des matières colorantes, forme des laques. De plus, cette alumine a été souvent isolée pour la préparation artificielle de ces mêmes laques.

On peut précipiter l'aluminate de soude par un courant d'acide carbonique.

C'est à la température de 50 degrés environ qu'il convient de faire cette précipitation, car alors l'alumine se présente sous forme d'une poudre compacte ; à une température plus élevée, cette poudre deviendrait trop dense pour la teinture et l'impression. A basse température, au contraire, l'alumine se sépare à l'état gélatineux comme celle qui est précipitée habituellement par l'ammoniaque, et elle se contracte et se fendille pendant la dessiccation.

M. Morin a imaginé de réunir la solution de la matière colorante à celle de l'aluminate de soude et de précipiter par l'acide sulfurique. Le ton de la laque est très différent suivant que la solution reste alcaline ou qu'elle devient acide ou neutre.

L'alumine qui paraît le mieux convenir à la préparation des laques est celle que l'on obtient par le procédé suivant :

On ajoute 5 grammes de sulfate de cuivre et 250 grammes de rognures de zinc à une dissolution aqueuse d'alun contenant 1 kilogramme de ce sel par 5 litres d'eau. Le tout est maintenu à une douce chaleur pendant trois jours. — Le cuivre se précipite sur le zinc ; il en résulte un couple sous l'influence duquel il se dégage de l'hydrogène ; le zinc se transforme en sulfate et l'alumine se précipite à l'état d'une poudre très fine, facile à laver et qui ne subit pas de retrait en se desséchant.

Mordant rouge des indienneurs. — L'acétate d'alumine joue un rôle aussi important que l'alun dans les ateliers de teinture : c'est le mordant ordinaire pour l'impression des toiles.

Si l'on mélange deux dissolutions froides contenant exactement : l'une, 62 parties d'alun ; l'autre, 100 parties d'acétate de plomb, on obtient un précipité contenant tout l'acide sulfurique de l'alun à l'état de sulfate de plomb ; la dissolution contient un mélange d'acétates d'alumine et de potasse.

Mais, dans les fabriques, on n'emploie jamais assez d'acétate de plomb pour décomposer les deux sulfates de l'alun, en sorte que le mordant obtenu consiste : « en un mélange d'acétate acide d'alumine, d'un peu de sous-sulfate d'alumine et de sulfate de potasse. Il y a, en plus, du sulfate de soude, parce qu'on neutralise ordinairement l'excès d'acide de l'alun par des cristaux de soude » (Girardin, *Leçons de chimie élémentaire*, t. IV, p. 51).

Voici, d'après le même auteur, la composition et la préparation des trois mordants dont on se sert le plus souvent dans les impressions :

Matières employées.	Mordants		
	n° 1.	n° 2.	n° 3.
Eau.....	100 litres	100 litres	100 litres
Alun.....	40 kilos	27 kilos	20 ^{kg} ,250
Cristaux de soude.....	4	2,700	2 ,280
Acétate de plomb.....	40	20,250	18 ,500

Pour préparer ces mordants, on dissout l'alun dans une certaine quantité d'eau chaude ; à cette dissolution, on ajoute le carbonate de soude, puis l'acétate de plomb dissous dans le restant de l'eau. On remue en laissant la liqueur

au contact de l'air afin que le refroidissement soit aussi rapide que possible ; un refroidissement lent déterminerait la précipitation d'une certaine quantité d'alumine.

La liqueur claire, séparée du dépôt de sulfate de plomb, est conservée dans des vases bien clos en verre ou en grès.

Il arrive fréquemment que dans les préparations en grand de l'acétate d'alumine liquide, comme cela se pratique dans les fabriques de produits chimiques, l'acétate de plomb est remplacé par du pyrolignite de chaux ; dans ce cas, le mordant contient du sulfate de chaux qui ternit les couleurs.

Il vaudrait mieux, comme le conseille Girardin (*loc. cit.*), remplacer l'acétate de plomb par l'acétate de baryte ; 67,37 d'acétate de baryte anhydre remplacent 100 parties d'acétate de plomb cristallisé, et le sulfate de baryte est complètement insoluble.

Le mordant à l'alumine pour rouge, préparé comme il a été dit ci-dessus, ne peut jamais être employé à chaud, car, sous l'action de la chaleur, il dépose du sous-sulfate d'alumine. — Ce sel est d'ailleurs susceptible de se redissoudre par refroidissement de sa dissolution primitive.

Depuis qu'on extrait l'alumine de la beauxite, on trouve plus avantageux, pour faire le mordant de rouge, de dissoudre dans l'acide acétique, de l'alumine précipitée de l'aluminate de soude. Si cette alumine a été précipitée par l'acide carbonique, elle peut contenir du carbonate de soude ; dans ce cas elle paraît se dissoudre dans l'acide acétique moins facilement que si l'aluminate de soude avait été décomposé par l'acide chlorhydrique.

Souvent on ajoute au mordant de rouge, afin d'empêcher sa trop prompte dessiccation, de la glycérine, du chlorure de zinc ou du chlorure de sodium.

Les composés d'alumine sont fréquemment employés dans la mégisserie, à cause de leur propriété de se combiner à la fibre animale aussi bien qu'à la fibre végétale.

Pour préparer les peaux à l'action des différentes matières tannantes, on les fait préalablement macérer dans une dissolution contenant à la fois de l'alun ou un autre sel d'alumine et du sel marin.

Les sels d'alumine sont absorbés par la peau sans être décomposés, et cela dans les proportions suivantes :

Alun.	8,5 p.	100
Sulfate d'alumine.	27,9	—
Chlorure d'aluminium. ...	27,3	—
Acétate d'alumine.	23,3	—

Le sel marin n'exerce donc aucune action chimique sur le sel d'alumine ; néanmoins son emploi se justifie par la pratique, et on pense qu'il joue un rôle important dans le transport de l'alun (par voie endosmotique) du liquide sur la fibre animale.

Les peaux ainsi préparées sont alors soumises à l'action des substances tannantes, telles que les graisses ou des matières albuminoïdes, comme le jaune d'œuf et la farine.

On peut également, pour préparer les peaux, les pétrir avec le précipité obtenu en ajoutant un sel d'alumine à une dissolution de soude, ou bien encore avec le savon d'alumine que l'on forme en traitant l'aluminate de soude par les graisses.

Le sulfate d'alumine s'emploie encore pour précipiter à l'état d'alun les sels de potasse et d'ammoniaque contenus dans les jus sucrés.

La farine d'alun sert fréquemment à falsifier le pain. On reconnaît cette fraude en trempant le pain dans de la teinture de bois de campêche additionnée de carbonate d'ammoniaque ; après dessiccation, le pain se colore en violet.

Une solution d'alumine hydratée dans l'acide oxalique suffit pour assurer la parfaite conservation de la dolomie, du calcaire fin, de la craie, de l'ardoise, etc., etc. On obtient même, par ce moyen, des imitations de pierres lithographiques avec du calcaire finement grenu ; la craie devient ainsi plus dure que le marbre.

BIBLIOGRAPHIE

HISTORIQUE, PROPRIÉTÉS ET PROCÉDÉS DE PRÉPARATION

- BUNSEN. — *Pogg. Ann.*, t. XCII, p. 648.
 DEBRAY. — *Agenda du chimiste*, 1882.
 QUESNEVILLE. — *Moniteur scientifique*, 1876, p. 794.
 H. ROSE. — *Pogg. Ann.*, t. XCVI, p. 152, et *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLV, p. 369.
 H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIII, p. 15, et XLVI, p. 445.
 — *De l'Aluminium, ses propriétés, sa fabrication, ses applications* (Mallet-Bachelier, Paris).
 — *Rapports de la section française du jury international*. Paris, 1862, t. I, p. 104-114.
 TISSIER. — *Comptes rendus*, t. LII, p. 931, et *Répert. de chim. pure*, 1861, t. III, p. 247.
 WÜHLER. — *Pogg. Ann.*, t. VI, p. 416, et *Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXVIII, p. 66; *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LIII, p. 422; t. XCIX, p. 255; t. CXIII, p. 249.
 WURTZ. — *Extrait des rapports de A. W. Hoffmann*, 1875.

ÉQUIVALENT DE L'ALUMINIUM

- BERZELIUS. — *Pogg. Ann.*, t. VIII, p. 187.
 DUMAS. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LV, p. 151.
 ISNARD. — *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 508.
 LOTHAR MEYER UND KARL SEUBERT. — *Die Atomgewichte der elemente*. Leipzig, 1883.
 MALLET. — *Roy. Soc. Proc.*, t. XXX, p. 329, et *Philosop. Trans.*, 1880, p. 1003.
 TERREIL. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 153.
 TISSIER. — *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 1105.

ALLIAGES DE L'ALUMINIUM

- BELLIENI. — *Comptes rendus*, t. L, p. 315.
 CALVERT et JOHNSON. — *Philos. mag.* (4), t. X, p. 240.
 CH. CHRISTOFLE. — *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 690.
 DEBRAY. — *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 925.
 EVRARD. — *Bull. Soc. chim.*, 1867, p. 136.
 HULOT. — *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1097.
 MICHEL. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXV, p. 102.
 MORIN. — *Génie industriel*, 1864, p. 167.
 PERCY. — *Wagner's Jahresh.*, 1863, p. 17.
 QUESNEVILLE. — *Moniteur scientifique*, t. VI, p. 910, 1876.
 H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *De l'aluminium*. Paris (Mallet-Bachelier), *Bull. de la Soc. d'encouragement*, 1864, p. 213.
 STRANGE. — *Génie industriel*, 1863, p. 291.
 TISSIER. — *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 885.

CHLORURE D'ALUMINIUM

- BAUDRIMONT. — *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. II, p. 41.
 BERTHELOT. — *Mécanique chimique*, t. II, p. 482.
 RUF. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CX, p. 257.
 RUSEN. — *Pogg. Ann.*, t. XCII, p. 648.
 CASSELMANN. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCVIII, p. 220.
 DAUBRÉE. — *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 135.
 DEGEN. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XVIII, p. 332.
 DUMAS. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LV, p. 251.
 FLAVITZKY. — *Jahresh.*, 1873, p. 259.
 VON HAUER. — *Jahresh.*, 1860, p. 132.
 KUBNHEIM. — *Jahresh.*, 1861, p. 149.
 LIEBIG. — *Ann. pharm.*, t. XVII, p. 43.
 PERSOZ. — *Ann. de chim. et de phys.* (2), t. XLIV, p. 319.
 H. ROSE. — *Pogg. Ann.*, t. LXXIV, p. 569; t. CIV, p. 221; *Ann. de chim. et de phys.* (2), t. LI, p. 28.
 H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIII, p. 23.
 H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST. — *Comptes rendus*, t. XLV, p. 821.
 TROOST et HAUTEFEUILLE. — *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1710 et 1819.
 WEBER. — *Pogg. Ann.*, t. CVII, p. 375; t. CIV, p. 421, 221; t. CXII, p. 619; t. CIII, p. 269 t. CXVIII, p. 471.
 WÖHLER. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXVI, p. 256.

BROMURE D'ALUMINIUM

- BERTHELOT. — *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 787.
 GUSTAYSON. — *Berichte*, t. X, p. 971.
 H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LVIII, p. 279.
 WEBER. — *Pogg. Ann.*, t. CIII, p. 264.

IODURE D'ALUMINIUM

- GUSTAYSON. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXII, p. 173.
 H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLVIII, p. 280.
 WEBER. — *Pogg. Ann.*, t. CI, p. 465.

FLUORURE D'ALUMINIUM

- BRUNNER. — *Pogg. Ann.*, t. XCVIII, p. 488.
 FREMY et FEIL. — *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1029.
 FRIEDEL. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 241.
 HAUTEFEUILLE. — *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. IV, p. 153.
 H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIX, p. 79; t. LXI, p. 333;
Comptes rendus, t. XLII, p. 49.
 H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LVIII, p. 257.
 TROOST et HAUTEFEUILLE. — *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1819.

GRYOLITHE

- QUESNEVILLE. — *Moniteur scientifique*, t. VI, 1876.
 H. ROSE. — *Pogg. Ann.*, t. XCVI, p. 157.
 SCHUH. — *Jahresb.*, 1863, p. 193.
 H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLIX, p. 82.

ALUMINE

- BEQUEREL. — *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1881, et t. LXXIX, p. 182.
 DE BONSDOUFF. — *Pogg. Ann.*, t. XXVII, p. 275.
 DAUBRÉE. — *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1029.
 EBELMEN. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXII, p. 213, et XXXIII, p. 34.
 FREMY et FEIL. — *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1029.
 GAUDIN. — *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 716.
 GRAHAM. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LXV, p. 175.
 HAUTEFEUILLE. — *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. IV, p. 163.
 LÖWE. — *Jahresb.*, 1860, p. 132.
 MITSCHERLICH. — *Répertoire de chimie pure*, 1862, p. 261.
 PÉAN DE SAINT-GILLES. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XLVI, p. 57.
 H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. V, p. 101.
 WALTER-CRUM. — *Jahresb.*, 1853, p. 347.
 WÖHLER. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIII, p. 249.

ALUMINATES

- DAUBRÉE. — *Comptes rendus*, t. XXXIV, p. 135.
 EBELMEN. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXII, p. 213, et XXXIII, p. 34.
 FREMY. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XII, p. 362.
 GAUDIN. — *Comptes rendus*, t. LIV, p. 687.
 MALLARD. — *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. XXVIII, p. 105.
 PELOUZE. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXIII, p. 13.
 H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *Comptes rendus*, t. LIV, p. 327; *Ann. de chim. et de phys.* (3),
 t. XLVI, p. 196.
 H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et CARON. — *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. V, p. 104.
 TISSIER. — *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 102, et t. XLVIII, p. 628.

SULFURE D'ALUMINIUM

- FREMY. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXVIII, p. 322.
 REICHEL. — *Jahresb.*, 1875, p. 260.

- STEIN. — *Journ. pharm. chem.* (2), t. III, p. 43.
VINCENT. — *Jahresb.*, 1857, p. 154.

CARBURE ET BORURES D'ALUMINIUM

- HAMPE. — *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXIII, p. 75 et 90.
JOLY. — *Comptes rendus*, t. XCVII, p. 456.
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et WÜHLER. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LII, p. 67.

AZOTURE D'ALUMINIUM

- BRIEGLER und GEUTHER. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIII, p. 238.
MALLET. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXVI, p. 455.

SULFATES D'ALUMINE

- BLEY. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXXIX, p. 1.
DEBRAY. — *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 9.
VON HAUER. — *Jahresb.*, 1854, p. 335.
MARGUERITE. — *Comptes rendus*, t. XC, p. 1354.
MAUS. — *Pogg. Ann.*, t. XI, p. 80.
POGGIALE. — *Ann. de chim. et de phys.*, t. VIII, p. 467.
RAMMELSBERG. — *Pogg. Ann.*, t. XLIII, p. 583.
ROSE. — *Jahresb.*, 1847-48, p. 372.
WALTER CRUM. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXIX, p. 174.
VIOLI. — *Berichte*, t. X, p. 293.

ALUNS

- BLEY. — *Journ. für prakt. chem.*, t. XXXIX, p. 17.
DEBRAY. — *Bull. Soc. chim.* (2), t. VII, p. 9.
FAVRE et VALSON. — *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 803.
VON HAUER. — *Journ. für prakt. Chem.*, t. XCIV, p. 242.
KANE. — *Ann. de chim. et de phys.* (2), t. LXXII, p. 368.
HIRCHHOFF et BUNSEN. — *Pogg. Ann.*, t. CXIII, p. 351.
KNAPP. — *Traité de chimie industrielle*, traduction française par Debize et Mérijot.
MAUS. — *Pogg. Ann.*, t. XI, p. 81.
MITSCHEHLICH. — *Jahresb.*, 1861, p. 844 et 1024, et *Répertoire de chimie pure*, 1862, p. 262.
NICKLÉS. — *Journal de pharmacie*, 1864, p. 142.
PAYEN. — *Chimie industrielle*, t. I, p. 255.
PERSOZ. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXV, p. 257.
PETTERSSON. — *Berichte*, t. IX, p. 1563.
POGGIALE. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. VIII, p. 467.
QUESNEVILLE. — *Moniteur scientifique*, année 1876, p. 914.
RAMMELSBERG. — *Handb. der Miner. chem.*
RIFFAULT. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XVI, p. 355.
SALM-HORTSMAR. — *Jahresb.*, 1851, p. 339.
STROMEYER. — *Pogg. Ann.*, t. XXXI, p. 137.
WALTER CRUM. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXIX, p. 163.
WENER. — *Pogg. Ann.*, t. CVIII, p. 615.

SÉLÉNITES D'ALUMINE

NILSON. — *Jahresb.*, t. III, p. 16.

NITRATE D'ALUMINE

ORDWAY. — *Jahresb.*, 1856, p. 301.

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXVIII, p. 9.

SALM-HORTSMAR. — *Jahresb.*, 1850, p. 301.

PHOSPHATES D'ALUMINE

HAUTEFEUILLE et MARGOTTET. — *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 245.

MADDELL. — *Jahresb.*, 1847-1848, p. 148.

MILLOT. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 242, et t. XXIII, p. 244.

RAMMELSBURG. — *Pogg. Ann.*, t. LXIV, p. 407.

SCHWARZENBERG. — *Jahresb.*, 1847-1848, p. 348.

BORATES D'ALUMINE

EBELMEN. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXIII, p. 40 et 65

FREMY et FEIL. — *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1029.

H. ROSE. — *Pogg. Ann.*, t. XCI, p. 452.

TROOST et HAUTEFEUILLE. — *Comptes rendus*, t. LXV, p. 1819.

SILICATES D'ALUMINE ET ARGILES

DAMOUR. — *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LXVI, p. 96.

DESCLOISEAUX. — *Traité de minéralogie*.

HENRIVAUX. — Le Verre et le Cristal. *Encyclopédie chimique*, p. 93.

SCHLÖESING. — *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 1276.

TABLE DES MATIÈRES

BARYUM

Historique.	1	Cyanure de baryum.	20
Etat naturel.	1	Azotate de baryte	20
Propriétés.	1	Propriétés.	20
Préparation.	2	Préparation.	21
Protoxyde de baryum.	4	Sels doubles formés par l'azotate de	
Propriétés.	4	baryte	21
Préparation.	5	Azotite de baryte.	22
Usages.	7	<i>Azotite de baryte et de potasse.</i>	22
Bioxyde de baryum.	7	Perechlorate de baryte.	22
Propriétés.	7	Chlorate de baryte	23
Préparation.	8	Chlorite de baryte	23
Chlorure de baryum.	11	Perbromate de baryte.	23
Propriétés.	11	Bromate de baryte.	23
Usages.	11	Periodates de baryte.	24
Préparation.	11	Iodate de baryte.	24
Bromure de baryum.	13	Sulfate neutre de baryte.	25
Iodure de baryum	13	Propriétés.	25
Fluorure de baryum.	13	Etat naturel.	26
Fluochlorure de baryum	14	Préparation.	27
Hydrofluoborate de baryte.	14	Usages.	27
Hydrofluosilicate de baryte.	15	Bisulfate de baryte.	28
Sulfures de baryum	15	Sulfite de baryte.	28
<i>Monosulfure</i>	16	Hyposulfate de baryte.	28
<i>Trisulfure</i>	16	Hyposulfite de baryte.	29
<i>Tétrasulfure</i>	17	Trithionate de baryte.	29
<i>Pentasulfure</i>	17	Tétrathionate de baryte	30
<i>Sulfhydrate de sulfure</i>	17	Pentathionate de baryte	30
Oxysulfures de baryum	17	Séléniate de baryte.	30
Sulfocarbonate de baryte.	18	Sélénites de baryte.	30
Sulfarséniates de baryte	18	Tellurates de baryte.	31
Sulfarsénites de baryte.	18	Tellurites de baryte.	31
Hyposulfarsénite de baryte.	18	Phosphates de baryte.	31
Séléniures de baryum	18	<i>Phosphates normaux.</i>	31
Sulfotellurite de baryte.	19	<i>Pyrophosphate</i>	32
Arséniure de baryum.	19	<i>Métaphosphates.</i>	32
Phosphure de baryum.	19	Phosphites de baryte.	33

Hypophosphite de baryte.	33	artificiel.	36
Arséniates de baryte.	33	Sesquicarbonate de baryte.	36
<i>Arséniate double de baryte et d'am-</i> <i>moniaque.</i>	34	Bicarbonate de baryte.	36
Arsénite de baryte.	34	Rhodizonate de baryte.	36
Carbonate de baryte.	34	Croconate de baryte.	36
État naturel.	34	Mellitate de baryte.	37
Propriétés.	35	Cyanate de baryte.	37
Usages.	35	Cyanurates de baryte.	37
Préparation du carbonate de baryte		Borates de baryte.	37
		Silicates de baryte.	38

STRONTIUM

Historique.	39	Bromate de strontiane.	46
État naturel.	39	Periodates de strontiane.	46
Propriétés.	39	Iodate de strontiane.	47
Préparation.	39	Sulfate neutre de strontiane.	47
Protoxyde de strontium.	40	Préparation et propriétés.	47
Propriétés.	40	État naturel.	47
Préparation.	40	Sulfate acide de strontiane.	48
Bioxyde de strontium.	40	<i>Sulfate double de strontiane et de</i> <i>potasse.</i>	48
Chlorure de strontium.	41	Hyposulfate de strontiane.	48
Bromure de strontium.	42	Sulfite de strontiane.	48
Iodure de strontium.	42	Hyposulfite de strontiane.	49
Fluorure de strontium.	42	Tétrathionate de strontiane.	49
Hydrofluosilicate de strontium.	43	Sélénites de strontiane.	49
Sulfures de strontium.	43	Tellurate de strontiane.	49
<i>Monosulfure.</i>	43	Tellurite de strontiane.	50
<i>Bisulfure.</i>	43	Phosphates de strontiane.	50
<i>Tétrasulfure.</i>	43	Phosphite de strontiane.	50
<i>Pentasulfure.</i>	44	Hypophosphite de strontiane.	50
<i>Sulphhydrate de sulfure.</i>	44	Arséniate de strontiane.	50
Sulfocarbonate de strontiane.	44	Arsénite de strontiane.	51
Sulfarséniates de strontiane.	44	Carbonate de strontiane.	51
Séléniures de strontium.	44	Préparation et propriétés.	51
Sulfotellurite de strontiane.	44	État naturel.	51
Sulfocyanure de strontium.	45	Rhodizonate de strontiane.	52
Azotate de strontiane.	45	Croconate de strontiane.	53
Azotite de strontiane.	45	Borates de strontiane.	53
Perchlorate de strontiane.	46	Silicates de strontiane.	54
Chlorate de strontiane.	46		
Chlorite de strontiane.	46		

CALCIUM

Propriétés.	55	Protoxyde de calcium.	57
État naturel.	56	Propriétés physiques.	58
Préparation.	56	Propriétés chimiques.	58

Préparation.	60	État naturel.	78
Usages.	61	Usages.	78
Bioxyde de calcium.	61	Bisulfate de chaux.	79
Chlorure de calcium.	61	<i>Sulfates de chaux et de potasse.</i> . .	79
Propriétés.	61	<i>Sulfates de chaux et de soude.</i> . .	79
Préparation.	63	<i>Sulfate de chaux et de rubidium.</i> .	80
Usages.	63	<i>Sulfate de chaux et d'ammoniaque.</i>	80
Oxychlorure de calcium. . . .	63	Hyposulfate de chaux.	80
Bromure de calcium.	64	Sulfite de chaux.	80
Iodure de calcium.	64	Hyposulfite de chaux.	81
Fluorure de calcium.	64	Propriétés.	81
Propriétés.	64	Préparation.	81
État naturel.	65	Trithionate de chaux.	83
Préparation.	66	Séléniate de chaux.	83
Hydrofluoborate de chaux. . . .	66	Sélénites de chaux.	83
Hydrofluosilicate de chaux. . . .	66	Tellurates de chaux.	83
Sulfures de calcium.	67	Tellurite de chaux.	83
<i>Monosulfure.</i>	67	Carbonate de chaux.	84
<i>Bisulfure.</i>	67	Propriétés.	84
<i>Pentasulfure.</i>	68	État naturel.	87
<i>Sulphhydrate de sulfure.</i>	68	Carbonate de chaux hydraté. . . .	94
Oxysulfures de calcium.	68	Carbonate de chaux bibasique. . .	94
Sulfocarbonate de sulfure de cal-		<i>Carbonate de chaux et de soude.</i> .	95
cium.	69	<i>Carbonate de chaux et de baryte.</i> .	95
Cyanure de calcium.	69	<i>Chloro-carbonate de chaux.</i>	95
Sulfocyanure de calcium.	69	Rhodizonate de chaux.	96
Mellonure de calcium.	69	Croconate de chaux.	96
Sélénure de calcium.	69	Mellitate de chaux.	96
Séléniocyanure de calcium. . . .	69	Phosphate de chaux basique . . .	96
Sulfarsénites de chaux.	70	État naturel	96
Sulfarsénites de chaux.	70	Propriétés	97
Hyposulfarsénite de chaux. . . .	70	Préparation.	97
Phosphore de calcium.	70	Phosphate neutre de chaux	97
Siliciure de calcium.	71	Phosphate acide de chaux.	98
Azotate de chaux.	72	Phosphate complexe.	98
Azotite de chaux.	72	Phosphite de chaux.	99
Perechlorate de chaux.	72	Hypophosphite de chaux	99
Chlorate de chaux.	73	Arséniates de chaux	99
Hypochlorite de chaux.	73	<i>Arséniates de chaux et d'ammo-</i>	
Chlorure de chaux.	73	<i>niaque.</i>	100
Constitution chimique.	73	Arsénite de chaux	100
Propriétés.	74	Borates de chaux.	101
Bromate de chaux.	75	État naturel.	101
Periodate de chaux.	75	Usages.	101
Iodate de chaux.	75	Préparation.	101
Sulfate de chaux anhydre.	75	<i>Borate de chaux et de soude.</i> . .	102
État naturel.	75	Silicates de chaux	103
Propriétés.	76	<i>Silicate de chaux et de potasse.</i> . .	103
Sulfate de chaux hydraté.	76	<i>Silicate de chaux et de soude.</i> . .	104
Propriétés.	76	<i>Borosilicates de chaux</i>	104

MAGNÉSIUM

Historique	106	Siliciure de magnésium	120
Propriétés	106	Azotates de magnésie	121
Préparation	107	<i>Azotate ammoniaco-magnésien</i>	122
Usages	109	<i>Azotate de chaux et de magnésie</i>	122
Magnésie	109	Azotite de magnésie	122
Propriétés	109	Perchlorate de magnésie	122
Préparation	110	Chlorate de magnésie	122
Chlorure de magnésium	111	Hypochlorite de magnésie	122
Propriétés	111	Bromate de magnésie	123
Préparation	112	Hypobromite de magnésie	123
<i>Chlorure d'iode et de magnésium</i>	113	Periodates de magnésie	123
<i>Chlorure de potassium et de magnésium</i>	113	Iodate de magnésie	123
<i>Chlorure de sodium et de magnésium</i>	114	Sulfate de magnésie	124
<i>Chlorure ammoniaco-magnésien</i>	114	Propriétés	124
<i>Chlorure de calcium et de magnésium</i>	114	État naturel	125
Oxychlorure de magnésium	114	Préparation	125
<i>Oxychlorure de phosphore et de magnésium</i>	115	<i>Sulfate acide de magnésie</i>	126
Bromure de magnésium	115	<i>Sulfate de potasse et de magnésie</i>	126
<i>Bromure de potassium et de magnésium</i>	115	<i>Sulfate de soude et de magnésie</i>	126
Iodure de magnésium	115	<i>Sulfate d'ammoniaque et de magnésie</i>	127
Fluorure de magnésium	116	<i>Sulfate de chaux et de magnésie</i>	127
<i>Fluorure de sodium et de magnésium</i>	116	<i>Sulfate de potasse, de chaux et de magnésie</i>	127
Hydrofluoborate de magnésie	116	Hyposulfate de magnésie	127
Hydrofluosilicate de magnésie	116	Sulfite de magnésie	127
Sulfure de magnésium	116	<i>Sulfite de magnésie et d'ammoniaque</i>	128
Oxysulfure de magnésium	117	Hyposulfite de magnésie	128
Sélénture de magnésium	117	<i>Hyposulfite de potasse et de magnésie</i>	128
Azoture de magnésium	117	Séléniate de magnésie	128
Cyanure de magnésium	118	Sélénites de magnésie	128
Sulfocyanure de magnésium	118	Tellurates de magnésie	129
Mellonure de magnésium	118	Tellurites de magnésie	129
Sulfocarbonate de magnésie	118	Carbonate neutre de magnésie	129
Sulfotellurate de magnésie	119	État naturel	129
Sulfotellurite de magnésie	119	Propriétés	130
Sulfarséniates de magnésie	119	Préparation	130
<i>Sulfarséniate d'ammoniaque et de magnésie</i>	119	Bicarbonat trimagnésique	131
Sulfarsénite et hyposulfarsénite de magnésie	119	Tricarbonat tétramagnésique	131
Phosphure de magnésium	120	Propriétés	131
Arséniure de magnésium	120	Préparation	131
		<i>Carbonate de potasse et de magnésie</i>	132
		<i>Carbonate de soude et de magnésie</i>	133

<i>Carbonate de magnésie et d'ammoniaque.</i>	133	<i>Arséniate de chaux et de magnésie.</i>	138
<i>Carbonate de chaux et de magnésie.</i>	133	Arsénite de magnésie.	139
Rhodizonate de magnésie.	135.	Borates de magnésie.	139
Croconate de magnésie.	135	<i>Borate de soude et de magnésie.</i> . .	140
Phosphate de magnésie basique.	135	<i>Borate d'ammoniaque et de magnésie.</i>	140
Phosphate neutre de magnésie. . .	135	<i>Borate de chaux et de magnésie.</i> . .	140
<i>Phosphate ammoniaco-magnésien.</i>	136	<i>Sel double de borate de soude et de chlorure de magnésium.</i>	140
<i>Phosphate de potasse et de magnésie.</i>	137	Silicates de magnésie.	140
<i>Phosphate de soude et de magnésie.</i>	137	<i>Silicates magnésiens anhydres.</i> . .	141
Pyrophosphate de magnésie. . . .	137	<i>Silicates magnésiens hydratés.</i> . .	141
Phosphite de magnésie.	138	<i>Silicate fluorifère.</i>	141
Hypophosphite de magnésie. . . .	138	<i>Silicates multiples.</i>	142
Arséniates de magnésie.	138	Préparation.	142
<i>Arséniate ammoniaco-magnésien.</i>	138		

ALUMINIUM

Historique.	143	<i>Chlorure d'aluminium et acide sulfhydrique.</i>	174
Propriétés physiques.	145	<i>Chlorure d'aluminium et tétrachlorure de soufre.</i>	174
Propriétés chimiques.	146	<i>Chlorure d'aluminium et tétrachlorure de sélénium.</i>	175
Équivalent de l'aluminium.	148	<i>Chlorure d'aluminium et hydrogène phosphoré.</i>	175
Préparation.	149	<i>Chlorure d'aluminium et ammoniaque.</i>	175
Recherches de Sainte-Claire Deville.	150	<i>Spinelles chlorés.</i>	176
Préparation industrielle à Salindres.	153	<i>Chlorure double d'aluminium et de sodium.</i>	176
Préparation de l'aluminate de sodium.	154	Bromure d'aluminium	176
Préparation de l'alumine.	156	Iodure d'aluminium	177
Préparation du chlorure double d'aluminium et de sodium.	157	Fluorure d'aluminium	179
Réduction du chlorure double par le sodium.	158	<i>Fluorure anhydre.</i>	179
Réduction du chlorure double par la pile.	160	Préparation.	179
Réduction de la cryolithe par le sodium.	162	Propriétés	180
Applications de l'aluminium.	164	Composition	180
Alliages de l'aluminium.	165	<i>Fluorure hydraté.</i>	181
<i>Bronzes d'aluminium.</i>	165	Acides hydro-fluor-aluminiques. . .	181
Chlorure d'aluminium.	168	Etat naturel de la cryolithe. . . .	182
Préparation.	168	<i>Cryolithe artificielle.</i>	185
Propriétés.	171	Alumine.	186
<i>Chlorure hydraté.</i>	172	Reproduction du corindon	187
<i>Chlorure d'aluminium et perchlorure de phosphore.</i>	173	Hydrates d'alumine	189
<i>Chlorure d'aluminium et oxychlorure de phosphore.</i>	173	<i>Alumine insoluble dans l'eau.</i> . .	189
		<i>Alumine soluble de Graham.</i> . . .	191

<i>Métalumine soluble</i>	192	<i>Alun d'ammoniaque et d'acide sé-</i>	
Etat naturel des hydrates d'alumine.	192	<i>lénique</i>	219
Aluminates	193	<i>Alun de potasse et d'ammoniaque</i> .	219
<i>Aluminate de potasse</i>	193	<i>Alun de soude</i>	219
<i>Aluminate de soude</i>	194	<i>Aluns de rubidium et de césium</i> .	220
<i>Aluminate de baryte</i>	194	Préparation de l'alun de potasse .	221
<i>Aluminates de chaux</i>	195	Au moyen de l'alun de potasse na-	
Aluminates qui existent à l'état na-		turel	221
turel	196	Au moyen de l'alunite	222
Reproduction du rubis spinelle . .	196	Au moyen des schistes alumineux.	224
Reproduction du cymophane . . .	197	Au moyen des argiles	231
<i>Caractères des sels d'alumine</i> . .	198	Au moyen de la beauxite	232
<i>Réactifs des sels d'alumine</i> . . .	200	Au moyen des scories des hauts	
Sulfure d'aluminium	200	fourneaux	236
Préparation	200	Avec les feldspaths naturels . . .	237
Propriétés	201	Sélenites d'alumine	238
Séleniure d'aluminium	201	Nitrate d'alumine	238
Borures d'aluminium	202	Phosphates d'alumine	239
<i>Combinaison d'aluminium, de bore</i>		<i>Métaphosphate anhydre d'alumine</i> .	239
<i>et de carbone</i>	204	<i>Phosphates hydratés</i>	241
Azoture d'aluminium	205	Carbonate d'alumine	243
Sulfate d'alumine anhydre . . .	206	Borates d'alumine	244
Sulfates d'alumine hydratés . .	206	Silicates d'alumine	245
Sulfates basiques d'alumine . .	207	<i>Silicates anhydres</i>	245
Aluns	210	<i>Silicates hydratés</i>	247
Alun de potasse	213	<i>Kaolins</i>	247
<i>Aluns basiques</i>	214	<i>Argiles</i>	250
<i>Alun cubique</i>	216	Usages	252
<i>Alun d'acide sélénique</i>	216	Applications des sels d'alumine . .	254
<i>Alun d'ammoniaque</i>	217	Bibliographie	258
<i>Sels basiques</i>	218		

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES

ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

TOME III. — MÉTAUX

..... 5^e cahier (MÉTAUX TERREUX)

**Glucinium, Zirconium, Thorium, Cérium, Lanthane, Didyme, Samarium,
Décipium et Terbium, Yttrium, Holmium, Thulium, Ytterbium, Scandium,
Gallium et Indium**

BOURLTON — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris

ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et **AUDOUIN**, ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophle; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours de chimie organ. au Muséum
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Éc. polytech.
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profes. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, direct. des forges de Terre-Noire; **FUCHS**, ingénieur en chef des mines
DE FORCRAND, docteur ès sciences; **GAUDIN**, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, agrégé de l'Université
HENRIVAUX, sous-directeur de la manuf. des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur ès sciences
JOLY, maître de conférences à la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, prof. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIÉ, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. à l'École des mines
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzay
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfet. de police
PABST, chim. princ. du Laboratoire municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOSING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc

TOME III. — MÉTAUX

5^e cahier (MÉTAUX TERREUX)

Glucinium, Zirconium, Thorium, Cérium, Lanthane, Didyme, Samarium,
Décipium et Terbium, Yttrium, Holmium, Thulium, Ytterbium, Scandium,
Gallium et Indium

Par **MM. CLEVE, LECOQ DE BOISBAUDRAN** et **SABATIER**

PARIS

DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES,

49, Quai des Augustins, 49

1884

Tous droits réservés.

ERRATA

- Page 8, ligne 5 de bas, Berthelot, lisez Berthemot.
Page 47, ligne 17 de bas, Sjörgren, lisez Sjögren.
Page 109, ligne 3 de bas, $\text{La}^2\text{O}^3\text{Br}$, lisez $\text{La}^2\text{O}^2\text{Br}$.
Page 133, ligne 9 de haut, *anhydre*, lisez BASIQUE.
Page 154, ligne 13 de haut, le second oxyde, lisez l'oxyde.
Page 166, ligne 9 de bas, téléniates, lisez séléniates.

LE GLUCINIUM

ET SES COMPOSÉS

PAR

P. T. CLEVE

Professeur à l'Université d'Upsala (Suède)

Equivalent : Gl = 4,5. Poids atomique : Gl = 9.

§ 1. — HISTORIQUE

En 1797, Vauquelin trouva dans l'émeraude de Limoges, qu'on avait jusqu'à cette époque considérée comme composée de silice et d'alumine ou de chaux, un oxyde inconnu. A cause de la saveur sucrée des sels de cet oxyde, les éditeurs des *Annales de chimie* ont assigné à ce corps le nom de *glucine* (dérivé de γλυκύς). Les savants français et anglais ont adopté cette dénomination, et ils ont appelé le métal *glucinium*. D'un autre côté, les auteurs allemands et scandinaves ont préféré le nom de *beryllium*, M. Link ayant, en 1799, proposé pour l'oxyde le nom de *terre de beryl*.

§ 2. — ÉTAT NATUREL

Le glucinium ne paraît pas très répandu dans la nature. On l'a trouvé, toujours en combinaisons oxygénées, dans quelques silicates et dans le chrysobéryl ou cymophane, qui consiste en aluminate de glucine. Les silicates qui renferment de la glucine sont les suivants : l'émeraude, l'euclase, plusieurs variétés de la gadolinite, la phénakite, la leucophane et la mélinophane, l'helvine, l'erdmannite, l'arrhénite, l'alvite et la muromontite. Il entre aussi en petite quantité dans le tantalate américain sipylite. M. Phipson a trouvé de petites quantités de glucine dans des schistes aurifères de la Nouvelle-Écosse, et M. Béchamp dans les eaux sulfurées de l'arrondissement d'Alais.

ENCYCLOP. CHIM.

1

§ 3. — GLUCINIUM MÉTALLIQUE

Préparation du glucinium. — Wöhler est le premier parvenu à isoler, en 1827, le métal en chauffant dans un creuset de platine du chlorure de glucinium avec du potassium. Les savants qui, après lui, ont effectué la réduction se sont servis du sodium. M. Debray (1) place dans un tube de verre deux ou plusieurs nacelles, formées d'une pâte d'alumine et de chaux, contenant du chlorure de glucinium et du sodium métallique. Après avoir rempli le tube d'hydrogène, il chauffe le chlorure, dont les vapeurs sont entraînées par le courant d'hydrogène vers le sodium. L'opération finie, il fond le produit obtenu dans un creuset, sous une couche de chlorure de sodium. M. Reynolds a effectué la réduction dans un creuset de platine, et a ensuite fondu la masse sous une couche de chlorure de sodium. MM. Nilson et Pettersson ont chauffé le mélange de sodium et de chlorure de glucinium dans un cylindre en fer, hermétiquement fermé.

Propriétés du glucinium. — Les divers savants qui ont réalisé la réduction du métal l'ont obtenu à un état plus ou moins impur, et en conséquence avec des caractères un peu différents. Le glucinium de Wöhler forme une poudre noire acquérant sous pression un éclat obscur métallique. Le métal de Debray était blanc, de densité 2,1. On a pu le forger et le laminier à froid. Il fondait à une température inférieure au point de fusion de l'argent. Le métal obtenu par MM. Nilson et Pettersson était en cristaux microscopiques de la couleur et de l'éclat de l'acier, ou même en globules de 2 millimètres de diamètre. Ils ont trouvé le poids spécifique égal à 1,64, correction faite pour les impuretés, oxyde de glucinium, etc., montant à 13,06 pour 100.

La chaleur spécifique du métal a été déterminée par M. Reynolds, ainsi que par MM. Nilson et Pettersson. Le premier a trouvé le nombre 0,642, les derniers le nombre très différent 0,4084. Plus tard, M. Humpidge trouva le nombre 0,4453.

Le métal ne s'altère pas à l'air, et il ne s'oxyde que très peu à une température élevée. Il ne brûle pas même lorsqu'on le chauffe au rouge dans un courant d'oxygène pur. Il ne décompose pas l'eau, ni froide, ni bouillante, et, d'après M. Debray, il n'exerce aucune action sur la vapeur d'eau au rouge vif. D'après MM. Nilson et Pettersson, le chlore n'attaque pas le métal à la température ordinaire, mais au rouge le glucinium brûle dans ce gaz. D'après les mêmes savants, le métal ne se combine pas directement avec le soufre.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus, ainsi que les alcalis fixes, dissolvent le métal avec dégagement d'hydrogène. D'après M. Debray, l'acide azotique attaque le métal seulement avec difficulté.

(1) H. Humpidge s'est servi tout récemment de la même méthode.

§ 4. — SPECTRE DU GLUCINIUM

D'après M. Thalén, le glucinium est caractérisé par les raies spectrales suivantes :

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
Bleu.....	4572,0	3
Indigo.....	4488,5	3

M. Hartley a trouvé les raies suivantes :

Couleur.	Longueur d'onde.	Remarques.
Ultra-violet..	3320,5	forte, nette.
	3130,2	très forte, dilatée.
	2649,4	forte, nette.
	2493,2	forte, nette.
	2477,7	forte, nette.

D'après Soret, la solution de chlorure de glucinium, qui paraît avoir une fluorescence bleuâtre très faible, ne donne aucune bande d'absorption, mais elle affaiblit tout l'ultra-violet, et l'absorption des rayons croît graduellement avec leur réfrangibilité.

§ 5. — CLASSIFICATION

Berzelius attribua depuis 1815 à la glucine la formule Gl^2O^3 , et la rangea en conséquence à côté de l'alumine. Cette manière de formuler la constitution de cet oxyde a été approuvée et corroborée en 1840 par Schaffgotsch, en 1849 par H. Rose, en 1851 par Ebelmen, en 1854 par Weeren, en 1858 par Ordway, et plus tard, en 1879, par MM. Nilson et Pettersson, qui ont trouvé dans la chaleur spécifique du métal, ainsi que dans les propriétés physiques et chimiques des composés du glucinium, des arguments en faveur de cette formule.

D'un autre côté, Awdéew proposa en 1842 la formule GlO , qui a été adoptée par M. Debray et autres. Une confirmation, en apparence très importante pour cette formule, a été apportée en 1868 par M. Klatzo, qui prétend avoir trouvé que le sulfate de glucinium peut cristalliser isomorphiquement avec les sulfates des oxydes du groupe de la magnésie. Cependant M. Marignac, ainsi que M. Atterberg, n'ont pu confirmer cet isomorphisme. M. Atterberg a aussi prouvé l'inexactitude de l'isomorphisme prétendu des platinocyanures de glucinium et de magnésium, indiqué par M. Toczynski. M. Mendelejeff rangea le glucinium parmi les métaux à oxyde RO , où il paraît occuper une place très naturelle.

La chaleur spécifique du métal, déterminée par M. Reynolds, confirme la formule GlO , mais cette détermination est, d'après MM. Nilson et Pettersson, inexacte, lesdits auteurs ayant trouvé un nombre qui s'accorde avec la formule Gl^2O^3 . Cependant le métal sur lequel ces savants ont fait les déterminations était pulvérulent et très impur, ce qui les a obligés de corriger le résultat pour tenir compte des impuretés. Au surplus, il paraît fort probable que les éléments à poids atomique faible n'obéissent pas à la loi de Dulong et Petit.

La formule de la glucine, et en conséquence sa place systématique, a ainsi été l'objet de discussions continues, qui sont devenues assez vives après l'apparition du mémoire de MM. Nilson et Pettersson. En faveur de la formule GlO ont plaidé MM. Lothar Meyer, Brauner, Mendelejeff, Ciamician, Hartley, et de l'autre côté, pour la formule Gl^2O^3 , MM. Nilson et Pettersson, Humpidge. La dernière formule est adoptée dans l'Encyclopédie allemande de Gmelin-Kraut.

Après tout, la formule de la glucine ne paraît pas encore définitivement établie; mais si l'on résume toutes les raisons qu'on a apportées pour l'une et l'autre formule, et surtout la composition chimique des combinaisons du glucinium, il paraît que la formule GlO est dans l'état actuel de nos connaissances la plus vraisemblable.

§ 6. — ÉQUIVALENT DU GLUCINIUM

En 1815, Berzelius trouva par l'analyse du sulfate l'équivalent 4,903, et par des méthodes analogues MM. Awdéew en 1842, Weeren en 1854, et Klatzo en 1868, les nombres 4,71, 4,62 et 4,59. M. Debray trouva en 1855, par l'analyse de l'oxalate double de glucinium et d'ammonium, les nombres 4,61 à 4,71. Les déterminations les plus exactes ont été exécutées en 1880 par MM. Nilson et Pettersson, qui ont trouvé comme moyenne de quatre déterminations le nombre 4,552. La méthode de ces savants consistait dans la calcination du sulfate cristallisé de glucinium et le dosage de l'oxyde restant.

§ 7. — OXYDE DE GLUCINIUM (GlO ou GlO)

Extraction de la glucine. — Pour l'extraction de la glucine, on se sert généralement de l'émeraude, qui en contient environ 12 pour 100. La méthode la plus convenable pour l'extraction de l'oxyde est la suivante : on mélange le minéral très bien pulvérisé avec le double de son poids de carbonate de potassium et on fond la masse dans des creusets réfractaires. La masse fondue et bien porphyrisée est traitée par l'acide chlorhydrique; on évapore à siccité et on reprend le résidu par de l'eau acidulée. La solution filtrée est additionnée de sulfate de potassium ou d'ammonium, et on sépare par cristallisation d'alun la majeure partie de l'alumine. Par des cristallisations répétées on obtient vers la fin une solution qui contient seulement une quantité peu notable d'alumine et la presque totalité du glucinium. Par l'addition d'ammoniaque à cette solution, on précipite

l'hydrate de glucine, assez impur, qu'on dissout dans une solution tiède de carbonate d'ammonium. On filtre, on porte la solution à l'ébullition, et on obtient ainsi un précipité abondant et compact de carbonate de glucinium. Pour l'obtenir à l'état de pureté parfaite, il faut dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique et répéter le traitement décrit. Par la calcination du carbonate on obtient l'oxyde pur.

On a publié encore un nombre considérable de méthodes pour l'extraction de l'oxyde de glucinium. Ainsi M. Berthier, et plus tard M. Debray, recommandent de fondre le minéral avec de la chaux. Le dernier attaque la poudre du verre ainsi obtenu avec de l'acide azotique et évapore jusqu'à l'apparition des vapeurs rutilantes. Ensuite il traite la masse par une solution d'azotate d'ammoniaque qui dissout la chaux. Le résidu est traité par de l'acide azotique, qui ne laisse que la silice après une ébullition de quelques heures. On verse la solution dans un excès de carbonate d'ammoniaque et on laisse le précipité digérer pendant huit jours avec l'excès de cette solution. On traite alors la solution comme il a été dit plus haut.

M. Joy propose de fondre l'émeraude avec de l'oxyde de plomb ou du peroxyde de manganèse.

M. Gibbs décompose le minéral par le fluorure acide de potassium. Le produit de ce traitement cède à l'eau du fluorure double de glucinium et de potassium, mais le sel double d'aluminium reste insoluble. Ensuite on peut précipiter la solution à l'aide de l'ammoniaque; on obtient ainsi l'hydrate d'oxyde de glucinium. M. Scheffer fait usage d'un mélange de fluorure de calcium et d'acide sulfurique. Il chauffe vers la fin au rouge et reprend le résidu par l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique. Il sépare, par l'addition de sulfate d'ammonium, la majeure partie de l'alumine sous forme d'alun.

M. Debray a proposé encore de calciner, dans une cornue réfractaire, un mélange de poudre d'émeraude et de charbon dans un courant de chlore. Les chlorures de silicium et d'alumine sont plus volatils que le chlorure de glucinium, qui se concrète dans le col de la cornue.

Pour la séparation de la glucine de l'alumine, M. Berthier traite les hydrates, en suspension dans l'eau, avec de l'acide sulfureux. On obtient ainsi des sulfites dans la solution, qu'on porte à l'ébullition. Il se précipite de l'alumine et il reste dans la solution de la glucine. La séparation est, d'après M. Debray, assez imparfaite.

D'après M. Debray, on peut aussi traiter la solution neutre du sulfate par le zinc métallique; il se forme alors des sous-sulfates solubles de zinc et de glucinium, tandis que l'alumine se précipite. Après la séparation de la dernière, on peut précipiter le zinc à l'aide de l'hydrogène sulfuré, après avoir ajouté de l'acétate de sodium.

Propriétés de l'oxyde de glucinium anhydre. — L'oxyde de glucinium est une poudre légère et blanche, insoluble dans l'eau et fortement adhérente à la langue. Il est infusible, mais il se volatilise, d'après M. Caron, au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. Calciné avec du carbonate de sodium, il ne dégage pas d'acide carbonique (Atterberg). Il est assez facilement soluble dans les acides

et donne des sels de glucinium. Calciné avec du sel ammoniac, l'oxyde se volatilise, parce qu'il s'est formé du chlorure de glucinium.

Le poids spécifique est, d'après des déterminations de divers savants, égal à 3,016, ou, suivant H. Rose, après une calcination très forte, 3,021 à 3,027. La chaleur spécifique est, d'après MM. Nilson et Pettersson, 0,2471. L'oxyde est diamagnétique, d'après M. Angström.

La chaleur de neutralisation de la glucine est, d'après M. Thomsen, pour l'acide sulfurique, 8,048 cal., et, pour l'acide chlorhydrique, 6,822 cal.

Glucine cristallisée. — Par la calcination à une très haute température d'un mélange de silicate de glucinium et de carbonate potassique, M. Ebelmen a obtenu des cristaux hexagonaux, plus durs que le quartz et l'émeraude, de poids spécifique 3,02 à 3,06. Ces cristaux sont insolubles dans les acides, à l'exception de l'acide sulfurique concentré. Ce qui est le plus remarquable, c'est que les cristaux ont la même forme que les cristaux de l'alumine et de l'oxyde de zinc. M. Debray prépare l'oxyde cristallisé par calcination du carbonate ammoniacal de glucinium ou du sulfate en présence du sulfate potassique.

Hydrates de la glucine. — Il paraît en exister deux, l'un gélatineux et l'autre pulvérulent. L'hydrate gélatineux se précipite par l'addition d'ammoniaque à la solution d'un sel de glucinium. Il est blanc, a l'apparence de l'hydrate d'alumine, entraîne comme lui les matières organiques. Il est facilement soluble dans les acides, dans une solution de carbonate d'ammoniaque, dans la potasse et la soude caustiques, mais pas dans l'ammoniaque. Cet hydrate attire l'acide carbonique de l'air. Sa composition ne paraît pas constante, d'après les recherches de M. Bemmelen.

L'hydrate pulvérulent se sépare comme une poudre blanche et fine, si l'on porte à l'ébullition la solution étendue d'oxyde de glucinium dans la potasse.

Cet hydrate pulvérulent, qui a la composition $GlO,HO = GlO^2H^2$, ne fixe pas les substances organiques. D'après M. Gmelin, il ne se dissout ni dans la potasse ni dans le carbonate d'ammonium. Chauffé à la température de 200 degrés, il perd de l'eau.

§ 8. — SULFURE DE GLUCINIUM.

D'après Wöhler, le glucinium métallique brûle lorsqu'on le chauffe avec du soufre; mais, d'après MM. Debray, Nilson et Pettersson, le métal n'est pas attaqué par des vapeurs de soufre.

On n'obtient pas, d'après Wöhler, le sulfure par la calcination du sulfate dans un courant d'hydrogène.

M. Fremy n'a pas pu obtenir de sulfure par la calcination de l'oxyde dans des vapeurs de sulfure de carbone.

§ 9. — CHLORURE DE GLUCINIUM

SEL ANHYDRE (GlCl ou GlCl^2). — *Mode de formation.* — On l'obtient par l'action du chlore sec sur un mélange d'oxyde et de charbon. On façonne des boulettes de charbon et de glucine avec de l'huile et on les calcine dans un creuset fermé. Puis on les chauffe dans un tube de verre ou de porcelaine, qu'on fait traverser par un courant de chlore bien sec. Le chlorure formé se volatilise et se concrète dans les parties les moins chauffées du tube. On peut aussi, d'après Debray, obtenir le chlorure par l'action du chlore sur un mélange de charbon et d'émeraude.

Propriétés. — Le chlorure est une masse blanche, composée de cristaux soyeux, qui fond, au rouge sombre, en une liqueur brune et se volatilise à une température plus élevée. Il est cependant moins volatil que le chlorure d'aluminium. A l'air, il fume et se décompose en partie par l'humidité. Il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur. Fondu, il ne conduit pas l'électricité.

Sel hydraté. — La solution du sel anhydre dans l'eau ou de l'oxyde dans l'acide chlorhydrique dépose par l'évaporation, sur l'acide sulfurique, des cristaux incolores et tabulaires, $\text{GlCl} + 4\text{HO}$ ou $\text{GlCl}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$. Chauffé, le sel dégage de l'acide chlorhydrique et, par la calcination, on obtient de la glucine. Il est déliquescent à l'air et se dissout aisément dans l'eau et dans l'alcool.

Chlorure de glucinium avec de l'éther. — Atterberg a obtenu, par l'action de l'éther anhydre sur le chlorure anhydre, des prismes à six pans fusibles déjà au-dessous du point de l'ébullition de l'éther. Calciné, le composé dégage des vapeurs inflammables et donne un résidu de glucine. La composition correspond à la formule $\text{GlCl} + 2\text{C}^4\text{H}^5\text{O}$ ou $\text{GlCl}^2, 2(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$.

§ 10. — CHLORURES DOUBLES DE GLUCINIUM

Chloromercurate de glucinium ($2\text{GlCl}, 3\text{HgCl}, 6(?)\text{HO}$ ou $2\text{GlCl}^2, 3\text{HgCl}^2, 6(?)\text{H}^2\text{O}$). — Il cristallise d'une solution sirupeuse en tables rhombiques et volumineuses bien formées. Le sel est fort déliquescent (Atterberg).

Chloroaurate de glucinium. — D'après Atterberg, on obtient, par l'évaporation des sels simples, en proportions correspondant à la formule ($\text{AuCl}^3, 2\text{GlCl}$ ou $\text{AuCl}^3, \text{GlCl}^2$), de grands cristaux tétraonaux. La solution de ce sel dans l'eau pure dépose un autre chloroaurate contenant probablement : $\text{AuCl}^3, \text{GlCl}$ ou $2\text{AuCl}^3, \text{GlCl}^2$.

Chloroplatinate de glucinium ($\text{GlCl}, \text{PtCl}^2, 8\text{HO}$ ou $\text{GlCl}^2, \text{PtCl}^2, 8\text{H}^2\text{O}$). — Il cristallise d'une solution concentrée en octaédres à base carrée, dont les angles

sont d'environ 115 degrés sur les arêtes culminantes et 99 degrés sur les arêtes des bases. Le sel perd 4 H₂O à 100 degrés. Il est inaltérable à l'air sec, déliquescent dans l'air humide. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther (Thomsen, Marignac, Welkow).

Chloroplatinite de glucinium (GCl, PtCl, 5 HO ou GCl³PtCl², 5 H²O). — Il forme des rhomboédres couleur de rubis, très déliquescents dans l'air humide, inaltérables à l'air sec (Nilson).

Chloropalladate de glucinium (GCl, PdCl², 8 HO ou GCl³PdCl⁴, 8 H²O). — Il forme des tables tétraogonales, couleur brun foncé. Il perd toute son eau à 130 degrés (Welkow).

Chloropalladite de glucinium (GCl, PdCl, 6 HO ou GCl²PdCl², 6 H²O). — Tables d'un brun foncé, très hygroscopiques, qui perdent de l'eau à l'air sec (Welkow).

Chlorostannate de glucinium (GCl, SnCl², 8 HO ou GCl², SnCl⁴, 8 H²O). — Pyramides rhombiques, mal développées et déliquescentes (Atterberg).

§ 11. — OXYCHLORURES DE GLUCINIUM

Le glucinium donne des oxychlorures en partie solubles, en partie insolubles. Ils sont tous peu stables et en conséquence leur composition n'est pas bien établie. M. Atterberg a trouvé qu'une solution de chlorure dissout du carbonate de glucinium, mais que la solubilité croît avec la concentration de la solution. L'oxychlorure formé avec une solution au maximum de concentration paraît correspondre à la proportion GCl, 3 GIO ou G⁴O²Cl². Si l'on étend la solution avec de l'eau et que l'on porte à l'ébullition, il se dépose un oxychlorure amorphe et insoluble, GCl, 12 GIO, 22 HO ou G¹³Cl²(OH)²⁴, 10 H²O. Dans la solution, reste un autre oxychlorure contenant : GCl, GIO, HO ou GCl, OII.

§ 12. — BROMURE DE GLUCINIUM

Le métal brûle, d'après Wöhler, dans la vapeur de brome et donne ainsi des aiguilles allongées et volatiles de bromure anhydre. Le bromure hydraté a été obtenu par M. Berthelot en cristaux, mais M. Atterberg n'a pas pu obtenir de sel cristallisé par la voie humide. D'après Balard, le chlore attaque très peu la glucine en suspension dans l'eau.

§ 13. — IODURE DE GLUCINIUM

D'après M. Debray, le glucinium métallique se combine avec l'iode au rouge

sombre et sans élévation de la température. Le produit est moins volatil que le chlorure. Chauffé en présence de l'oxygène, l'iodure se décompose facilement. Il se forme de l'iode libre et de la glucine. D'après Wöhler, l'iodure est très volatil.

§ 14. — FLUORURE DE GLUCINIUM

La solution de la glucine dans l'acide fluorhydrique donne, d'après Berzelius, par l'évaporation à douce chaleur, une masse gommeuse, transparente, qui devient opaque à 100 degrés. Chauffé davantage, le produit se boursoufle comme l'alun et perd, par la calcination, de l'acide fluorhydrique. Le sel, calciné après dessiccation, est entièrement soluble dans l'eau. On obtient dans la solution avec l'ammoniaque, des précipités d'oxyfluorures.

§ 15. — FLUORURES DOUBLES

Le fluorure de glucinium donne des combinaisons cristallisées avec les fluorures de métaux électropositifs.

Fluorures doubles de potassium et de glucinium. — Il en existe deux :

1° GIFl, KFl ou $\text{GIFl}^2, 2 \text{KFl}$. — Il a été obtenu par MM. Awdécw, Marignac et Gibbs en cristaux solubles dans 50 parties d'eau à 20 degrés et dans 19 parties d'eau bouillante.

Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit :

$$m : m = 120^{\circ}, 34', \quad p : e^2 = 124^{\circ}, 0' \quad (\text{Marignac}).$$

Formes : $m, b^{1/2}, b^4, p, e^2$.

2° $2 \text{GIFl}, \text{KFl}$ ou $\text{GIFl}^2, \text{KFl}$. — Il a été obtenu par M. Marignac par l'évaporation des solutions des sels simples contenant un excès de fluorure de glucinium. Le sel forme des croûtes dures qui entrent en fusion au rouge et donnent par cristallisation le sel 1.

Fluorures doubles de sodium et de glucinium. — Il en existe aussi deux, à savoir :

1° GlFl, NaFl ou $\text{GlFl}^2, 2 \text{NaFl}$. — Ce sel forme, d'après Marignac, de petits cristaux durs et brillants qui, par la chaleur, fondent en une masse vitreuse. Il est dimorphe.

Première forme : Système du prisme rhomboïdal droit :

$$m : m = 104^{\circ}, 0' . \quad a^1 : a^4 = 131^{\circ}, 44' \quad (\text{Marignac}).$$

Formes observées : m, h^4, a^1, a^2 .

Seconde forme : Système du prisme rhomboïdal oblique :

$$m : m = 111^{\circ}, 16'; e^1 : e^1 = 91^{\circ}, 16'; d^{1/2} : d^{1/2} = 125^{\circ}, 20' \quad (\text{Marignac}).$$

Formes habituelles : $p, m, d^{1/2}, e^1, b^{1/2}, a^1$.

2° $2\text{GlF}, \text{NaFl}$ ou $\text{GlF}^2, \text{NaFl}$. — Il ne cristallise pas.

Fluorure double d'ammonium et de glucinium ($\text{GlF}, \text{AzH}^4\text{Fl}$ ou $\text{GlF}^2, 2\text{AzH}^4\text{Fl}$). — Il forme des cristaux brillants, isomorphes avec le sel de potassium. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit :

$$m : m = 120^{\circ}, 44'; p : e^2 = 124^{\circ}, 10' \quad (\text{Marignac}).$$

Formes : $m, b^{1/2}, p, g^1, e^2, e^1$.

Fluosilicate de glucinium. — Il forme, d'après Berzelius, des cristaux solubles, mais MM. Marignac et Atterberg n'ont pu obtenir qu'un sirop incristallisable, dégageant des vapeurs de fluorure silicique.

§ 16. — SÉLÉNIURE DE GLUCINIUM

Le sélénium et le glucinium métallique se combinent avec incandescence et donnent une masse grisâtre et cristalline, qui est peu soluble dans l'eau (Wöhler). Les sels de glucinium donnent avec le selenhydrate d'ammonium un précipité rouge (Berzelius).

§ 17. — PHOSPHORE DE GLUCINIUM

Le glucinium métallique, chauffé dans des vapeurs de phosphore, brûle avec éclat et donne une poudre grise, qui dégage avec l'eau de l'hydrogène phosphoré.

§ 18. — CYANURE DE GLUCINIUM

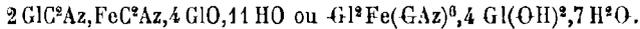
Il n'existe pas à l'état isolé. Les solutions de sels de glucinium donnent avec le cyanure de potassium un précipité d'hydrate.

Ferrocyanure de glucinium. — Le sulfate de glucinium n'est pas précipité par le ferrocyanure de potassium, et la solution des sels mélangés dépose à chaud du bleu de Prusse.

Les solutions très concentrées des sels simples donnent une masse blanc verdâtre, qui, traitée par l'eau, laisse un précipité blanc, tandis que l'acide ferrocyanhydrique se dissout.

Par l'addition d'ammoniaque à la solution de sulfate de glucinium et de

ferrocyanure de potassium on obtient un précipité, d'après Atterberg, ayant la composition :



Platinocyanure de glucinium ($\text{GlC}^2\text{Az}, \text{PtC}^2\text{Az}, 4 \text{HO}$ ou $\text{Gl}(\text{GAz})^2\text{Pt}, 4 \text{H}^2\text{O}$). — D'après M. Toczynski, ce sel est isomorphe avec le sel correspondant de magnésium; d'après M. Atterberg, cet isomorphisme n'existe pas. La solution dépose, d'après M. Atterberg, des cristaux jaunes et grenus, qui, en perdant de l'eau, deviennent rouges.

§ 19. — SULFOCYANATE DE GLUCINIUM

La solution du carbonate dans l'acide sulfocyanique se décompose, d'après M. Atterberg, par l'évaporation et il se dépose de l'acide persulfocyanique.

SELS OXYGÉNÉS DE GLUCINIUM

§ 20. — SULFITE DE GLUCINIUM

Une solution d'acide sulfureux dissout l'hydrate de glucine. Par l'évaporation sur l'acide sulfurique on n'obtient pas de sel cristallin, mais par l'addition d'alcool il se forme une masse sirupeuse (Atterberg). D'après Berthier, la solution ne dépose pas par l'ébullition, mais si elle contient de l'alumine en même temps que de la glucine, il se précipite de la glucine avec l'alumine (Böttlinger).

§ 21. — SULFATE DE GLUCINIUM

Sulfate de glucinium neutre ($\text{GlOSO}^3, 4 \text{HO}$ ou $\text{GlSO}^4, 4 \text{H}^2\text{O}$). — Ce sel cristallise très bien en présence de l'acide libre, en grands cristaux. Il se dissout à la température ordinaire dans son poids d'eau et dans l'eau bouillante en toutes proportions. La solution possède une réaction acide. Il est moins soluble dans l'eau contenant de l'acide libre. Il est insoluble dans l'alcool absolu. A l'air sec il s'effleurit et, soumis à l'action de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation. A la calcination il se décompose avec boursoufflement en laissant un résidu de glucine. A 100 degrés le sel perd 2 équiv. HO, à 150 degrés encore 1 équiv. et à 180 degrés la totalité (Atterberg). Le sulfate se dissout dans l'eau d'après les déterminations de M. Thomsen avec un dégagement de 550 cal. Le poids spécifique du sulfate cristallisé est égal à 1,713; celui du sulfate anhydre 2,443. La chaleur spécifique du sulfate anhydre est 0,1978 (Nilson et

Pettersson). Les cristaux appartiennent au système du prisme droit à base carrée :

$$a^4 : a^4 = 86^{\circ}, 47' \text{ (Topsöe).}$$

Formes observées : m, a^4 . Double réfraction à un axe négatif.

Il paraît probable qu'il existe un sulfate contenant 7 équiv. HO. Du moins M. Klatzo a analysé un sel pareil et MM. Marignac et Atterberg ont obtenu accidentellement ce sulfate, qui, d'après M. Klatzo, peut cristalliser en toutes proportions avec les sulfates de la série magnésienne (voy. § 5).

Sulfates basiques. — La solution de sulfate neutre dissout selon la concentration des quantités variables d'hydrate de glucine. Au maximum de saturation elle renferme un sel basique contenant $3\text{GIO},\text{SO}^3$. Après l'évaporation, le sel forme une masse gommeuse, qui perd la totalité de l'acide sulfurique par la calcination. Le sel est décomposé par l'addition d'eau à la solution. Il se sépare une poudre blanche, $8\text{GIO},\text{SO}^3$, et il reste dans la solution un sel $2\text{GIO},\text{SO}^3$. Par l'évaporation on obtient une masse gommeuse contenant après la dessiccation à 100 degrés 3 équiv. HO (Atterberg).

§ 22. — SULFATES DOUBLES

Sulfates de glucinium et de potassium. — Il en existe deux, un neutre et un acide.

Sel neutre ($\text{GIOSO}^3, \text{KOSO}^3, 2\text{HO}$ ou $\text{GIK}^2 2 \text{SO}^4, 2\text{H}^2\text{O}$). — Il a été obtenu déjà par Vauquelin. Il se dépose des solutions des sels simples sous forme d'une poudre cristalline ou en croûtes. Il est peu soluble dans l'eau froide, aisément soluble dans l'eau chaude (Awdéew, Atterberg). Le sel cristallisé à — 2 degrés — 3 degrés renferme, d'après M. Klatzo, 3 HO.

Sel acide ($\text{GIOSO}^3, 2\text{KOSO}^3, \text{SO}^3, 5\text{HO}$ ou $\text{GIK}^2 2 \text{SO}^4, 2\text{KHSO}^4, 4\text{H}^2\text{O}$). — Par l'addition d'acide sulfurique à la solution du sel précédent et par l'évaporation sur l'acide sulfurique, M. Atterberg a obtenu ce sel en aiguilles minces, réunies en masses arrondies. Le sel est très soluble dans l'eau, mais par la cristallisation de sa solution, on obtient d'abord du sulfate potassique neutre, puis le sel double.

Sulfate de glucinium et d'ammonium ($\text{GIOSO}^3, \text{AzH}^1\text{OSO}^3, 2\text{HO}$ ou $\text{GI}(\text{AzH}^1)^2 \text{SO}^4, 2\text{H}^2\text{O}$). — Il forme une masse cristalline, qui perd la totalité de son eau de cristallisation au-dessous de 110 degrés (Atterberg).

Sulfate de glucinium et de sodium ($3\text{GIOSO}^3, 2\text{NaOSO}^3, 12\text{HO}$ ou $\text{GI}^3\text{Na}^4(\text{SO}^4)^5, 12\text{H}^2\text{O}$). — Il cristallise d'une solution sirupeuse en aiguilles radiées, inaltérables à l'air.

Sulfate de glucinium et de méthyle ($\text{GlO}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}, 2\text{SO}^3, 4\text{HO}$ ou $\text{Gl}(\text{CH}^3)^2 2\text{SO}^4, 4\text{H}^2\text{O}$). — Il cristallise en prismes aplatis et déliquescents (Alén).

Sulfate de glucinium et d'éthyle ($\text{GlO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}, 2\text{SO}^3, 4\text{HO}$ ou $\text{Gl}(\text{C}^2\text{H}^5)^2 2\text{SO}^4, 4\text{H}^2\text{O}$). — Il forme des feuilles cristallines, déliquescentes (Alén).

Sulfate de glucinium et d'amyle ($\text{GlO}, \text{C}^6\text{H}^11\text{O}, 2\text{SO}^3, 4\text{HO}$ ou $\text{Gl}(\text{C}^3\text{H}^7)^2 2\text{SO}^4, 4\text{H}^2\text{O}$). — Petites écailles déliquescentes (Alén).

§ 23. — HYPOSULFATE DE GLUCINIUM

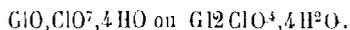
Ce sel n'existe pas à l'état solide, et ses solutions se décomposent pendant la concentration avec dégagement d'acide sulfureux. Il reste vers la fin seulement du sulfate de glucinium (Marignac, Atterberg).

§ 24. — CHLORATE DE GLUCINIUM

La solution de ce sel se décompose pendant la concentration (Atterberg).

§ 25. — PERCHLORATE DE GLUCINIUM

Par la double décomposition entre le perchlorate de baryum et le sulfate de glucinium, M. Atterberg a obtenu ce sel, qui forme des aiguilles allongées, très déliquescentes, ayant pour composition :



§ 26. — BROMATE DE GLUCINIUM

Il forme une masse gommeuse (Marignac).

§ 27. — IODATE DE GLUCINIUM

Ce sel n'a pas été obtenu cristallisé (Marignac).

§ 28. — PERIODATE DE GLUCINIUM

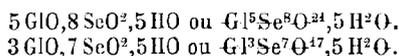
D'une solution de carbonate de glucinium dans l'acide periodique, M. Atterberg a obtenu des cristaux tabulaires, $3\text{GlO}, \text{IO}^7, 11\text{HO}$ ou $\text{Gl}^32\text{IO}^5, 11\text{H}^2\text{O}$, et

des eaux mères par l'addition d'une solution de sulfate basique de glucinium, une poudre cristalline, $3 \text{GlO}, 10^7, 13 \text{HO}$ ou $\text{Gl}^{12} \text{IO}^5, 13 \text{H}^2\text{O}$.

La solution du periodate possède une saveur acerbe et astringente, différente de la saveur sucrée des autres sels de glucinium.

§ 29. — SÉLÉNITES DE GLUCINIUM

Berzelius, ainsi que M. Muspratt, mentionne l'existence de sélénites solubles et insolubles. M. Atterberg a obtenu d'une solution de glucine dans l'acide sélénieux, par addition d'ammoniaque en quantité insuffisante pour la précipitation complète, une poudre blanche et amorphe, constituant le sel basique, $3 \text{GlO}, 2 \text{SeO}^2, 6 \text{HO}$ ou $\text{Gl}^3(\text{OH})^2 \text{SeO}^3, 5 \text{H}^2\text{O}$. Il a analysé aussi un autre sel basique et amorphe, $2 \text{GlO}, \text{SeO}^2, 4 \text{HO}$ ou $\text{Gl}^2(\text{OH})^2 \text{SeO}^3, 3 \text{H}^2\text{O}$. M. Nilson a préparé, par l'addition du sélénite neutre de sodium à la solution très diluée de sulfate de glucinium, un précipité blanc de la composition $5 \text{GlO}, 2 \text{SeO}^2, 10 \text{HO}$ ou $\text{Gl}^5 \text{Se}^2 \text{O}^9, 10 \text{H}^2\text{O}$. En outre de ce sel basique, M. Nilson a analysé deux sels acides et le sel neutre, $\text{GlOSeO}^2, 2 \text{HO}$ ou $\text{GlSeO}^3, 2 \text{H}^2\text{O}$, qu'il a préparé par l'action de l'acide sélénieux très concentré sur le sel basique précédent. Le sel neutre forme des masses globulaires et gommeuses. Les deux sels acides sont cristallins et peu solubles. Ils ont pour formules :



§ 30. — SÉLÉNIATE DE GLUCINIUM ($\text{GlO}, \text{SeO}^2, 4 \text{HO}$ ou $\text{GlSeO}^4, 4 \text{H}^2\text{O}$)

Il forme des cristaux transparents, appartenant au système du prisme rhomboïdal droit, d'après M. Topsøe :

$$\begin{aligned} &a^1 : a^1 = 84^{\circ}, 9^1; \quad e^1 : e^1 = 86^{\circ}, 31'. \\ &\text{Les formes habituelles sont : } a^1, e^1, a^{1/2}, b^{1/2}, p. \end{aligned}$$

Le sel est aisément soluble dans l'eau et perd à 100 degrés la moitié de son eau de cristallisation. Le poids spécifique est égal à 16,63 ou 16,90 (Atterberg).

M. Topsøe a fait l'observation très intéressante que le séléniate de glucinium, bien qu'il cristallise dans un autre système que le sulfate, peut former avec lui des mélanges isomorphes. Les cristaux des sels mixtes appartiennent au système tétragonal s'ils contiennent pour 1 équiv. Se 7,33 équiv. S, mais ils sont rhombiques s'ils contiennent pour 1 équiv. Se moins de 4 équiv. S.

§ 31. — TELLURITE ET TELLURATE DE GLUCINIUM

Ce sont des précipités insolubles (Berzelius).

LE GLUCINIUM ET SES COMPOSÉS.

§ 32. — DIPLATINOAZOTITE DE GLUCINIUM ($\text{GlO}_2\text{PtAzO}^4, 9\text{HO}$ ou $\text{GlAz}^4\text{Pt}^2\text{O}^9, 9\text{H}^2\text{O}$)

La solution obtenue par double décomposition entre le sel de baryum et le sulfate de glucinium donne, après évaporation, des cristaux microscopiques d'un rouge vif, peu solubles dans l'eau (Nilson).

§ 33. — IODOPLATINOAZOTITE DE GLUCINIUM ($\text{GlOPtIAzO}^3, 6\text{HO}$ ou $\text{GlAz}^2\text{O}^4\text{I}^2\text{Pt}, 6\text{H}^2\text{O}$)

Il se sépare en feuilles jaunes d'une solution sirupeuse. Le sel est très soluble et très hygroscopique (Nilson).

§ 34. — AZOTATES DE GLUCINIUM

Par voie de double décomposition entre l'azotate de baryum et le sulfate de glucinium, M. Ordway a obtenu un azotate cristallisable, auquel il assigne la composition $\text{GlOAzO}^5, 3\text{HO}$ ou $\text{Gl}^2\text{AzO}^3, 3\text{H}^2\text{O}$. Le sel est peu stable; il perd la moitié de son acide azotique à 100 degrés et la totalité à 200 ou 250 degrés. Chauffé pendant vingt heures au bain-marie, le sel neutre laisse un résidu gommeux soluble dans l'eau. Ce résidu constitue le sel basique $2\text{GlO}, \text{AzO}^5, 3\text{HO}$ ou $\text{GlOHAzO}^3, \text{H}^2\text{O}$. Un sel encore plus basique, $3\text{GlO}, \text{AzO}^5$ ou $\text{Gl}^3\text{Az}^2\text{O}^8$, se forme ou par l'addition d'ammoniaque à la solution du sel neutre, ou par la dissolution de l'hydrate dans la même solution.

§ 35. — HYPOPHOSPHITE DE GLUCINIUM

La solution de la glucine dans l'acide hypophosphoreux donne, par l'évaporation dans le vide, un résidu amorphe (Rose).

§ 36. — PHOSPHITE DE GLUCINIUM

Le phosphite d'ammonium et le chlorure de glucinium donnent un précipité blanc qui, chauffé, dégage de l'hydrogène phosphoré (Rose).

§ 37. — ORTHOPHOSPHATES DE GLUCINIUM

Orthophosphate tribasique ($3\text{GlO}, \text{PO}^5, 7\text{HO}$ ou $\text{Gl}^3\text{PO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$). — L'orthophosphate bisodique donne, avec le sulfate neutre de glucinium, un précipité blanc et volumineux. Le sel perd 4 HO à 100 degrés. Il ne fond pas à la calci-

nation. M. Atterberg mentionne encore un phosphate de la même composition, mais contenant seulement 6 HO.

Si l'on dissout de la glucine dans l'acide phosphorique, en ajoutant de l'alcool à la solution, on obtient une masse visqueuse, qui se solidifie bientôt et devient grenue. C'est le sel $2\text{GlO}, \text{HO}, \text{PO}^5, 6\text{HO}$ ou $\text{GlHPO}^4, 3\text{H}^2\text{O}$ (Atterberg).

Orthophosphate de glucinium et d'ammonium. — M. Rössler a obtenu, sous la forme d'une poudre blanche compacte et cristalline, un sel double renfermant 76,4 pour 100 de $2\text{GlO}, \text{PO}^5$ et 44,4 pour 100 d' AzH^4 . Pour obtenir ce sel, il a ajouté une solution d'un sel de glucinium à un excès d'orthophosphate ammoniacal, dissous le précipité dans l'acide chlorhydrique, chauffé le tout et additionné peu à peu d'ammoniaque. Il a ainsi obtenu un produit visqueux, qui se change bientôt en une poudre cristalline. Par ce procédé, M. Rössler a pu précipiter complètement la glucine. En présence de l'alumine, on peut prévenir la précipitation de cette dernière base par un peu d'acide citrique.

Orthophosphate de glucinium, d'ammonium et de sodium ($\text{GlO}, \text{NaO}, \text{AzH}^4\text{O}, \text{PO}^5, 7\text{HO}$ ou $\text{GlNa}^2(\text{AzH}^4)^2, 2\text{PO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$). — Ce sel a été obtenu par Scheffer en précipitant un mélange d'azotate de glucinium et de sel ammoniac avec du phosphate de sodium. Le sel triple forme une poudre cristalline ou grenue.

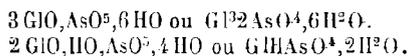
Orthophosphate de sodium et de glucinium ($2\text{GlO}, \text{NaO}, \text{PO}^5$ ou GlNaPO^4). — Ce sel a été obtenu par voie sèche. Il se forme, d'après Waltroth, par l'action du sel de phosphore en fusion sur la glucine.

§ 38. — PYROPHOSPHATE DE GLUCINIUM

Le pyrophosphate de sodium donne avec l'azotate de glucinium un précipité blanc, qui possède, d'après M. Scheffer, la composition $2\text{GlO}, \text{PO}^5, 5\text{HO}$. D'après M. Atterberg, le pyrophosphate de glucinium se dissout dans un excès du sel sodique et la solution du sel double ainsi formé ne donne pas de précipité avec le sulfate d'ammonium.

§ 39. — ARSÉNIATES DE GLUCINIUM

M. Atterberg a analysé deux arsénates de glucinium, qui correspondent aux orthophosphates :



Ces deux sels sont obtenus de la même manière que les phosphates, auxquels ils ressemblent.

§ 40. — SILICATES DE GLUCINIUM

Il se trouve dans la nature plusieurs minéraux renfermant du silicate de glucinium :

La phénakite ($2\text{GlO}, \text{SiO}^2$ ou Gl^2SiO^4). — Elle forme des cristaux incolores et transparents, du système hexagonal, tétrartoédrique :

$$p : e^2 = 127^\circ, 21' \quad (\text{Kokscharow}).$$

Les combinaisons les plus habituelles sont : pd^4 ; $e^2d^1pb^1$; $d^1(b^{1/3}d^1d^{1/3})e^2$; pb^2 .

Le clivage est peu distinct suivant p et d^1 . Les cristaux sont souvent mâclés parallèlement à e^2 . Dureté, 7,5. Densité, 2,96 — 3. Le minéral est infusible et inattaquable par les acides.

L'émeraude ($3\text{GlOSiO}^2, \text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^2$ ou $3\text{GlSiO}^3, \text{Al}^2\text{SiO}^3$). — Il cristallise dans le système hexagonal :

$$p : b^{1/2} = 131^\circ, 10' \quad (\text{Des Cloizeaux}).$$

Les formes habituelles sont : $m, p, a^1, h^1, h^2, b^1, b^{1/2}$.

Clivage assez net suivant p , moins net suivant m . Double réfraction peu énergique à un axe, négative. Les cristaux sont transparents ou opaques, généralement verts ou verdâtres. Dureté, 7,5 à 8. Densité, 2,677 à 2,759. Le minéral est difficilement fusible et inattaquable par les acides.

L'euclase ($2\text{GlOSiO}^2, \text{Al}^2\text{O}^3, \text{HO}$ ou $\text{GlAl}(\text{OH})\text{SiO}^4$). — Ce minéral cristallise dans le système du prisme rhomboïdal oblique :

$$m : m = 144^\circ, 45'; p : h^1 = 100^\circ, 16'; e^1 : e^1 = 143^\circ, 42' \quad (\text{Schabus}).$$

Les formes habituelles sont : $p, e^1, e^{1/2}, m, h^1, g^1, g^2, g^3, d^{1/2}, b^1, b^{1/2}, a$.

Le clivage est assez facile et très net suivant g^1 , plus difficile suivant a^1 et h^1 . Double réfraction énergique. — La couleur est verte. Dureté, 7,5. Densité, 3,00 à 3,10. Difficilement fusible, inattaquable par les acides.

La leucophane ($\text{NaFl}, 3\text{GlO}, 3\text{CaO}, 5\text{SiO}^2$). — Elle cristallise dans le système du prisme rhomboïdal oblique :

$$p : e^2 = 151^\circ, 29'; p : b^1d^{1/3}g^1 = 111^\circ, 36'; g^1 : b^1d^{1/3}g^1 = 146^\circ, 14' \quad (\text{Groth}).$$

Mâcles suivant p . Formes : $m, p, b^{1/2}, g^1, e^2, b^1d^{1/3}g^1$.

La leucophane est blanche avec une teinte verdâtre ou jaunâtre, semi-transparente. Densité, 2,96 à 2,98. Dureté, 3,5 — 4,0. Fusible au chalumeau. Attaquable par les acides.

La mélinophane. — Ce minéral possède à peu près la composition de la leucophane, mais il appartient au système du prisme droit à base carrée :

$$b^{1/2} : b^{1/2} = 122^{\circ}, 23' \text{ (Bertrand).}$$

Les cristaux sont rares : formes : $b^{1/2}$, a^1 .

La mélinophane forme des lamelles jaunes, transparentes. Dureté, 5. Densité, 3,018. Fusible et décomposable par les acides.

La helwine ($\text{MnS}, 3[2 \text{FeMnSiO}_3, \text{SiO}_2]$). — Elle cristallise dans le système cubique avec hémiedrie tétraédrique. Le clivage est peu net suivant les faces de deux tétraèdres. Couleur jaune de miel. Dureté, 6 à 6,5. Densité, 3,4-3,3. Fusible au chalumeau. Décomposable par les acides.

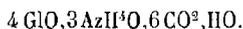
§ 41. — CARBONATES DE GLUCINIUM

Carbonate neutre ($\text{GlOCO}_2, 4\text{HO}$ ou $\text{GlG}\Theta^3, 4\text{H}^2\text{O}$). — D'après M. Klatzo, la solution de l'hydrate de glucine dans l'eau, saturée d'acide carbonique, donne par évaporation dans l'acide carbonique sec le sel neutre sous la forme cristalline. Le sel perd à 100 degrés toute son eau et à 200 degrés la moitié de son acide carbonique.

Carbonates basiques. — Le précipité que donne le carbonate de sodium avec le sulfate de glucinium constitue le sel $3\text{GlO}, \text{CO}_2$ (Parkmann). Le carbonate de glucinium est soluble dans une solution de carbonate d'ammonium, et la solution dépose par l'ébullition des poudres volumineuses d'une composition variable et contenant de l'ammoniaque.

§ 42. — CARBONATES DOUBLES

Carbonate de glucinium et d'ammonium. — M. Debray a obtenu un sel double dont la composition est représentée par la formule :



Il l'a préparé par l'addition d'alcool à la solution de carbonate de glucinium dans un excès de carbonate d'ammonium. Le sel forme des petits cristaux transparents, aisément solubles dans l'eau, mais presque insolubles dans l'alcool. Il se décompose à l'air.

Carbonate de glucinium et de potassium. — M. Debray a obtenu de la même manière que le sel précédent un sel double analogue.

§ 43. — CHROMATE DE GLUCINIUM

L'acide chromique en solution dissout l'hydrate de glucinium, mais il est impossible d'obtenir un sel neutre à l'état solide. Le chromate neutre de potassium donne avec le sulfate de glucinium un précipité de sel basique $14 \text{GIO}, \text{CrO}^3, 23 \text{HO}$ (Atterberg).

§ 44. — MOLYBDATES DE GLUCINIUM

Lorsqu'on chauffe à l'ébullition l'hydrate de glucinium avec de l'acide molybdique, on obtient une masse blanche, composée d'aiguilles microscopiques et entrelacées, qui ont pour composition $2 \text{GIO}, \text{MoO}^3, 3 \text{HO}$. Il reste dans la solution un sel cristallisable qui paraît avoir pour formule $\text{GIO}_2 \text{MO}^3, n \text{HO}$.

§ 45. VANADATE DE GLUCINIUM

C'est, d'après Berzelius, un précipité jaune, qui se dissout dans l'eau en la colorant en jaune.

§ 46. — ALUMINATE DE GLUCINIUM ($\text{GIO}, \text{Al}^3\text{O}^3$ ou GAl^2O^4)

Il se trouve dans le règne minéral à l'état de *cymophane* ou *chrysobérid*, du système du prisme rhomboïdal droit :

$$b^{1/2} : b^{1/2} = 139^{\circ}, 53'; e^1 : e^1 = 119^{\circ}, 46'.$$

Formes : $h^1, g^1, e^1, g^3, b^{1/2}, e^3, g^5$, etc.

Mâcles assez fréquentes (l'*alexandrite*); plan d'assemblage parallèle à e^1 . Trichroïsme très marqué. Dureté, 8,5. Densité, 3,65 à 3,8. Couleur jaune verdâtre ou vert de chrome. Inattaquable aux acides. Infusible au chalumeau.

En fondant de l'alumine et de la glucine avec de l'acide borique et de la chaux dans un four à porcelaine, M. Ebelmen a obtenu du cymophane artificiel, de densité 3,72 à 3,759. MM. Deville et Caron ont chauffé du fluorure d'aluminium et du fluorure de glucinium dans un creuset de charbon, dans lequel ils ont placé un petit creuset avec de l'acide borique. Après avoir chauffé le tout au blanc pendant quelques heures, ils ont trouvé le petit creuset tapissé de cristaux incolores de cymophane.

§ 47. — FORMIATE DE GLUCINIUM

Il se dépose d'une solution très concentrée en cristaux indistincts (Atterberg).

§ 48. — ACÉTATE DE GLUCINIUM

Il est très soluble et forme une masse amorphé et gommeuse. D'après M. Ordway, un sel hexabasique $6 \text{GlO}, \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3$ peut exister à l'état de solution.

§ 49. — OXALATES DE GLUCINIUM

D'après Vauquelin et Debray, le glucinium ne paraît pas donner un oxalate neutre et cristallisable. De la solution évaporée presque à consistance sirupeuse, M. Atterberg a obtenu des cristaux indistincts.

La solution de l'oxalate peut dissoudre de l'hydrate de glucinium, mais par l'addition d'eau à la solution on obtient un oxalate basique $7 \text{GlO}, \text{C}^2\text{O}^3, 12 \text{HO}$ ou $\text{Gl}^2\Theta^4 6 \text{Gl}(\Theta\text{H})^2, 6 \text{H}^2\Theta$ (Atterberg).

La solution séparée de ce précipité donne par l'évaporation une masse gommeuse et transparente d'une composition variable. Une fois il a obtenu un produit de la composition $2 \text{GlO}, \text{C}^2\text{O}^3, 2 \text{HO}$ ou $\text{Gl}^2(\Theta\text{H})^2 \text{C}^2\Theta^4, \text{H}^2\Theta$.

§ 50. — OXALATES DOUBLES

Oxalate de glucinium et de potassium ($\text{GlOC}^2\text{O}^3, \text{KOC}^2\text{O}^3$ ou $\text{GlK}^2 2 \text{C}^2\Theta^4$). — Il a été obtenu par la dissolution du carbonate de glucinium dans une solution de bioxalate de potassium. C'est un sel peu soluble, cristallin et inaltérable à l'air.

Oxalate basique de glucinium et de potassium ($2 \text{GlO}, \text{KO}, 2 \text{C}^2\text{O}^3, 3 \text{HO}$ ou $\text{Gl}(\Theta\text{H})\text{K}^2 \text{C}^2\text{O}^4, \text{H}^2\Theta$). — Il se forme lorsqu'on dissout de l'hydrate de glucinium dans une solution du sel précédent. Par l'évaporation sur l'acide sulfurique on obtient de grands cristaux éclatants. Chauffé à 170 degrés, le sel perd environ 2HO (Philipp).

Oxalate de glucinium et d'ammonium ($\text{GlOC}^2\text{O}^3, \text{AzH}^4\text{OC}^2\text{O}^3$ ou $\text{Gl}(\text{AzH}^4)^2 2 \text{C}^2\Theta^4$). — Il a été obtenu par M. Debray dans la même manière que le sel de potassium, auquel il ressemble. Il cristallise dans le système du prisme rhomboïdal oblique.

$$m : m = 7^{\circ}, 18', a : c = 2^{\circ}, 29'; e^2 : e^2 = 99^{\circ}, 50' \quad (\text{Shadwell}).$$

Les formes plus habituelles sont : $p, \sigma^2, \alpha^4, h', \alpha^2, m, e^1, e^2$.

§ 51. — SUCCINATES DE GLUCINIUM

Une solution d'acide succinique dissout le carbonate de glucinium, mais la solution se trouble lorsqu'on la chauffe et dépose un précipité blanc. Lorsqu'on

éva-pore la solution, séparée de ce sel basique, on obtient des petits cristaux de formule : $2\text{GlO}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^6, 4\text{HO}$ ou $\text{GlC}^4\text{H}^4\text{O}^4, 2\text{H}^2\text{O}$ (Atterberg).

La solution du sulfate basique de glucinium donne avec le succinate d'ammonium un précipité volumineux d'un sel basique $4\text{GlO}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^6, 6\text{HO}$ ou $(\text{GlOH})^2\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4, 2\text{H}^2\text{O}$.

Une solution d'acide succinique dissout, d'après Atterberg, des quantités équivalentes des carbonates de glucinium et de sodium et donne par l'évaporation des pyramides rhombiques. Atterberg donne avec réserve la formule $2(2\text{GlO}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^6), 3(2\text{NaO}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^6), 72\text{HO}$.

§ 52. — TARTRATES DE GLUCINIUM

Sel neutre. — Il se dépose d'après Atterberg d'une solution sirupeuse en cristaux microscopiques de la composition $2\text{GlO}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}, 6\text{HO}$ ou $\text{GlC}^4\text{H}^4\text{O}^6, 3\text{H}^2\text{O}$.

Sels basiques doubles avec du tartrate de potassium. — Lorsqu'on évapore une solution d'un équivalent d'hydrate de glucine dans 2 équiv. de crème de tartre, on obtient d'abord des cristaux de crème de tartre, puis des agrégats cristallins, rappelant les globules de levure et qui constituent un tartrate basique double, pour lequel M. Toczynski donne la formule inintelligible $\text{C}^8\text{H}^4, \text{H}^2, \text{K}^2\text{Gl}^2\text{O}^{12}$ (peut-être : $2\text{KO}, \text{C}^8\text{H}^2\text{Gl}^2\text{O}^{10}$ ou $\text{K}^2\text{C}^4\text{H}^2\text{GlO}^6$). Lorsqu'on fait bouillir une solution de crème de tartre avec un excès de glucine, on obtient des prismes hémimorphes du sel : $\text{C}^8\text{H}^2\text{Gl}^4\text{K}^2\text{O}^{12}, 3\text{HO}$ (peut-être : $2\text{KO}, \text{C}^8\text{H}^2\text{Gl}^2\text{O}^{10}, 2\text{GlO}, 2\text{HO}$).

Sels doubles de tartrate de glucinium et d'antimoine. — On obtient, d'après M. Toczynski, un tartrate d'antimoine et de glucinium, sous la forme d'une masse vitreuse, lorsqu'on fait bouillir en quantités proportionnelles de la glucine et de l'oxyde d'antimoine avec de l'acide tartrique. Ce sel, traité par un excès de glucine, fournit un autre tartrate double $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{Sb}^2\text{Gl}^2\text{O}^{18}$.

SULFOSELS DE GLUCINIUM

Les sulfosels de glucinium paraissent d'après les recherches de Berzeiius être en majeure partie solubles dans l'eau. On n'a pas jusqu'ici obtenu de composés définis.

COMBINAISONS ORGANIQUES DE GLUCINIUM

D'après Cahours, l'iode d'éthyle attaque profondément le glucinium lorsqu'on le chauffe avec ce métal dans des tubes scellés. On obtient un produit solide, qui fournit par distillation un liquide jouissant de la propriété de décomposer l'eau subitement avec dégagement d'un gaz inflammable.

CARACTÈRES DES SELS DE GLUCINIUM

Les sels de glucinium sont en général incolores, en partie solubles dans l'eau. Il y a même de nombreux sels basiques solubles. Ils ont généralement une saveur sucrée très prononcée. Un petit nombre seulement de sels ont été obtenus à l'état cristallin. La plupart des sels neutres et solubles sont décomposés par l'eau en sels basiques et acide libre. Ils ont en conséquence une réaction acide.

La *potasse* et la *soude* forment un précipité volumineux blanc d'hydrate de glucine, qui se dissout dans un excès de réactifs. Ces solutions alcalines sont précipitées, comme les solutions alcalines de l'alumine, par le sel ammoniac. Si l'on porte à l'ébullition la solution étendue, il se précipite à peu près la totalité de la glucine, mais elle se redissout pendant le refroidissement.

L'*ammoniaque* détermine un précipité abondant d'hydrate de glucine, qui est seulement très peu soluble dans un excès. En présence de l'acide tartrique et des substances organiques, il ne se produit pas de précipité.

L'*eau de baryte* précipite de l'hydrate, soluble dans un excès. La solution n'est pas précipitée par l'ébullition.

Les *carbonates alcalins et d'ammoniaque* donnent un précipité soluble dans un excès de réactif. Cette solution donne, par l'ébullition, un précipité blanc. La solution dans le carbonate d'ammoniaque dépose, de cette manière, la presque totalité de la glucine.

Le *carbonate de baryte* précipite à froid une partie de la glucine. A l'ébullition la précipitation est complète.

L'*hydrogène sulfuré* ne donne rien.

Le *sulfure d'ammonium* donne un précipité d'hydrate de glucine. En même temps il se dégage de l'hydrogène sulfuré.

L'*acétate de soude* produit à l'ébullition un précipité.

L'*acide oxalique* ne précipite pas les sels de glucinium.

Le *sulfate de potassium* ne détermine pas de précipitation.

Réaction des composés du glucinium au chalumeau. — Chauffés sur le charbon, les composés du glucinium donnent un résidu blanc de glucine qui, chauffé avec de l'azotate de cobalt, donne une masse gris bleuâtre.

Le borax et le sel de phosphore donnent une perle incolore qui, après la saturation complète, devient opaque. Dans la perle du sel de phosphore il se forme des cristaux microscopiques d'une forme caractéristique (1).

DOSAGE ET SÉPARATION DU GLUCINIUM

On dose généralement le glucinium sous la forme d'oxyde, fixe et indécompo-

(1) Wunder, *Journ. für prakt. Chemie*, CIX, 452 (1870).

sable par la chaleur. Pour la précipitation de la glucine, le sulfhydrate d'ammonium est le réactif le plus convenable. L'ammoniaque en excès dissout un peu de glucine et il est, en conséquence, indispensable d'éviter un excès si la précipitation doit s'exécuter à l'aide de ce réactif.

Pour séparer le glucinium des alcalis, on se sert de l'ammoniaque. La même méthode est applicable pour la séparation de la chaux et de la magnésie. Dans le dernier cas, il faut ajouter du sel ammoniac. La séparation de la baryte et de la strontiane s'effectue par l'acide sulfurique.

Les métaux qui sont précipités par l'hydrogène sulfuré peuvent naturellement être séparés par ce réactif.

La séparation rigoureuse de la glucine et de l'alumine est plus difficile. Le meilleur procédé est le suivant :

On précipite une solution à l'aide de l'ammoniaque et on chauffe les hydrates avec une solution tiède de carbonate d'ammoniaque. La glucine se dissout et l'alumine reste. Cependant il faut répéter l'opération plusieurs fois (1). On peut se servir de la même méthode pour la séparation de l'oxyde de fer. Pour la séparation du zinc on peut traiter la solution, additionnée d'acétate de soude, par l'hydrogène sulfuré qui précipite du sulfure de zinc. Les terres rares des séries de Pytria et du cérium peuvent être séparées à l'aide de l'acide oxalique.

BIBLIOGRAPHIE

- ALEN. — Sels des acides méthyle-éthyle et amyle-sulfuriques. *Ofversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1880, n° VIII, 47, 39, 50.
- ATTERBERG. — Recherches sur les combinaisons du métal glucinium. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, XII, n° 5 (1873). — *Bull. Soc. chim.*, XIX, 497, et XXI, 157.
- Quelques contributions additionnelles à la connaissance des composés de glucinium. *Ofversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, XXXII, n° 7, 33 (1875). — *Bull. Soc. chim.*, XXIV, 358.
- AWDÉEW. — Sur le glucinium et ses composés. *Ann. de Poggend.*, LVI, 101 (1842).
- BECHAMP. — Analyse de l'eau minérale sulfureuse de Fumades. *Comptes rendus*, LXII, 1088 (1866).
- BEMMELEN. — Les hydrates de la glucine. *Journ. für prakt. Chem.*, CXXXIV, 227 (1882).
- BERTHEMOT. — Mémoire pour servir à l'histoire des bromures. *Ann. de chim. et de phys.*, XLIV, 394 (1830).
- BERTHIER. — Sur quelques séparations opérées au moyen de l'acide sulfureux ou de sulfites alcalins. *Ann. de chim. et de phys.* [3], VII, 74 (1843).
- BERZELIUS. — L'analyse de la glucine. *Schweigg. Journ. für Chem. and Phys.*, XV, 296 (1815).
- Recherches sur l'acide fluorhydrique. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, 1823, 302.
- Sur les sulfosels. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, 1825 et 1826.
- Traité de chimie. Edition allemande, II, III.
- BRAUNER. — Sur le poids atomique du glucinium. *Deutsche Chemische Gesellsch.*, XIV, 53 (1881)

(1) Hofmeister, *Journ. für prakt. Chemie*, LXXVI, 1 (1859).

- BÖTTINGER. — Sur l'emploi de l'acide sulfureux dans l'analyse, proposé par Berthier. *Ann. der Chemie und Pharm.*, LI, 399 (1844).
- CAHOURS. — Recherches sur les radicaux organométalliques. *Ann. de chim. et de phys.* [4], LVIII, 22 (1860).
- CIAMICIAN. — Recherches spectroscopiques. *Monatshefte für Chemie*, I, 631 (1880).
- DEBRAY. — Du glucinium et de ses composés. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLIV, 5 (1855).
- DEVILLE et CARON. — Nouvelle méthode de production à l'état cristallisé d'un certain nombre d'espèces chimiques et minéralogiques. *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 104 (1858).
- EBELMEN. — Sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche, et sur ses applications à la reproduction des espèces minérales. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXII, 211 (1848), et XXXIII, 34 (1851).
- FREMY. — Recherches sur les sulfures décomposables par l'eau. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVIII, 326 (1853).
- GIBBS. — Sur l'emploi du fluorure acide potassique dans l'analyse. *Sillim. Am. Journ.* [2], XXXVII, 355 (1864).
- GMELIN. — Nouvelle méthode de séparation de la glucine et de l'alumine. *Ann. de Poggend.*, L, 175 (1840).
- GMELIN-KRAUT. — Handbuch.
- GROTH et NILSON. — Sur les platoiido-azotites. *Acta Soc. Scientiar Upsaliensis* [3], X, n° 16, 28 (1879).
- HARTLEY. — Sur le spectre du glucinium. *Journ. of the Chem. Soc.*, 1883, 316.
- HUMPIDGE. — Sur le poids atomique du glucinium. *Deutsch. chem. Gesellch.*, XVI, 2494 (1883).
- JOY. — Du glucinium et de ses composés. *Sillim. Am. Journ.* [2], XXXVI, 83 (1863).
- KLATZO. — Sur la constitution de la glucine. *Journ. für prakt. Chem.*, CVI, 227 (1868).
- MARIGNAC. — Chlorure double de platine et de glucinium. *Arch. sc. phys. et nat.* [2], XXXIX, 374 (1870).
- Notices chimiques et cristallographiques sur quelques sels de glucine et des métaux de la cériite. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXX, 45 (1873). — *Arch. sc. phys. et nat.* [2], XLVI, 193.
- MENDELEJEFF. — La loi de la périodicité des éléments chimiques. *Ann. der Chem. und Pharm. Suppl.* VIII, 433 (1872).
- Communications. *Deutsch. chem. Ges.*, XIV, 2821 (1881).
- MEYER, LOTHAR. — Sur le poids atomique du glucinium. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, XI, 576 (1878).
- NILSON. — Recherches sur les sélénites, *Acta Soc. Scientiar Upsaliensis* [3], IX, n° 2, 1875 *Bull. Soc. chim.* XXIII, 353.
- Sur l'atomicité des métaux des terres rares. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, VIII, 655 (1875).
- Recherches sur les chlorosels et azotiles doubles du platine. *Acta Soc. Scientiar Upsaliensis*. Tome extraordinaire, 1877, n° 15.
- NILSON et PETTESSON. — Sur la préparation et sur l'atomicité du glucinium. *Acta Soc. Scientiar Upsaliensis* [3], X, n° 2, 1879.
- Sur la chaleur et le volume moléculaires des terres rares. *Ofversigt. af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1880, n° 6, 45.
- Sur le poids atomique du glucinium. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, XI, 906 (1878).
- Sur le poids atomique et sur les propriétés essentielles du glucinium. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, XIII, 1451 (1880).
- ORDWAY. Recherches sur les sels basiques solubles des sesquioxides. *Sillim. Amer. Journ.* [2], XXVI, 752 (1883).
- PARKMAN. — Sur les carbonates de l'alumine, de la glucine et des oxydes de fer, du chrome et de l'urane. *Sillim. Am. Journ.* [2], XXXIV, 321 (1862).
- PHILIPP. — Sur l'oxalate basique du glucinium et du potassium. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, XVI, 752 (1883).
- PHIPSON. — Sur les minerais d'or de la Nouvelle-Écosse. *Chemical News*, XXIV, 99 (1871).
- REYNOLDS. — Sur le glucinium, son poids atomique et sa chaleur spécifique. *Philosophical Magazine* (5), III, 38 (1877).
- Remarques sur le poids atomique du glucinium. *Deutsch. chem. Gessellsch.*, XVI, 2403 (1883).
- ROSE. — Sur les combinaisons du phosphore avec l'hydrogène et avec les métaux. *Ann. de Poggend.*, IX, 39 (1827).
- Sur les hypophosphites. *Ann. de Poggend.*, XII, 86 (1828).
- Sur la densité de l'alumine, de la glucine, de la magnésie et de l'oxyde de fer. *Ann. de Poggend.*, LXXIV, 429 (1849).
- RÖSSLER. — Sur une réaction de la glucine. *Zeitschr. für analyt. Chemie*, XVII, 148 (1878).

- SHADWELL. — Oxalate de glucinium et d'ammonium. *Zeitschr. für Krystallographie u. Miner.* V, 314 (1881).
- SCHAFFGOTSCH. — Contributions à la connaissance de la glucine. *Ann. de Poggend.*, L, 183 (1840).
- SCHAEFFER. — Contributions à la connaissance de la glucine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CIX, 144 (1859).
- SORET. — Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violet. *Arch. des sc. phys et nat.* [2], LXIII, 60 (1878), et [3] IV, 94 (1880).
- THALÉN. — Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. *Acta Soc. Scientiar. Upsaliensis* [3], VI, 21 (1868).
- TUCZYNSKI. — Sur le platocyanure et les tartrates de glucinium. *Zeit-schr. für Chemie*, XIV, 275 (1874); *Bull. Soc. Chim.*, XVI, 254.
- THOMSEN. — Sur le chloroplatinate de glucinium. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, III, 827 (1870), et VII, 75 (1874).
- Recherches thermochimiques, XXVII. *Journ. für prakt. chem.*, CXXV, 177, (1878) et *Thermochemische Untersuchungen*, I, 360 (1882).
- TOPSØE. — Recherches cristallographiques et chimiques. *Sitzungsber. der k. Akad. der Wissen. zu Wien*, 1872, 2.
- WALLROTH. — Action du sel de phosphore sur les oxydes. *Ofversigt af Kongl Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1883, n° 3, 31. — *Bull. Soc. Chim.* [2] XXXIX, 318.
- VACQUELIN. — De l'aigue-marine, ou béril, et découverte d'une terre nouvelle dans cette pierre. *Ann. de Chim. et de Phys.*, XXVI, 155 (1798).
- WEEREN. — Quelques contributions à la connaissance de la glucine. *Ann. de Poggend.*, XCII, 91 (1854).
- WELKOW. — Chloroplatinate de glucinium. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, VI, 1288 (1873).
- Chloropalladate de glucinium. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, VII, 38 (1874).
- Chloropalladite de glucinium. *Deutsch. chem. Gessellsch.*, VII, 803 (1874).
- WÖHLER. — Sur le glucinium et l'yttrium. *Ann. de Poggend.*, XIII, 577 (1828).
-

LE ZIRCONIUM

ET SES COMPOSÉS

PAR

P.-T. CLEVE

Professeur à l'Université d'Upsala (Suède).

Équivalent : Zr = 45. Poids atomique : Zr = 90.

§ 1. — HISTORIQUE

L'oxyde de zirconium fut découvert en 1789, par Klaproth, dans le minéral nommé zircon. Le métal a été isolé par Berzelius en 1824. En 1845, M. Svanberg prétendit avoir trouvé des raisons pour admettre l'existence de plusieurs oxydes différents dans la zircon. Pour un de ces oxydes, il proposa le nom d'oxyde de *norium*. Dans le minéral kataplejit, M. Sjögren trouva, en 1852, un oxyde de zirconium à poids spécifique plus élevé et à réactions différentes de celles qu'à cette époque on attribuait à la zircon. MM. Berlin, Hermann et Margnac n'ont pas pu de leur côté constater l'existence du *norium* et des oxydes de M. Svanberg. Les recherches de M. Nylander sur les terres de l'eucolithe et sur les fractions différentes de l'oxyde de zirconium ne sont pas concluantes.

En 1866, M. Church découvrit le spectre d'absorption qu'offrent les variétés différentes de la zircon, et il émit la supposition que ce spectre pourrait être occasionné par la présence des oxydes de Svanberg. Quelques années plus tard, M. Sorby prouva que le spectre d'absorption était caractéristique pour les variétés de zircon appelées *jargons*. Il attribua ce caractère à la présence d'un élément nouveau, le *jargonium*, dont M. Forbes s'est efforcé d'isoler l'oxyde. Cependant M. Sorby découvrit plus tard que ce spectre caractéristique dépendait de la présence d'une petite quantité d'urane.

§ 2. — ÉTAT NATUREL

L'oxyde de zirconium a été trouvé dans un certain nombre de silicates, la zircon, l'eudialyte et sa variété l'eucolithe, le katapléjite, l'alvite, l'erdmanite, la seyberthite, et dans les titanates, tantalates et titano-tantalo-silicates polymignites, la wöhlerite, la samarskite, la columbite, la nohlite, la sipylite, la tritomite, l'arrhenite. L'oxyde de zirconium a été trouvé par Säfström dans les scories des usines de Taberg, en Suède. M. Mazade (1) a indiqué la présence de la zircon dans les eaux de Neyrac (Ardèche). La zircon est un minéral qu'on ne trouve que rarement en cristaux visibles à l'œil nu, mais des recherches microscopiques sur les roches, ont prouvé qu'il est rare de trouver un échantillon de granit ou de gneiss de Suède, qui ne contienne de zircon (2) en cristaux microscopiques. Il est donc à supposer que le zirconium est un élément très répandu.

§ 3. — ZIRCONIUM MÉTALLIQUE

D'après Troost, le zirconium existe sous trois modifications allotropiques : cristallisé, graphitoïde et amorphe.

Zirconium cristallisé. — On le prépare par la réduction du fluozirconate de potassium par l'aluminium. On met dans un creuset de charbon de cornue un mélange de fluozirconate avec la moitié de son poids d'aluminium et on porte à une température voisine de la fusion du fer. Après le refroidissement on trouve dans le creuset un régule d'aluminium, couvert de lamelles, qu'on peut isoler à l'aide de l'acide chlorhydrique. Le zirconium ainsi obtenu contenait 1,3 pour 100 d'aluminium et 0,7 pour 100 de silicium. M. Franz a obtenu de la même manière un métal qui renfermait 1 pour 100 d'aluminium et 0,2 pour 100 de silicium.

Le zirconium cristallisé forme des lamelles dures et fragiles d'un éclat métallique très intense. La forme cristalline paraît appartenir au système clinorhombique. Densité, 4,15. Le zirconium est moins fusible que le silicium, il ne brûle qu'à la flamme du chalumeau à gaz tonnant. Dans le chlore, la combustion se fait au rouge sombre, avec incandescence, en donnant du chlorure de zirconium. L'hydrate de potasse en fusion l'attaque avec dégagement d'hydrogène. Le nitre et le chlorate de potasse fondus sont sans action sur le zirconium cristallisé. Au rouge blanc il exerce une action réductrice sur la silice, mais non pas sur l'acide borique. Les acides sulfurique et azotique sont sans action à froid sur le zirconium, ils l'attaquent très lentement lorsqu'ils sont

(1) *Comptes rendus*, XXXIV, 952 (1852). Voyez aussi Henry, *Journ. de pharm. et de chim.* (3), XXIV, 305.

(2) Törnebohm, *Geologiska Föreningens Förhandl.*, III, n° 6 (1876).

chauds et concentrés. L'acide chlorhydrique gazeux est décomposé au rouge sombre par le zirconium. Il se forme du bichlorure, mais point de sous-chlorure. L'acide chlorhydrique en dissolution concentrée est sans action à froid sur le métal. L'attaque commence à 50 degrés, mais elle est lente encore à 100 degrés. L'eau régale n'attaque le zirconium que très lentement à froid; elle agit assez rapidement à chaud. L'acide fluorhydrique concentré ou étendu agit rapidement, même à froid.

Zirconium graphitoïde. — Il se forme par la décomposition du zirconate de soude par le fer, à la température de fusion du cuivre. Il forme de petites écailles, gris d'acier, très légères.

Zirconium amorphe. — Il a été obtenu pour la première fois par Berzelius en 1824; il le prépara en décomposant par le potassium le fluozirconate de potassium. Il se forme lorsqu'on fait passer du chlorure de zirconium en vapeur sur du sodium porté au rouge, ou lorsqu'on chauffe dans un creuset du chlorure double de zirconium avec du sodium ou avec du sodium et du zinc. Il se forme aussi si l'on remplace le sodium dans les diverses opérations précédentes par le magnésium.

Cette modification du zirconium ressemble tout à fait à la poussière de charbon. Elle conduit mal l'électricité; elle est très inflammable. Chauffé dans le vide et projeté dans l'air après refroidissement, le zirconium amorphe brûle comme le fer pyrophorique. Chauffé à l'air libre, il brûle au-dessous du rouge.

Chaleur spécifique du zirconium. — Mixer et Dana ont déterminé la chaleur spécifique du zirconium cristallisé, mais très impur, contenant seulement 54,53 pour 100 de zirconium, le reste consistant en 5,44 pour 100 de silicium et 40,36 pour 100 d'aluminium. Ils ont trouvé, correction faite pour les impuretés, le nombre 0,0666 qui satisfait aux lois de Dulong et Petit (1).

§ 4 — SPECTRE DU ZIRCONIUM

M. Thalén a observé dans le spectre brillant du zirconium les raies suivantes:

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
Orange.....	6343,5	3
	6310,0	3
	6140,5	1
	6132,5	3
	6127,0	1
Jaune.....	5384,5	4
	5349,5	3
Vert.....	5190,5	3

(1) Par erreur d'impression on a donné le nombre 0,6666.

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
Bleu.....	4815,0	1
	4771,0	1
	4738,5	1
	4709,5	1
	4686,5	1
	4497,5	4
Indigo.....	4494,5	4
	4443,0	4
	4380,0	4
	4370,0	4
	4360,0	4
	4242,0	4
Violet.....	4241,5	4
	4228,5	4
	4209,5	4
	4209,0	4
	4155,0	2
	4149,0	2

D'après Soret, les sels de zirconne ne paraissent présenter aucune propriété d'absorption élective. Le chlorure de zirconium possède une légère fluorescence bleue.

§ 5. — ÉQUIVALENT DU ZIRCONIUM

D'après la composition des deux fluozirconates de potassium, Berzelius fut porté à admettre pour la zirconne la formule ZrO^3 et plus tard Zr^2O^3 . Sans donner aucune raison à l'appui, Gmelin a placé la zirconne parmi les protoxydes et proposé la formule ZrO . La formule ZrO^2 a été proposée, pour la première fois, par MM. Deville et Troost, qui ont trouvé que la densité de la vapeur du chlorure de zirconium correspond à la formule atomique $ZrCl^4$. L'exactitude de cette formule a été parfaitement prouvée par M. Marignac. Comme résultat de ses brillantes recherches sur la composition des fluosels, il a trouvé que le zirconium est isomorphe avec l'étain, le titane et le silicium. Enfin la détermination de la chaleur spécifique du métal, réalisée par MM. Mixter et Dana, est d'accord avec la formule ZrO^2 .

L'équivalent du zirconium n'est pas très bien déterminé. En 1824, Berzelius trouva comme moyenne de six déterminations le nombre 44,73. Il avait calciné le sulfate anhydre et dosé le résidu de zirconne. Hermann a trouvé, par l'analyse de l'oxychlorure, le nombre 44,76, et Marignac, par l'analyse du fluozirconate de potasse, comme moyenne 45,268, mais il regarde ce nombre comme trop élevé et admet, comme le plus vraisemblable, 45. M. Weibull a trouvé, en 1883, par la méthode employée par Berzelius, comme moyenne de sept déterminations, le nombre 44,765. Enfin l'auteur de ce traité a trouvé par la même méthode, comme moyenne de huit déterminations qu'il n'a pas encore publiées, presque exactement le nombre 45.

§ 6. — OXYDE DE ZIRCONIUM OU ZIRCONÉ (ZrO^2 ou ZrO^3)

Extraction. — Pour l'obtenir on se sert généralement du minéral zirconé, dont les lieux de gisement sont Épailly, en France, Ceylan, Miask (Oural) et Brevig en Norvège, sans compter quelques autres en Amérique.

Ce minéral renferme environ 67 pour 100 de zirconé, unie à la silice. Il faut d'abord réduire ce minéral dur en poudre, opération qui s'effectue facilement après qu'on l'a calciné et jeté dans l'eau froide. On a publié des méthodes nombreuses pour l'extraction de la zirconé, mais parmi elles il y en a seulement deux qui méritent d'être suivies. La méthode de Marignac est la suivante : La poudre de zirconé est d'abord traitée par l'acide chlorhydrique afin de la débarrasser du fer introduit par la pulvérisation dans des mortiers d'acier. On la mélange ensuite avec trois à quatre fois son poids de fluorure acide de potassium ; on chauffe dans une capsule de platine, jusqu'à ce que la masse, qui a d'abord fondu, se concrète et devienne sèche et dure. On chauffe ensuite cette masse, pulvérisée après le refroidissement, dans un creuset de platine et on la porte au rouge. La matière devient alors parfaitement fluide et peut être coulée. Après refroidissement on la réduit en poudre et on la traite par l'eau bouillante qui dissout le fluozirconate de potassium.

Par le refroidissement de la solution filtrée, on obtient ce sel en cristaux, qu'on purifie par quelques cristallisations pour l'obtenir à l'état de pureté parfaite. Pour en retirer l'oxyde, on le traite avec de l'acide sulfurique et on soumet le sulfate ainsi obtenu à la calcination.

D'après un autre procédé, récemment décrit par M. Weibull, on revêt un creuset réfractaire d'un enduit intérieur de charbon de cornue et d'amidon. On y met un mélange de zirconé pulvérisée avec quatre fois son poids de carbonate de soude anhydre. On couvre le creuset et on le chauffe au blanc pendant une heure. Après refroidissement on casse le creuset et on traite le contenu pulvérisé par l'eau. Il se forme alors un dépôt lourd et blanc de zirconate de soude, la silice rentrant en solution. On lave bien le résidu avec de l'eau bouillante et on le chauffe avec un mélange de parties égales d'acide sulfurique et d'eau. La solution faite, on étend d'eau et on ajoute de l'ammoniaque qui précipite l'hydrate de zirconé et on porte le tout à l'ébullition. Puis on dissout l'hydrate dans l'acide chlorhydrique et l'on ajoute à la solution parfaitement limpide de l'hypo-sulfite de soude, et porte à l'ébullition jusqu'à ce que le liquide ne dégage plus d'acide sulfureux. Par ce procédé, on sépare le fer, qui reste dans la solution. On lave le précipité à l'eau, on le traite par l'acide chlorhydrique et on ajoute à la solution filtrée et bouillante de l'ammoniaque qui précipite l'hydrate. Par la calcination de cet hydrate on obtient l'oxyde pur.

Propriétés de l'oxyde de zirconium. — L'oxyde pur forme une poudre blanche ou des fragments durs rayant le verre. Il est infusible et produit au chalumeau à gaz tonnant une lumière extrêmement vive. Pour cette raison, on l'a recommandé pour remplacer la chaux dans la lumière de Drummond (Caron

et Tessié de Mothay). Densité d'après les meilleures déterminations, 5,628 à 5,850. L'oxyde fortement calciné est insoluble dans les acides ; l'acide fluorhydrique même ne l'attaque que très difficilement. On peut l'attaquer en le chauffant longtemps avec de l'acide sulfurique ou en le fondant avec du bisulfate de potassium.

La chaleur spécifique de la zirconite est 0,1076 (Nilson et Pettersson).

Oxyde de zirconium cristallisé. — MM. Deville et Caron ont obtenu la zirconite cristallisée par l'action du fluorure de zirconium sur l'acide borique. Il se forme alors des agrégats dendritiques de petits cristaux, inattaquables par l'acide sulfurique. M. Nordenskiöld a fondu la zirconite avec du borax au four à porcelaine. Il a ainsi obtenu des prismes tétragonaux de zirconite pure, isomorphes avec la cassitérite, le rutile et la zirconite. Densité, 5,71.

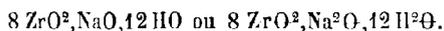
Hydrate de zirconite. — Les alcalis caustiques, même l'ammoniaque, le sulfure d'ammonium et le cyanure de potassium donnent avec les sels de zirconium des précipités gélatineux et volumineux d'hydrate. Séché dans le vide, il possède, d'après M. Paykull, la composition $2\text{ZrO}^2, 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{ZrO}(\text{OH})^2, \text{Zr}(\text{OH})^4$. Séché à 80 degrés, il a encore la même composition (Weibull) et à 100 degrés, d'après Berzelius, Paykull et Weibull, il devient ZrO^2HO ou $\text{ZrO}(\text{OH})^2$. L'hydrate est insoluble dans les alcalis. Récemment précipité des solutions froides, il est aisément soluble dans les acides, mais il devient moins soluble après des lavages à l'eau bouillante. L'hydrate de zirconite possède, comme l'hydrate gélatineux d'alumine, une forte attraction pour les matières organiques.

§ 7. — COMBINAISONS DE L'OXYDE DE ZIRCONIUM AVEC LES BASES

L'oxyde de zirconium possède à un faible degré des caractères acides et il forme avec les bases les plus fortes, c'est-à-dire les alcalis et les terres alcalines, des sels, ou *zirconates*, déflués. Ils ont été étudiés surtout par M. Hiortdahl, qui les a obtenus par fusion de la zirconite avec des bases ou des chlorures.

Zirconate de potassium. — Par la fusion de la zirconite avec de la potasse caustique ou du carbonate de potassium, on obtient une masse qui cède à l'eau l'excès de la potasse en laissant un résidu de zirconate dont la composition n'a pas été établie (Berzelius, Knop).

Zirconate de sodium. — Dans la fusion de la zirconite avec le carbonate de soude il se dégage de l'acide carbonique en quantité correspondante à la formation du sel ortho-zirconate, $\text{ZrO}^2, 2\text{NaO}$ ou $\text{Zr}(\text{NaO})^4$. Par l'action de l'eau sur la masse fondue on obtient des lamelles hexagonales de la formule :



Un zirconate de la composition ZrO^2, NaO s'obtient en calcinant un mélange

de zirconne et de carbonate de sodium, dans le rapport indiqué par la formule. D'après M. Weybull, ce sel se forme aussi avec un excès de soude. L'eau le décompose.

Zirconate de calcium. — Il forme une poudre cristalline et brillante.

Zirconate de magnésium. — Par la fusion au blanc d'un mélange de zirconne et de chlorure de calcium recouvert de sel ammoniac, on obtient des cristaux rhombiques de zirconate, ainsi que des octaèdres de magnésie.

§ 8. — SULFURE DE ZIRCONIUM

D'après Berzelius, le zirconium amorphe et le soufre se combinent lorsqu'on les chauffe dans un courant d'hydrogène, et la réaction est accompagnée d'une légère incandescence. Le produit est une poudre brune, inattaquable par les solutions alcalines et par les acides, à l'exception de l'acide fluorhydrique, qui le dissout avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Les alcalis en fusion le décomposent avec formation de zirconne et de sulfure alcalin. Par l'action de la vapeur de sulfure de carbone, M. Fremy a obtenu un produit graphitoïde, que l'acide azotique décompose avec séparation de soufre. M. Paykull a fait sublimer le chlorure de zirconium dans un courant d'hydrogène sulfuré, et il a obtenu ainsi un produit brun qui, chauffé à l'air, brûle et dégage de l'acide sulfureux et laisse un résidu de zirconne.

§ 9. — AZOTURE DE ZIRCONIUM

M. Mallet a obtenu accidentellement un azoture de zirconium formé de cristaux cubiques microscopiques d'une couleur jaune, dégageant de l'ammoniaque par la fusion avec de la potasse. Ce composé s'était formé lorsqu'il chauffait du zirconium amorphe avec de l'aluminium dans un creuset de chaux, qui s'était fendu pendant l'opération. Il suit de là que le zirconium peut s'unir à l'azote libre. Chauffé dans un courant d'ammoniaque, le zirconium amorphe donne une poudre gris foncé, qui, fondue avec de la potasse, dégage une quantité considérable d'ammoniaque.

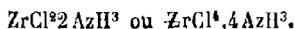
Il se forme aussi des produits contenant de l'azote lorsqu'on chauffe le chlorure de zirconium dans un courant d'ammoniaque, ou du zirconium dans un courant de cyanogène.

§ 10. — CHLORURE DE ZIRCONIUM ($ZrCl^3$ ou $ZrCl^4$)

Il se forme lorsqu'on chauffe un mélange de zirconne et de charbon dans un courant de chlore sec. Ce chlorure forme une masse blanche et cristalline, fu-

mant à l'air. Traité par l'eau, il se décompose avec dégagement de chaleur et il se produit de l'oxychlorure.

Le chlorure absorbe, d'après M. Paykull, du gaz ammoniac sec, mais le produit n'a pas une composition constante et il est très peu stable. Cependant il paraît probable qu'il correspond à la formule :



Chlorure double de zirconium et de sodium ($\text{ZrCl}^2,\text{NaCl}$ ou $\text{ZrCl}^4,2\text{NaCl}$). — M. Paykull a obtenu, par la sublimation du chlorure de zirconium sur le chlorure de sodium dans un courant de chlore, un sel double, peu stable, ayant la composition indiquée.

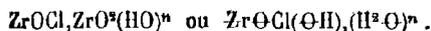
Chlorure double de zirconium et de potassium (ZrCl^2,KCl ou $\text{ZrCl}^4,2\text{KCl}$). — M. Weibull a obtenu par la même méthode un sel double fusible, ayant la composition indiquée.

Chlorure de zirconium et pentachlorure de phosphore ($4\text{ZrCl}^2,\text{PCl}^5$ ou $2\text{ZrCl}^4,\text{PCl}^5$). — Le perchlorure de phosphore s'unit avec le chlorure de zirconium en une masse argentée et cristalline, qui entre en fusion à environ 240 degrés et qu'on peut distiller vers 325 degrés. Le même composé se forme par l'action du perchlorure sur la zircone.

§ 11. — OXYCHLORURE DE ZIRCONIUM ($\text{ZrOCl},8\text{HO}$ ou $\text{ZrOCl}^2,8\text{H}^2\text{O}$)

Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution du chlorure ou de l'hydrate dans l'acide chlorhydrique, on obtient par refroidissement de la solution concentrée des prismes incolores radiés d'oxychlorure. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Dans l'acide chlorhydrique il est presque insoluble et par l'addition de l'acide concentré à la solution, on obtient un précipité blanc qui est, d'après M. Paykull, l'oxychlorure avec $6^{1/2}\text{HO}$. Ce composé est peu stable. Les cristaux deviennent opaques à l'air et perdent de l'eau de cristallisation et de l'acide chlorhydrique. Chauffé, l'oxychlorure laisse un résidu blanc de zircone ou de zircone et d'oxychlorure.

Par l'addition d'éther à la solution de l'oxychlorure on obtient un précipité cristallin ayant pour composition :

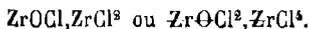


Cet oxychlorure est soluble dans l'eau et se dépose par l'évaporation à l'état amorphe (Endemann).

Si l'on dissout ce chlorure dans l'alcool et si l'on y ajoute de l'éther, il se forme un oxychlorure encore plus basique, correspondant à la formule $7\text{ZrOCl},9\text{ZrO}^2,50\text{HO}$. Lorsqu'on tient pendant quelque temps en ébullition la solution de l'oxychlorure, la majeure partie de la zircone se sépare comme une masse gélati-

neuse, qui cède à l'eau bouillante de l'acide chlorhydrique et vers la fin laisse de l'hydrate pur.

MM. Troost et Hautefeuille ont obtenu en chauffant du chlorure dans un courant d'oxygène un oxychlorure volatil ayant pour composition :



§ 12. — CHLORURES DOUBLES

D'après les recherches de M. Paykull et de M. Weibull, l'oxychlorure de zirconium ne paraît pas former de sels doubles avec les chlorures de potassium, de sodium, de baryum, de zinc, de mercure et d'or.

Chloroplatinate de zirconium ($\text{ZrClO}, \text{PtCl}^2, 12\text{HO}$ ou $\text{Zr}\ominus\text{Cl}^2, \text{PtCl}^4, 12\text{H}^2\text{O}$). — Il a été obtenu par M. Nilson sous la forme de petits prismes, jaunes et microscopiques. Le sel est assez inaltérable à l'air et perd à 100 degrés 6HO.

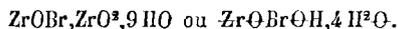
Chloroplatinite de zirconium ($\text{ZrClO}, \text{PtCl}, 8\text{HO}$ ou $\text{Zr}\ominus\text{Cl}^2, \text{PtCl}^2, 8\text{H}^2\text{O}$). — Par l'évaporation de la solution du sel, M. Nilson a obtenu des prismes en apparence tétragonaux, assez volumineux, qui, dissous dans l'eau à 30 degrés environ, ont donné des aiguilles radiées.

§ 13. — BROMURE DE ZIRCONIUM (ZrBr^2 ou ZrBr^4)

C'est une masse jaunâtre qu'on obtient de la même manière que le chlorure, auquel il ressemble (Mellis).

§ 14. — OXYBROMURE DE ZIRCONIUM ($\text{ZrOBr}, 8\text{HO}$ ou $\text{Zr}\ominus\text{Br}^2, 8\text{H}^2\text{O}$)

L'hydrate de la zircone, récemment précipité, se dissout aisément dans l'acide bromhydrique. Il se dissout aussi, mais avec lenteur, dans l'eau bromée. La solution dans l'acide bromhydrique donne, après l'évaporation, des aiguilles ressemblant à l'oxychlorure. La solution de l'oxybromure dégage, pendant l'évaporation, des vapeurs d'acide bromhydrique et laisse une masse gommeuse, soluble dans l'eau et ayant pour composition :



Par l'ébullition d'une solution étendue de l'oxybromure, on obtient un précipité qui, après des lavages à l'eau chaude, constitue de l'hydrate pur (Weib^h

§ 15. — OXYIODURE DE ZIRCONIUM ($ZrOI,8HO$ ou $ZrOI^2,8H^2O$)

M. Weibull a, en vain, essayé d'obtenir l'iodure anhydre de zirconium de la même manière que le chlorure. En dissolvant l'hydrate dans l'acide iodhydrique il a obtenu un oxyiodure ressemblant à l'oxychlorure, mais peu stable à l'air. Les solutions de ce sel se comportent comme les solutions des oxychlorure et oxybromure.

§ 16. — FLUORURE DE ZIRCONIUM (ZrF^2 ou ZrF^4)

M. Deville a obtenu ce composé en faisant agir le gaz chlorhydrique au rouge sur un mélange de zircone et de fluorure de calcium. Il se forme aussi par l'action du gaz fluorhydrique sur la zircone chauffée. Le fluorure anhydre se présente sous la forme de cristaux transparents, probablement hexagonaux. Il se volatilise au blanc et est insoluble dans l'eau et les acides.

Fluorure de zirconium hydraté ($ZrF^2,3HO$ ou $ZrF^4,3H^2O$). — On l'obtient par la dissolution de l'hydrate de zircone dans l'acide fluorhydrique, ou en chauffant de l'oxyde de zirconium avec du fluorure d'ammonium et dissolvant la masse fondue dans de l'eau contenant de l'acide fluorhydrique. Par l'évaporation de la solution on obtient des prismes qui appartiennent au système du prisme rhomboïdal doublement oblique :

$$\begin{aligned} h^1 : m &= 151^\circ,38' ; m : t = 108^\circ,48' ; p : m = 120^\circ,6' ; \\ p : b^{1/2} &= 110^\circ,50' ; p : t = 99^\circ,41' \quad (\text{Marignac}). \end{aligned}$$

La solution du sel dans l'eau se trouble bientôt par suite de la formation d'un sel basique amorphe et insoluble. L'ammoniaque produit dans la solution un précipité qui contient du fluor dont il ne peut être complètement débarrassé par des lavages. Si l'on chauffe le fluorure hydraté, il se dégage de l'acide fluorhydrique et il se forme un résidu d'oxyde de zirconium.

Le fluorure se combine avec les fluorures métalliques pour donner des combinaisons cristallisées, analogues aux fluostannates, fluotitanates et fluosilicates, avec lesquels elles sont isomorphes. Ces sels ont été étudiés par M. Marignac. On les obtient en dissolvant le fluorure de zirconium dans l'acide fluorhydrique et ajoutant les oxydes ou carbonates des divers métaux.

§ 17. — FLUOZIRCONATES DE POTASSE

Fluozirconate neutre (KFl,ZrF^2 ou $2KFl,ZrF^4$). — Ce sel a déjà été obtenu par Berzelius. Il se forme lorsqu'on fond de la zircone pulvérisée avec du fluo-

rure acide de potassium. Il constitue des prismes plus ou moins allongés, du système du prisme rhomboïdal droit :

$$m : m = 120^{\circ}, 20'; e^1 : e^1 = 118^{\circ}, 4' \text{ (Marignac).}$$

Formes : $m, g^1, b^{1/2}, e^1, e^2, e^4$, avec plusieurs autres.

Chauffé au rouge, il forme une masse pâteuse, qui à l'air humide dégage des vapeurs d'acide fluorhydrique. 100 parties d'eau dissolvent à 2 degrés 0,781, à 15 degrés 1,41, à 19 degrés 1,69 et à 100 degrés 25 parties du sel. La solution saturée bouillante se prend par le refroidissement en une masse de fines aiguilles.

Fluozirconate acide ($\text{KFl}, 2\text{ZrFl}^2, 2\text{HO}$ ou $\text{KFl}, \text{ZrFl}^4, \text{H}^2\text{O}$). — C'est un sel peu stable, qui se forme en présence d'un excès de fluorure de zirconium. Les cristaux, qui sont mal développés, appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique :

$$m : m = 131^{\circ}, 42'; e^1 : e^1 = 119^{\circ}, 0'; o^1 : p = 60^{\circ}, 1' \text{ (Marignac).}$$

Formes : m, g^1, o^1, p, e^1 .

Le sel perd de l'eau à 100 degrés et dégage à une température plus élevée de l'acide fluorhydrique.

Fluozirconate basique ($3\text{KFl}, 2\text{ZrFl}^2$ ou $3\text{KFl}, \text{ZrFl}^4$). — Ce sel, obtenu déjà par Berzelius, cristallise, en présence d'un excès de fluorure potassique, en petits octaédres ou cubo-octaédres réguliers a^1, p . Chauffé, le sel décrépité.

§ 18. — FLUOZIRCONATE DE SODIUM ($5\text{NaFl}, 4\text{ZrFl}^2$ ou $5\text{NaFl}, 2\text{ZrFl}^4$)

On l'obtient par double décomposition entre le fluozirconate de potassium et le chlorure de sodium et par l'évaporation de la solution à 50 degrés. Il se forme des masses mamelonnées ou, mais avec difficulté, de petites tables du système du prisme rhomboïdal oblique :

$$m : m = 51^{\circ}, 6'; d^{1/2} : d^{1/2} = 81^{\circ}, 44'; p : m = 93^{\circ}, 2' \text{ (Marignac).}$$

Formes : $m, p, d^{1/2}, d^{3/2}$ et autres.

On n'obtient que ce sel, dans quelques rapports que l'on mélange les sels simples. 100 parties d'eau dissolvent, à 18 degrés, 0,387 parties, et, à l'ébullition, 1,67 partie de ce sel.

§ 19. — FLUOZIRCONATES D'AMMONIUM

Il en existe deux, correspondants aux sels de potassium et isomorphes avec eux.

Sel neutre ($\text{AzH}^4\text{Fl}, \text{ZrFl}^2$ ou $2\text{AzH}^3\text{Fl}, \text{ZrFl}^4$). — Il forme des cristaux tabu-

lares qui ne subissent aucun changement à 100 degrés. Chauffé plus fort, il donne un résidu de zircone. Il cristallise dans le système du prisme rhomboïdal droit :

$$m : m = 120^{\circ}, 18'; b^{1/2} : b^{1/2} = 120^{\circ}, 30'.$$

Formes : p , h^1 , g^1 , m , $b^{1/2}$, a^1 .

Les fluozirconates neutres de potassium et d'ammonium sont isomorphes avec l'aragonite et le nitre, mais les fluostannates et les fluotitanates correspondants sont isomorphes avec la calcite et le nitre de soude.

Sel basique ($3\text{AzH}^4\text{Fl}$, 2ZrFl^2 ou $3\text{AzH}^4\text{Fl}$, ZrFl^4). — Il forme des octaèdres ou cubo-octaèdres réguliers a^1 , p , qui ne changent pas à 100 degrés.

§ 20. — FLUOZIRCONATES DE BARYUM, DE STRONTIUM ET DE CALCIUM

Ces sels sont insolubles et on n'a pu les obtenir que mélangés avec les fluorures simples.

§ 21. — FLUOZIRCONATE DE MAGNÉSIUM (MgFl , ZrFl^2 , 5HO ou MgFl^2 , ZrFl^4 , $5\text{H}^2\text{O}$)

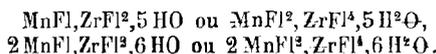
Il forme de petites tables brillantes, mais à faces courbes, qui appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique. Isomorphe avec le sel correspondant de manganèse.

$$m : m = 59^{\circ}, 0'; p : m = 107^{\circ}, 30'; p : a^1 = 69^{\circ}, 0' \quad (\text{Marignac}).$$

Formes : m , p , a^1 .

§ 22. — FLUOZIRCONATES DE MANGANÈSE

Il y en a deux :



Le premier est isomorphe avec le sel de magnésium et appartient au système du prisme rhomboïdal oblique :

$$m : m = 59^{\circ}, 30'; p : m = 105^{\circ}, 45'; p : d^{1/2} = 140^{\circ}, 0' \quad (\text{Marignac}).$$

Formes : m , p , $d^{1/2}$, et plusieurs autres.

Clivage peu net suivant la base p .

Le deuxième sel est soluble sans altération dans l'eau, et la solution peut être portée à l'ébullition sans se troubler; mais si l'on traite le sel cristallisé par

l'eau bouillante, il se décompose et laisse un résidu de fluorure de manganèse. Il appartient au système du prisme rhomboïdal oblique :

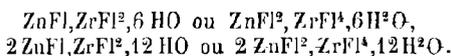
$$m : m = 76^{\circ}, 0'; p : h^1 = 111^{\circ}, 36'; d^{1/2} : d^{1/2} = 79^{\circ}, 28' \quad (\text{Marignac}).$$

Formes : $m, p, h^1, g^1, d^{1/2}, b^{1/2}, o^1$.

Clivage facile suivant la base p .

§ 23. — FLUOZIRCONATES DE ZINC

On connaît deux fluozirconates de zinc :



Le premier est très soluble et cristallise en prismes isomorphes avec le fluostannate, le fluolitánate et le fluosilicate de zinc, qui ont une composition analogue, ainsi qu'avec le fluoxyniobate et le fluoxymolybdate de zinc : $2 \text{ZnFl}, \text{NbO}^2\text{Fl}^3, 12 \text{HO}$ et $\text{ZnFl}, \text{MoO}^2\text{Fl}, 6 \text{HO}$. Il cristallise dans le système rhomboédrique :

$$p : p = 127^{\circ}, 14' \quad (\text{Marignac}).$$

Formes : p, e^2 .

Clivage facile suivant les faces du prisme hexagonal e^2 .

Le sel bizincique forme des cristaux mâclés et enchevêtrés, isomorphes avec le sel analogue de nickel et appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique :

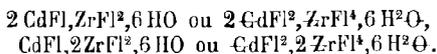
$$m : m = 109^{\circ}, 50'; d^{1/2} : d^{1/2} = 109^{\circ}, 50'; p : m = 100^{\circ}, 37' \quad (\text{Marignac}).$$

Formes : $m, d^{1/2}, p, h^1$.

Le sel se dissout dans l'eau froide, mais la solution se trouble lorsqu'on la porte à l'ébullition.

§ 24. — FLUOZIRCONATES DE CADMIUM

On en connaît deux :



Le premier de ces sels est isomorphe avec le composé analogue du manganèse. Il cristallise dans le système du prisme rhomboïdal oblique :

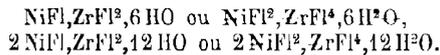
$$m : m = 75^{\circ}, 20'; p : h^1 = 110^{\circ}, 44'; d^{1/2} : d^{1/2} = 79^{\circ}, 50' \quad (\text{Marignac}).$$

Formes : $m, p, h^1, g^1, d^{1/2}, b^{1/2}, o^1$.

L'autre forme des cristaux lamellaires, indéterminables, groupés en éventail.

§ 25. — FLUOZIRCONATES DE NICKEL

Il en existe deux :



Le premier, qui est isomorphe avec le sel de zinc et avec les fluostannate et fluosilicate de nickel, forme des cristaux d'une belle couleur verte. Ils appartiennent au système rhomboédrique :

$$\begin{aligned} p : p &= 127^\circ, 10' \text{ (Marignac).} \\ \text{Formes : } & p, e^2. \end{aligned}$$

Clivage facile suivant e^2 .

L'autre sel a aussi une belle couleur vert-émeraude et forme des cristaux maclés isomorphes avec le sel analogue de zinc. Ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

$$\begin{aligned} m : m &= 81^\circ, 27'; p : h^1 = 106^\circ, 8'; p, d^{1/2} : d^{1/2} = 131^\circ, 56' \text{ (Marignac).} \\ \text{Formes : } & m, d^{1/2}, p, h^1. \end{aligned}$$

Macles très fréquentes.

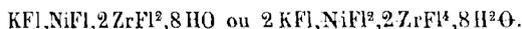
Leur solution peut être portée à l'ébullition sans se troubler.

§ 26. — FLUOZIRCONATE DE NICKEL ET DE POTASSIUM

Ce sel, qui est très peu soluble, se dépose lorsqu'on mêle les solutions des fluozirconates constituants. Il forme des petits cristaux nets vert pâle, appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique.

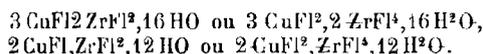
$$\begin{aligned} m : m &= 113^\circ, 30'; p : h^1 = 95^\circ, 40'; d^{1/2} : d^{1/2} = 138^\circ, 43' \text{ (Marignac).} \\ \text{Formes : } & m, p, h^1, d^{1/2}, o^1, a^1, e^1, e^{1/2}, \text{ et plusieurs autres.} \end{aligned}$$

Sa formule est :



§ 27. — FLUOZIRCONATES DE CUIVRE

On connaît deux fluozirconates de cuivre :



Le sel sesquicuprique forme des tables d'une couleur bleue. L'eau ne le décompose pas. Il cristallise dans le système du prisme rhomboïdal oblique.

$$m : m = 85^{\circ},38'; p : h' = 91^{\circ},46'; d^{1/2} : d^{1/2} = 107^{\circ},22' \quad (\text{Marignac}).$$

Formes : $m, p, h^1, d^{1/2}, e^1, b^{1/2}, a^1$.

L'autre est isomorphe avec les sels analogues de nickel et de zinc. Il se dissout dans l'eau froide, mais la solution se décompose à l'ébullition. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

$$m : m = 79^{\circ},10'; p : h^1 = 105^{\circ},28'; b^{1/2} : b^{1/2} = 110^{\circ},20' \quad (\text{Marignac}).$$

Formes : $m, p, h^1, b^{1/2}, e^1$.

§ 28. — FLUOSILICATE DE ZIRCONIUM

L'hydrate de zircone, récemment précipité, se dissout complètement, mais avec lenteur, dans l'acide fluosilicique. Par l'évaporation dans le vide, on obtient une masse de cristaux minces et brillants. La solution dégage toujours des vapeurs acides; après quelque temps il s'est formé un résidu amorphe, dont la teneur en zirconium paraît correspondre à la formule : $ZrOFI_2, SiFI^2$ ou $ZrOFI^2, SiFI^4$ (Weibull).

§ 29. — CYANURE DE ZIRCONIUM

Il ne paraît pas exister à l'état isolé. Le cyanure de potassium produit dans la solution de l'oxychlorure un précipité blanc, probablement d'hydrate.

Ferrocyanure de zirconium ($2ZrOC^2Az, FeC^2Az, nHO$ ou $(ZrO)^2(GAz)^6Fe, nH^2O$). — Le ferrocyanure de potassium donne avec les solutions neutres des sels de zirconium des précipités blancs ou verdâtres, très divisés. Le produit est décomposé avec difficulté par les acides, mais les alcalis le décomposent facilement (Weibull). M. Hornberger donne la formule $Fe^2(C^2Az)^6 3 Zr(C^2Az)^3$ (!).

Platinocyanure de zirconium. — Après l'évaporation de la solution, mélange du sel de baryum avec le sulfate de zirconium, il reste une masse rougeâtre que l'eau décompose en hydrate de zirconium et en acide platinocyanique libre (Weibull).

§ 30. — SULFOCYANATE DE ZIRCONIUM

Par la double décomposition du sulfocyanate de baryum et du sulfate de zirconium, M. Hornberger a obtenu une solution qui dépose une poudre jaune et, après filtration et évaporation, un résidu renfermant en moyenne 43,10 pour

100 de zirconium, d'où il conclut que ce produit constitue le composé ZrC^3AzS^3 (!).

SELS OXYGÉNÉS DU ZIRCONIUM

§ 31. — SULFITE DE ZIRCONIUM

Une solution d'acide sulfureux n'attaque l'hydrate de zircone qu'avec difficulté, et Berthier a fondé sur ce fait une méthode de séparation de la zircone et de l'oxyde de fer. La solution de l'oxychlorure donne, avec les sulfites de potasse et de soude, un précipité blanc de sulfite basique qui, récemment précipité, se dissout dans la solution d'acide sulfureux et plus facilement dans les acides forts. La solution dans l'acide sulfureux se décompose à l'ébullition et se trouble. Par l'addition de sulfite d'ammonium à la solution d'un sel de zirconium, on obtient un précipité qui se dissout dans un excès du dernier sel. Dans cette solution, les alcalis caustiques ne déterminent aucun précipité (Hermann). Si l'on chauffe la solution, il se forme un précipité. Le précipité qu'on obtient avec des sulfites alcalins forme, après dessiccation, des fragments porcellanoides, renfermant, sauf l'eau, $2ZrO^2,SO^3$ ou $(ZrO.OH)^2SO^3$ (Weibull).

§ 32. — HYPOSULFITE DE ZIRCONIUM

Si l'on ajoute des cristaux d'hyposulfite de soude à une solution froide d'oxychlorure, on obtient un mélange de soufre et d'un hyposulfite basique, probablement $2ZrO^2,S^2O^2,(HO)^n$ ou $(ZrO.OH)^2S^2O^2,(H^2O)^n$. Si l'on porte la solution d'un sel de zirconium à l'ébullition, et si l'on ajoute de l'hyposulfite, il se forme un dépôt de sulfite basique de zirconium mélangé de soufre, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux.

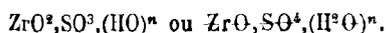
§ 33. — SULFATES DE ZIRCONIUM

Sulfate neutre $(ZrO^2,(SO^3)^2,4HO$ ou $Zr_2SO^4,4H^2O$). — On l'obtient si l'on chauffe de la zircone pulvérisée avec de l'acide sulfurique concentré. Après l'évaporation de l'excès d'acide, il reste une masse blanche qui se dissout aisément, mais avec lenteur, dans l'eau froide. Par l'évaporation de la solution, acidulée avec de l'acide sulfurique, on obtient des croûtes blanches et mamelonnées. D'une solution contenant un assez grand excès d'acide sulfurique, il se dépose en petits prismes hexagonaux. La solution du sel neutre dans l'eau contenant de l'acide libre donne, après concentration, une masse amorphe et gommeuse. L'alcool décompose le sel en sels basiques et acide libre. Chauffé, le sel se boursoufle comme l'alun et perd à 110 degrés 3HO. Le quatrième équivalent d'eau se dégage à 250 degrés. Chauffé au rouge, le sulfate perd avec faci-

lité la majeure partie de son acide sulfurique et, à une température plus élevée, il se décompose complètement, laissant un résidu de zircone pure (Paykull, Weibull).

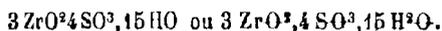
Sulfates basiques. — Le sulfate neutre se décompose facilement, en présence de l'eau, en sels basiques et en acide libre. Cette décomposition est provoquée par l'addition d'alcool ou de sulfate neutre de potassium. Dans le dernier cas, il se forme du bisulfate de potasse. Il est facile de comprendre que les sels basiques doivent présenter une grande variété de composition, et il n'est pas toujours possible de décider si l'on a affaire à des composés définis ou à des mélanges. Plusieurs des sels basiques sont solubles dans l'eau, quelques-uns sont aussi cristallisables.

Si l'on sature la solution concentrée du sulfate neutre par de l'hydrate de zircone, on obtient par l'évaporation un résidu gommeux, qui est facilement soluble dans l'eau. Sa composition est, d'après Berzelius :

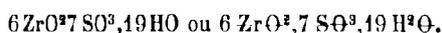


Ce sel est décomposé par une grande quantité d'eau, et il se forme alors un sel basique insoluble. Chauffé, le sel perd de l'eau avec boursofflement.

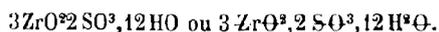
D'une solution d'hydrate de zircone dans le sulfate neutre, M. Paykull a obtenu des agrégats mamelonnés et cristallins de composition :



L'eau mère de ce composé lui a donné un autre sel basique cristallisé :



L'eau mère de ce sel n'a plus déposé de sels cristallins. Mélangée avec une grande quantité d'eau, elle a donné naissance à un sel basique pulvérulent de la composition :



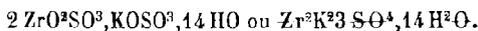
Le même sel basique a été obtenu par M. Weibull, en portant à l'ébullition la solution de l'oxychlorure, mélangée avec de l'acide sulfurique.

Par l'addition d'alcool à la solution du sulfate neutre, M. Endemann a obtenu un sel basique soluble dans une petite quantité d'eau, mais décomposable par une plus grande quantité. Ce sel basique contenait de la zircone et de l'acide sulfurique dans la proportion de 7ZrO^2 à 6SO^3 . Ce sulfate cède à l'eau des sulfates solubles, et il se forme vers la fin le sel $2 \text{ZrO}^2, \text{SO}^3$ (Weibull). Un sel basique de la même composition a été analysé par M. Warren, qui l'a obtenu par l'action de l'eau sur le sel basique, que donne le sulfate neutre par l'addition de sulfate potassique (voy. le suivant).

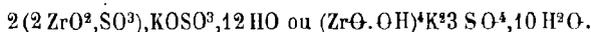
Par l'addition de sulfate de potassium à la solution de sulfate de zirconium,

il se forme un sel double, qui se décompose par l'eau et dépose des sels basiques contenant de la potasse.

M. Paykull a obtenu un sel double en cristaux microscopiques, ayant la formule :



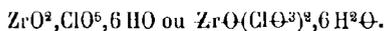
Il mélangeait pour cela 5^{gr},7 de sulfate neutre de zirconium et 11^{gr},4 de sulfate de potassium dissous dans 1 litre. La solution d'abord limpide, dépose, après quelques jours, ledit sel double. En employant les deux sels dans des rapports différents et dissous dans des quantités d'eau différentes, il a obtenu des produits d'une composition variable, ce qui était à prévoir. Si l'on porte à l'ébullition les solutions mélangées, on obtient un précipité dont la composition, d'après M. Paykull, correspond à la formule :



En opérant de la même manière, Berzelius a obtenu le sel $3 \text{ZrO}^2, \text{SO}^3$.

§ 34. — CHLORATE DE ZIRCONIUM

Par la double décomposition entre le chlorate de baryum et le sulfate de zirconium, M. Weibull a obtenu une solution, qui, évaporée dans le vide sur de la potasse caustique, déposa des aiguilles minces, très solubles dans l'eau. L'eau mère dégagea des vapeurs acides. Il paraît probable que le sel obtenu avait pour composition :



§ 35. — IODATE ET PERIODATE DE ZIRCONIUM

Par l'addition d'acide iodique ou périodique à la solution de l'oxychlorure, il se forme des précipités insolubles.

§ 36. — SÉLÉNITES DE ZIRCONIUM

Sélénite neutre ($\text{ZrO}^2, 2 \text{SeO}^3$ ou $\text{Zr}(\text{SeO}^3)^2$). — Il a été obtenu par M. Nilson en chauffant à 60 degrés le sel basique (2) avec un grand excès d'acide sélénieux. Le sel forme des cristaux microscopiques. Traité par une quantité moins considérable d'acide sélénieux, le sel basique donne le sélénite neutre avec 1 équiv. HO.

Sélénites basiques. — On en connaît deux :

- (1) $\text{ZrO}^2, \text{SeO}^2, 2 \text{HO}$ ou $\text{ZrO} \cdot \text{SeO}^3, 2 \text{H}^2\text{O}$,
 (2) $4 \text{ZrO}^2, 3 \text{SeO}^2, 18 \text{HO}$ ou $(\text{ZrO} \cdot \text{OH})^2(\text{ZrO})^2\text{3 SeO}^3, 17 \text{H}^2\text{O}$.

Le sel (1) a été obtenu par M. Weibull par l'addition d'acide sélénieux à la solution d'un sel de zirconium. L'autre sel a été préparé par M. Nilson, qui a précipité l'oxychlorure de zirconium avec du sélénite de soude. Tous deux forment des poudres amorphes et blanches.

§ 37. — SÉLÉNIATES DE ZIRCONIUM

Sel neutre ($ZrO^2, 2SeO^3, 4HO$ ou $ZrO_2 SeO_4, 4H^2O$). — Il cristallise en tables hexagonales, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'acide sélénique libre. Chauffé à 100 degrés, il perd 3 HO, et le quatrième équivalent vers 120 — 130 degrés (Weibull).

Sel basique. — Le sel précédent donne, avec une petite quantité d'eau, une solution limpide qui, par l'addition d'une grande quantité d'eau bouillante, se trouble et dépose des sels basiques.

§ 38. — AZOTATES DE ZIRCONIUM

Sel neutre ($ZrO^2, 2AzO^3, 5HO$ ou $Zr_4AzO^3, 5H^2O$). — La solution de l'hydrate de zirconium dans l'acide azotique dépose, par évaporation dans le vide, sur de la potasse caustique, des feuillets irréguliers, très solubles et fumant à l'air (Paykull, Weibull).

Sels basiques. — Par l'évaporation, à 75 degrés, de la solution de l'hydrate dans l'acide azotique ou du sel neutre, on obtient une poudre blanche soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ce produit possède la composition $ZrO^2, AzO^3, 2HO$ ou $(ZrO)2AzO^3, 2H^2O$. Lorsqu'on évapore à plusieurs reprises la solution du sel neutre, on obtient finalement une masse vitreuse qui donne, avec l'eau, une solution opalescente. Ce sel basique a pour composition : $2ZrO^2, AzO^3, HO$ ou $(ZrO.OH)AzO^3$ (Weibull).

§ 39. — ORTHOPHOSPHATES DE ZIRCONIUM

On connaît les suivants :

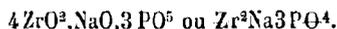
- | | |
|-----|---|
| (1) | $ZrO^2, PO^3, 2HO$ ou $ZrO, 2PO(OH)^2,$ |
| (2) | $5ZrO^2, 4PO^3, 8HO$ ou $5ZrO^2, 4P^2O^5, 8H^2O,$ |
| (3) | $3ZrO^2, 2PO^3, 5HO$ ou $3ZrO^2, 2P^2O^5, 5H^2O,$ |
| (4) | $5ZrO^2, 3PO^3, 9HO$ ou $5ZrO^2, 3P^2O^5, 9H^2O.$ |

Le premier de ces phosphates se forme par l'addition d'une solution d'orthophosphate disodique à la solution acidulée de l'oxychlorure. C'est un précipité blanc, insoluble dans l'eau, dans l'acide acétique et dans un excès de phosphate

de soude, un peu soluble dans l'acide chlorhydrique, plus facilement dans l'acide sulfurique. On obtient le même sel lorsqu'on précipite l'oxychlorure de zirconium par de l'acide phosphorique libre. L'addition du phosphate de soude à la solution de l'oxychlorure, a donné à M. Paykull le sel 2, qui n'est peut-être qu'un mélange du sel précédent et du sel 3. Le sel 1 obtenu à l'aide de l'acide phosphorique libre cède à l'eau de l'acide et, après des lavages prolongés, le résidu constitue le sel 3, qu'on obtient aussi par l'orthophosphate de soude et un excès du sel de zirconium. Le phosphate 4 s'obtient en traitant par l'acide chlorhydrique le précipité obtenu par l'oxychlorure et le phosphate sodique et en lavant le résidu avec de l'eau bouillante. Tous ces phosphates sont des poudres blanches et amorphes. Ils ont été étudiés par M. Weibull.

§ 40. — PHOSPHATE DE ZIRCONIUM ET DE SODIUM

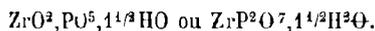
Par l'action du sel de phosphore en fusion sur l'oxyde de zirconium, on obtient un verre qui, traité par l'acide chlorhydrique étendu, se dissout en laissant un résidu de cristaux brillants et microscopiques de densité 3,12 à 3,14 (Wunder, Knop). D'après les analyses de M. Knop on peut, selon M. Kraut, calculer la formule suivante :



§ 41. — PYROPHOSPHATE DE ZIRCONIUM

En fondant de la zircone avec de l'acide phosphorique glacial, M. Knop a obtenu un produit cristallin, probablement $\text{ZrO}^2, \text{PO}^5$ ou, en not. atom., $\text{Zr}^2\text{P}^2\text{O}^7$.

Si l'on ajoute une solution de sulfate de zirconium à la solution de pyrophosphate sodique, on obtient un précipité blanc et amorphe, dont la composition est, d'après M. Weibull :



§ 42. — ARSÉNIATES DE ZIRCONIUM

Le sel $3\text{ZrO}^2, 2\text{AsO}^5, 5\text{HO}$ ou $4(\text{ZrO} \cdot \text{H}, \text{AsO}^4)3\text{H}^2\text{O}$ se précipite comme une poudre blanche et volumineuse si l'on ajoute la solution acidulée de l'oxychlorure à une solution d'arséniate de soude (Weibull).

Le sel $2(\text{ZrO}^2, \text{AsO}^5), 5\text{HO}$ ou $(\text{ZrO})^2\text{H}^2\text{O}4\text{AsO}^4, 2\text{H}^2\text{O}$ a été analysé par M. Paykull, qui l'a obtenu en précipitant la solution de sulfate de zirconium par l'arséniate disodique. C'est un précipité blanc, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

§ 43. — SILICATES DE ZIRCONIUM

Orthosilicate de zirconium (ZrO^2, SiO^2 ou $ZrSiO^4$). — Il se trouve dans la nature. C'est le minéral zircon, dont les variétés, l'hyacinthe et le jargon, sont appréciées comme pierres précieuses. Il a été produit artificiellement par l'action du fluorure de silicium sur la zircone (Deville et Caron) ou par l'action du chlorure de silicium sur la zircone (Daubrée, Troost, Hautefeuille). Le zircon cristallise dans le système du prisme droit à base carrée.

$$\alpha^2 : a^2 = 114^{\circ}, 44'.$$

Formes habituelles : $m, b^1, h^1, b^{1/2}, b^{1/3}, b^2, a^2$.

Clivage assez net suivant m et b^1 .

Dureté, 7,5 ; densité, 4,0 — 4,7.

L'ørstedtite n'est qu'un zircon qui a subi quelque altération. L'aurobachite contient $2ZrO^2, 3SiO^2$, mais est isomorphe avec le zircon, ce qui prouve que la zircone et la silice sont isomorphes.

Bisilicate de zirconium. — Il paraît se trouver dans le *kataplejite* combiné avec du bisilicate de sodium et de calcium, $ZrO^2, 2SiO^2, NaOSiO^2, 2HO$ ou $ZrNa, 3SiO^2, 2H^2O$. C'est un minéral rare, d'une couleur jaune sale. Il cristallise dans le système hexagonal.

$$p : b^1 = 122^{\circ}, 26' \text{ (Sjörgren).}$$

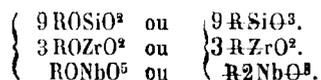
Formes : $p, m, b^1, b^2, b^{1/2}$.

Macles avec plan d'assemblage b^1 et $b^{1/2}$.

Plan de jonction suivant p ; clivage parfait suivant m , assez net suivant b^1 , très difficile suivant b^2 .

Dureté, 6 ; densité, 2,8. Aisément fusible et attaquant par les acides.

La *wöhlerite* paraît être un mélange isomorphe des bisilicate et bizirconate de calcium et de sodium avec des niobates de mêmes métaux.



Ce minéral appartient au système du prisme rhomboïdal droit.

$$m : m = 90^{\circ}, 16' ; b^1 : m = 109^{\circ}, 33' \text{ (Des Cloizeaux).}$$

Formes les plus habituelles sont : $m, h^1, g^1, h^2, g^2, a^1, e^1$.

Clivage net et assez facile suivant m .

Dureté, 5,6 ; densité, 3,44. Couleur jaune. Fusible au chalumeau. Décomposable par les acides.

L'*eudialythe* est un minéral qui paraît avoir pour composition : $4(\text{NaCa})\text{OSiO}_2, \text{ZrO}_2, 2\text{SiO}_2$ ou $4\text{R SiO}_3, \text{Zr}_2\text{SiO}_3$. Elle cristallise dans le système rhomboédrique.

$p : p = 73^\circ, 30'$ (Des Cloizeaux).
Les formes : $d^1, a^1, a^2, p, e^1, e^2, b^1, d^2$.

Clivage net suivant a^1 , difficile suivant a^2 et d^1 .

Dureté, 5-5,5. Densité, 2,84-2,95. L'*eudialithe* est aisément fusible et décomposable par les acides. L'*eucolithe* ne paraît être qu'une variété de l'*eudialithe*.

Le silicate double de zircon et de soude, que M. Mellis prétend avoir obtenu par la fusion du zircon avec de la soude, est probablement le zirconate de sodium impur.

§ 44. — CARBONATE DE ZIRCONIUM ($3\text{ZrO}_2, \text{CO}_2, 8\text{H}_2\text{O}$ ou $3\text{ZrO}_2, \text{CO}_2, 8\text{H}^+\text{O}$)

L'hydrate de zirconium attire l'acide carbonique de l'air. Par l'action de l'acide carbonique sur l'hydrate, en suspension dans l'eau, on obtient un sel de la composition indiquée. Le même sel s'obtient en précipitant des sels de zirconium par les carbonates alcalins.

L'hydrate de zircon récemment préparé se dissout dans le carbonate d'ammoniaque, mais non pas dans les carbonates des autres alcalis. Si l'on ajoute une solution d'un sel de zirconium aux solutions de carbonates alcalins, le précipité d'abord formé se dissout. La solution, portée à l'ébullition, dépose la majeure partie de la zircon dissoute. Les bicarbonates alcalins exercent une action dissolvante plus énergique que les carbonates neutres.

§ 45. — CHROMATE DE ZIRCONIUM

L'acide chromique en solution donne avec l'oxychlorure de zirconium un précipité jaune, que l'eau décompose en mettant de l'acide chromique en liberté (Weibull).

§ 46. — ACÉTATE DE ZIRCONIUM

L'hydrate de zirconium se dissout avec facilité dans l'acide acétique. Il reste après évaporation de la solution une masse transparente et vitreuse, qui sent l'acide acétique et a, d'après M. Weibull, la composition $2\text{ZrO}_2, \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3, 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{ZrO} \cdot \text{OH}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$.

§ 47. — FORMIATE DE ZIRCONIUM

L'acide formique dissout l'hydrate de zircon à 70 ou 80 degrés, mais il ne paraît pas possible de retirer de la solution un produit cristallisable.

§ 48. — OXALATES DE ZIRCONIUM

Sel $ZrO^2, C^2O^3, 2HO$ ou $ZrO, C^2O^4, 2H^2O$. — Lorsqu'on ajoute, par petites portions, une solution d'acide oxalique à la solution de l'oxychlorure de zirconium, il se forme un précipité, qui disparaît lorsqu'on agite. Avec une plus grande quantité d'acide oxalique, on obtient un précipité qui ne se dissout plus. On n'obtient pas de cette manière la totalité de la zircone précipitée, une certaine quantité restant dissoute dans l'acide chlorhydrique formé par la réaction. Par l'addition d'un excès d'acide oxalique, le précipité se dissout complètement. L'oxalate d'ammonium se comporte de la même manière : le précipité formé d'abord se dissout avec formation d'un sel double et soluble. L'hydrate de zircone se dissout aussi sans difficulté, lorsqu'il a été précipité récemment, dans l'acide oxalique.

L'oxalate est un précipité blanc et amorphe, insoluble dans l'eau froide. Il est très soluble dans les acides (Weibull).

Sel $2(ZrO^2C^2O^3)ZrO^2C^2O^3, 5HO$ ou $2ZrO, C^2O^4, Zr^2, C^2O^4, 5H^2O$. — On l'obtient lorsqu'on dissout l'oxalate précédent dans la plus petite quantité d'acide oxalique possible. Il forme, après l'évaporation de la solution, une masse visqueuse et très hygroscopique (Weibull).

§ 49. — OXALATES DOUBLES

Oxalate double de zirconium et de potassium ($ZrO^2C^2O^3, 2KOC^2O^3, 4HO$ ou $ZrK^4, C^2O^4, 4H^2O$). — Il a été obtenu par dissolution de l'oxalate basique dans le bioxalate de potassium (Paykull).

Oxalate double de zirconium et de sodium ($ZrO^2C^2O^3, 2NaOC^2O^3, 3HO$ ou $ZrNa^4, C^2O^4, 3H^2O$). — M. Paykull l'a obtenu par dissolution de l'hydrate de zirconium dans le bioxalate de sodium. Il forme des petits cristaux.

Oxalate double de zirconium et d'ammonium ($ZrO^2C^2O^3, 2AzH^4OC^2O^3, 3à 4HO$ ou $Zr(AzH^4)^4, C^2O^4, 3à 4H^2O$). — Il se dépose en octaèdres qui deviennent opaques à l'air (Paykull).

§ 50. — TARTRATE DE ZIRCONIUM

Une solution chaude et concentrée d'acide tartrique dissout l'hydrate de zirconium, mais avec difficulté. Dans les solutions des bitartrates, il est au contraire insoluble. Par addition d'acide tartrique à la solution d'un sel de zirconium, on obtient un précipité blanc et amorphe, soluble dans les acides et dans les alcalis. C'est un sel basique, auquel l'eau enlève de l'acide tartrique. Il paraît probable qu'il a pour composition $4ZrO^2, C^8H^4O^{10}, nHO$ ou $ZrO, C^4H^4O^6,$

$ZrO(OH)^2$. La solution de ce sel dans la potasse paraît contenir $2KO$, $C^8H^4O^{10}6ZrO^2$, $C^8H^4O^{10}$ ou $K^2ZrO2C^4H^4O^6, 2ZrO(OH)^2$ (Weibull). Voyez aussi mémoire de M. Hornberger.

SULFOSELS DE ZIRCONIUM

D'après Berzelius, les sulfosels de zirconium sont en général peu solubles ou insolubles. Après dessiccation ils ne sont pas attaqués par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendu.

Le sulfarséniate et le sulfoarsénite sont décrits comme des précipités orangés.

CARACTÈRES DES SELS DE ZIRCONIUM

Les sels de zirconium sont en partie solubles, en partie insolubles. Les derniers se décomposent par les acides. Ils sont en général incolores ou blancs. La saveur des sels solubles est acide. Les solutions colorent le papier de curcuma en rouge orangé. Les sels qui contiennent des acides volatils laissent par grillage un résidu de zircone.

L'*ammoniaque*, la *potasse*, la *soude* et le *sulfure d'ammonium* précipitent des sels de zirconium l'hydrate sous forme d'un précipité volumineux et gélatineux, insoluble dans un excès de réactif. En présence de l'acide tartrique, il ne se forme pas de précipité. Le précipité obtenu avec la potasse ou avec la soude renferme une petite quantité d'alcali qu'on ne peut séparer par des lavages.

Les *carbonates alcalins* et les *bicarbonates* déterminent la précipitation du carbonate basique, parfaitement soluble dans un excès des réactifs, pourvu que les sels de zirconium ne soient pas mélangés avec des sels d'autres oxydes. En ce cas une partie de la zircone reste indissoute.

L'*acide oxalique* et les *oxalates solubles* ne donnent aucun précipité dans des solutions acides, mais ils produisent dans les solutions neutres un précipité blanc, qui se dissout dans un excès d'acide oxalique.

Le *ferrocyanure de potassium* détermine la formation d'un précipité jaune verdâtre. Le ferricyanure ne produit aucune réaction.

Le *sulfate neutre de potasse* en excès produit un précipité blanc, souvent cristallin, de sulfates basiques, contenant des quantités variables d'alcali.

Le *sulfate de sodium* ne précipite pas les sels de zirconium.

L'*hyposulfite de soude* précipite, mais incomplètement, des solutions bouillantes de sels de zirconium un mélange de soufre et de sulfite basique.

Le *succinate d'ammonium* donne un précipité blanc.

L'infusion de noix de galle produit un précipité gélatineux jaunâtre, soluble dans un excès de réactif.

RÉACTIONS DES COMPOSÉS DU ZIRCONIUM AU CHALUMEAU

La zirconite émet une lumière blanche, lorsqu'on la chauffe sur le charbon. Humectée avec la solution de cobalt, la zirconite prend par la calcination une couleur violette.

Les perles de borax et du sel de phosphore dissolvent la zirconite sans se colorer. Après saturation les perles froides sont opaques.

DOSAGE ET SÉPARATION DU ZIRCONIUM

On dose le zirconium sous forme d'oxyde. Toutes les combinaisons de ce métal avec des acides volatils donnent par un grillage de l'oxyde.

Les sels des acides non volatils peuvent être analysés de diverses manières. Les phosphates sont décomposés par la fusion avec un excès de soude qui s'empare de l'acide phosphorique. Les silicates peuvent être décomposés par les acides (l'eucolite, wöhlérine, etc.), ou par la fusion avec des alcalis et traitement du résidu par l'acide chlorhydrique.

Les métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré peuvent être séparés par ce réactif. La séparation des alcalis et des terres alcalines s'effectue par l'ammoniaque ou par le sulfure d'ammonium; des terres alcalines seules, par l'acide sulfurique. La meilleure manière de séparer les terres rares consiste à les précipiter avec de l'acide oxalique en excès. Cette méthode n'est pas applicable pour la séparation du glucinium.

La glucine et l'alumine peuvent être séparées à l'aide des alcalis fixes et caustiques. Pour la séparation du fer, on peut précipiter la zirconite avec de l'hypo-sulfite de soude ou bien le sulfure de fer par le sulfure d'ammonium en présence de l'acide tartrique. La séparation de la zirconite de l'acide titanique est presque impossible à effectuer d'une manière satisfaisante. Hermann (1) propose le carbonate d'ammonium pour cette séparation.

(1) *Journal für prakt. Chemie*, XCVII, 337.

BIBLIOGRAPHIE

- BERLIN. — Quelques remarques sur la zirconne. — *Journ. für prakt. Chem.*, LVIII, 145 (1853).
- BERTHEMOT. — Mémoire pour servir à l'histoire des bromures. *Ann. de chim. et de phys.*, XLIV, 393 (1830).
- BERTHIER. — Sur la préparation de la zirconne et du titane. *Ann. de chim. et de phys.*, L, 362 (1832).
- BERZELIUS. — Recherches sur l'acide fluorhydrique. *Kongl. Sv. Vet. Akad. Handlingar*, 1824, 295.
— *Traité de chimie. Édité. V allemande.*
- BRUSCH. — Sur une réaction de la zirconne. *Journ. für prakt. Chemie*, LXII, 7 (1854).
- CARON. — De la composition du mélange gazeux servant à la lumière oxyhydrique et d'une nouvelle matière remplaçant la magnésie. *Comptes rendus*, LXVI, 1040 (1868).
- CHURCH. — Recherches micro-spectroscopiques. *Intellectual observer*, 1866, 291.
- DEVILLE. — Des sesqui-fluorures métalliques. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLIX, 79 (1857).
- DEVILLE et CARON. — Nouveau mode de production à l'état cristallisé d'un certain nombre d'espèces chimiques et minéralogiques. *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 104 (1858). — *Comptes rendus*, LXVI, 764 (1858).
- DEVILLE et TROOST. — Sur la densité de vapeur d'un certain nombre de matières minérales. *Comptes rendus*, XLV, 824 (1857).
- ENDEMANN. — Sels basiques solubles de la zirconne. *Journ. für prakt. Chem.*, CXIX, 209 (1875).
- FORBES. — Examen chimique du jargon oriental. *Chemical News*, XIX, 277 (1869).
- FRANZ. — Sur le zirconium. *Deutsch. Gesellsch.*, III, 58 (1870).
- FREMY. — Recherches sur les sulfures décomposables par l'eau. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVIII, 325 (1853).
- GELIN-KRAUT. — *Handbuch der Chemie* (1881).
- HERMANN. — Recherches sur la zirconne. *Journ. für prakt. Chemie*, XXXI, 75 (1844).
— La norine existe-t-elle? *Journ. für prakt. Chemie*, XCVII, 321 (1866).
- HIORTDAHAL. — Action de la zirconne sur les carbonates alcalins. *Comptes rendus*, LXI, 175 (1865).
— Recherches sur l'action de la zirconne sur les carbonates et sur les chlorures alcalins. *Comptes rendus*, LXI, 213 (1865).
- HORNBERGER. — Quelques observations sur la zirconne. *Ann. der Chem.*, CLXXXI, 232 (1876).
Bull. Soc. chim. [2], XXVI, 493.
- KLAPROTH. — Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper, I, 203 (1795).
- KNOP. — Recherches sur quelques corps cristallisés dans le borax et dans le sel de phosphore. *Ann. der Chem.*, CLIX, 44 (1871).
- LEVU et BOURGEOIS. — Sur la forme cristalline de la zirconne et sur les déductions à en tirer pour la détermination qualitative du zircon. *Comptes rendus*, XCIV, 812 (1882).
- MALLET. — Sur l'azoture de zirconium. *Ann. der Chem.*, CXIII, 362 (1860).
- MELLS. — A la connaissance du zirconium. *Zeitschrift für Chemie* [2], VI, 296 (1870).
- MIXTER et DANA. — Chaleur spécifique du zirconium. *Ann. der Chem.*, CLXIX, 388 (1873).
- MARIGNAC. — Recherches chimiques et cristallographiques sur les fluozirconates. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LX, 257, (1860).
- NILSON. — Recherches sur les sélénites. *Acta Soc. Scientiar. Upsaliensis* [3], IX, 2 (1875).
— Recherches sur les chlorosels et sur les azotites doubles de platine. *Acta Soc. Scientiar. Upsaliensis*, 1877, n° 15, 7, 45.
- NILSON et PETTERSSON. — Sur la chaleur et le volume spécifiques des oxydes et des sulfates des terres rares. *Ofversigt of Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1880, n° 6, 45.
- NORDENSKIÖLD. — Sur la forme cristalline de quelques oxydes. *Ofversigt of Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1860, n° 9, 439.
- NYLANDER. — Contributions à la connaissance de la zirconne. *Lunds Universitets Arsskrift*, 1864, n° 2.
- PAYKULL. — Sur quelques composés de zirconium. *Ofversigt of Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1873, n° 6, 24 et 1878, n° 7, 53.

- SIÖGREN. — Recherches chimiques sur la kataplejte. *Journ. für prakt. Chemie*, LV, 298 (1852).
- SORBY. — Un nouvel élément, qui accompagne le zirconium. *Chemical News*, XIX, 121 (1869).
- Sur quelques spectres remarquables des composés de zirconium et de l'oxyde de l'urane. *Chemical News*, XXI, 73 (1870).
- SORET. — Sur l'absorption des rayons ultra-violet. *Arch. des sc. phys. et nat.* [3], IV, 92 (1880).
- SVANBERG. — Terres nouvelles dans la zircone. *Öfversigt of Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1845, 34.
- Sur l'eudialyte. *Loc. cit.*, p. 37.
- TESSIÉ DE MOTHAY. — Lumière de zirconium. *Chemical News*, XVIII, 276 (1868).
- THALÉN. — Sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. *Acta Soc. Scien. Upsaliensis* [3], VI (1868).
- TROOST. — Recherches sur le zirconium. *Comptes rendus*, LXI, 109 (1865).
- Sur les sous-chlorures et oxychlorures de silicium. *Comptes rendus*, LXXIII, 570 (1871).
- TROOST et HAUTEFEUILLE. — Sur les spectres du carbone, du bore, du silicium et du zirconium. *Comptes rendus*, LXXIII, 620 (1861).
- WARREN. — Sur quelques combinaisons de la zircone et de l'acide titanique. *Ann. de Poggend.*, CII, 449 (1857).
- WEIBULL. — Sur le zirconium et ses composés. *Lunds universitets Arsskrift*, 1883.
-

LE THORIUM

ET SES COMPOSÉS

PAR

P.-T. CLEVE

Professeur à l'Université d'Upsale (Suède).

Équivalent : Th. = 116,5. Poids atomique : Th. = 233.

§ 1. — HISTORIQUE

En soumettant à l'analyse quelques minéraux rares provenant des environs de Fahlun (Suède), Berzelius y trouva, en 1818, un corps qu'il supposait contenir l'oxyde d'un métal inconnu, auquel il assigna provisoirement le nom de thorium. Quelques années plus tard, il reconnut dans cette matière le phosphate d'yttrium. Lorsque, à quelques années de là, en 1828, il découvrit un nouvel élément dans un minéral rare, trouvé par Esmark dans les environs de Brewig (Norvège), il lui donna définitivement le nom de thorium.

Le thorium fut, à deux reprises, méconnu comme tel, et pris pour un nouvel élément. Bergemann en 1851 annonça la découverte d'un nouveau métal qu'il nomma *donarium*, mais dont l'identité avec le thorium fut reconnue par Damour, Berlin et par Bergemann lui-même.

Une confusion semblable fut faite en 1862 par M. Bahr, qui croyait avoir découvert un nouvel élément, le *wasium*, mais dont il reconnut peu après la véritable nature.

§ 2. — ÉTAT NATUREL

Le thorium est un des éléments les plus rares. Il se trouve dans plusieurs silicates rares. La thorite et sa variété orangée, l'orangite, renferment 49 à 74 pour 100 de thorine. On a trouvé quelques centièmes de thorine dans un cer-

tain nombre de variétés de l'orthite, dans la gadolinite, dans l'erdmannite et dans le tritomite. Dans la monazite, le thorium se trouve comme phosphate. Plusieurs niobates et tantalates comme le pyrochlore, la samarskite, l'eschynite, l'euxénite et la kochelite renferment plus ou moins de thorine.

§ 3. — PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DU THORIUM MÉTALLIQUE

Berzelius a le premier isolé le métal. Il l'a obtenu en réduisant par le potassium, soit le chlorure de thorium, soit le chlorure double ou le fluorure double de thorium et de potassium. Chydenius a opéré la réduction par le sodium. M. Nilson s'est aussi servi du sodium et du chlorure de thorium pour effectuer la réduction. Il les chauffe dans un cylindre en fer, hermétiquement fermé. On n'a pas obtenu le métal à l'état compact, mais seulement comme une poudre noire ou grise, qui sous le brunissoir prend un éclat métallique. Cependant le métal obtenu par M. Nilson était cristallisé. D'après les déterminations de M. Brögger les cristaux microscopiques avaient la forme de cubo-octaèdres réguliers. Le métal de M. Nilson, qui a servi pour ses déterminations de la chaleur spécifique et de la densité, était assez impur. Il contenait 19,85 pour 100 de thorine et 0,84 pour 100 de fer. Après correction pour ces impuretés, il trouva la densité 11,099 et la chaleur spécifique 0,02787. Le dernier nombre satisfait à la loi de Dulong et Petit. A la température ordinaire et même à 100 et 120 degrés le métal ne se change pas; chauffé plus fort, il s'enflamme au-dessous du rouge et brûle avec des étincelles brillantes. Chauffé dans un courant de chlore ou dans les vapeurs de brome ou d'iode, il brûle en donnant du chlorure, du bromure ou de l'iodure de thorium, qui forment des sublimés dans les parties froides de l'appareil. Le thorium se combine aussi avec le soufre à une température supérieure au point d'ébullition de ce métalloïde. L'eau n'attaque pas le métal. L'acide sulfurique étendu n'attaque le métal que très lentement et avec dégagement d'hydrogène. L'acide concentré le dissout très lentement en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide azotique exerce une action très faible sur le thorium. L'acide chlorhydrique et l'eau régale dissolvent le métal avec facilité. Les alcalis sont sans action.

§ 4. — ÉQUIVALENT DU THORIUM

L'équivalent du thorium a été déterminé à diverses reprises. Par les analyses du sulfate, Berzelius trouva, en 1828, les nombres 119,95 et 117,75. Par les analyses de plusieurs composés du thorium, M. Chydenius est arrivé, en 1861, au nombre moyen 118,3. Par l'analyse du sulfate, M. Delafontaine a obtenu en 1863 le nombre moyen 115,76. En 1874, M. Cleve trouva, par l'analyse du sulfate anhydre, le nombre moyen 116,9 (maximum 117,2, minimum 116,52) et par l'analyse de l'oxalate la moyenne 116,98. Par l'analyse du sulfate cristallisé, M. Nilson trouva, en 1882, le nombre moyen 116,215 et par l'analyse du sulfate anhydre 116,185. Nous adoptons comme le plus probable le nombre 116,5.

§ 5. — SPECTRE DU THORIUM

M. Thalén a observé dans le spectre du thorium les raies suivantes :

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
Jaune.	5698,5	5
	5640,0	5
	5537,0	3
	5446,0	3
	5374,5	3
Bleu.	4919,0	3
	4863,5	3
Indigo.	4392,5	1
	4381,5	1
	4281,0	1
	4277,5	2
	4272,5	3

M. Soret a trouvé que la solution de chlorure de thorium affaiblit les rayons violets et intercepte presque tout l'ultra-violet. Elle possède aussi une fluorescence très légère.

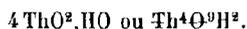
§ 6. — OXYDE DE THORIUM OU THORINE; SON EXTRACTION
ET SES PROPRIÉTÉS

Préparation. — Pour l'extraction de la thorine, on se sert généralement de la thorite et de l'orangite, qui proviennent des environs de Brewig et d'Arendal en Norvège. Ce minéral renferme 49 à 74 pour 100 de thorine et seulement quelques centièmes des terres de l'yttria et du groupe du cérium. Souvent il contient de l'urane en quantité notable. On décompose le minéral, bien pulvérisé, avec de l'acide chlorhydrique et on évapore à sec. On reprend le résidu par de l'eau acidulée et on filtre. Après avoir séparé le plomb et l'étain avec de l'hydrogène sulfuré, on ajoute à la solution un excès d'ammoniaque. Le précipité est lavé et redissous dans l'acide chlorhydrique. Par l'addition d'acide oxalique, on précipite la totalité de la thorine comme oxalate insoluble, qu'on grille, après l'avoir lavé et séché. Par la digestion du résidu avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient le sulfate impur de thorium, qu'on chauffe pour le débarrasser d'un excès d'acide libre. Le sulfate anhydre, qu'on réduit en poudre fine, est projeté par petites portions dans de l'eau refroidie par de la glace. On prend 5 à 6 parties d'eau pour 1 partie de sulfate impur. La solution filtrée est portée à la température de 20 degrés et il se sépare du sulfate de thorium presque pur. On peut le calciner pour le déshydrater et répéter le traitement plusieurs fois (Nilson).

On peut aussi chauffer la solution à une température plus élevée et obtenir

ainsi la majeure partie du sulfate comme une masse blanche d'aiguilles minces, flexibles et entrelacées. On le sépare de l'eau mère chaude et on le laisse quelques jours humide à la température ordinaire. Il se transforme alors en une masse cristalline, mamelonnée, semi-transparente. On la chauffe et on répète le traitement plusieurs fois. Dans les eaux mères restent toujours des quantités considérables de thorine, qu'on peut obtenir par la précipitation avec de l'acide oxalique. S'il s'agit de séparer de la thorine de grandes quantités des terres de l'yttria et de la cérîte, on peut chauffer les oxydes obtenus par la calcination des oxalates avec de l'acide azotique, jusqu'à dégagement des vapeurs rouges abondantes. On reprend par l'eau qui s'empare de la majeure partie des oxydes d'yttria, de lanthane et de didyme. Le résidu, qui consiste en sels basiques du cérium et du thorium, est traité par l'acide sulfurique et chauffé. Par une élévation considérable de température, il se forme alors du sulfate cérique et du sulfate de thorium. On dissout ces sulfates dans l'eau froide et on étend la solution avec de grandes quantités d'eau bouillante, qui précipite la majeure partie du cérium comme sous-sel jaune. On précipite la solution décantée par de l'ammoniaque ou de la soude caustique, on dissout le précipité dans l'acide sulfurique dilué et on évapore la solution. Il se dépose du sulfate de thorium impur qu'on peut purifier par les procédés décrits (Cleve). On peut aussi précipiter le thorium et les bases du groupe du cérium par du sulfate potassique. On décompose les sels doubles, insolubles dans une solution saturée de sulfate potassique, avec de la soude et on redissout les hydrates ainsi obtenus dans l'acide chlorhydrique. A la solution étendue et neutralisée, on ajoute de l'hypo-sulfite de soude et on porte à l'ébullition. La thorine se sépare et les oxydes de cérium, etc., restent dissous. Il faut dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique et précipiter le thorium par l'acide oxalique (Chydenius). Par la calcination du sulfate ou de l'oxalate pur, on obtient la thorine.

Propriétés de la thorine (ThO^2 ou $\text{Th}\Theta^2$). — Obtenue par la calcination de l'oxalate ou du sulfate, elle forme une poudre fine et blanche. Après la calcination de l'hydrate, elle reste en fragments transparents et durs, d'un brun grisâtre. La thorine est infusible, inattaquable par les alcalis en fusion, irréductible par le charbon. Elle est très peu attaquée par les acides, à l'exception de l'acide sulfurique concentré qui, chauffé avec l'oxyde de thorium, donne, après une réaction vive, du sulfate. Les acides chlorhydrique et azotique évaporés sur l'oxyde en poudre fine, tel qu'on l'obtient par la calcination de l'oxalate, laissent un résidu amorphe et gommeux, qui se dissout dans l'eau pure en produisant une solution laiteuse. On peut filtrer la solution et il ne reste rien sur le filtre (Bahr). Par l'addition des acides ou des sels neutres, il se produit dans cette solution des précipités blancs parfaitement solubles dans l'eau pure et formant des liquides laiteux. Le produit, obtenu avec de l'acide chlorhydrique, renferme 85,3 et 85,4 pour 100 de thorium et seulement 0,61 et 0,88 pour 100 de chlore. En ajoutant de l'ammoniaque à la solution laiteuse, on obtient un précipité gélatineux ayant, d'après M. Cleve, la composition :



La thorine calcinée a une densité de 10,22 (Nilson). La chaleur spécifique est 0,0548 (Nilson et Pettersson).

Thorine cristallisée. — En chauffant de la thorine avec du borax dans un four à porcelaine, M. Nordenskiöld a obtenu une poudre dure et cristalline de densité 9,21. La forme cristalline, qu'il croyait d'abord tétragonale, est, d'après ses dernières recherches, tesseractale (*Ann. de Pogg.*, CL, p. 219).

Hydrate de thorine ($\text{ThO}^{\cdot 2} \text{HO}$ ou $\text{Th}(\text{OH})^4$). — Les alcalis fixes, l'ammoniaque, le sulfure d'ammonium et le cyanure de potassium produisent dans les solutions des sels de thorium un précipité gélatineux, blanc et insoluble dans un excès de réactifs. Séché, il forme des fragments durs et transparents. Il attire l'acide carbonique de l'air, et il se dissout avec facilité dans les acides même étendus. Séché à 100 degrés, il possède la composition indiquée (Cleve).

Un autre hydrate, $4 \text{ThO}^{\cdot 2}, \text{HO}$, a déjà été mentionné plus haut.

§ 7. — SULFURE DE THORIUM (ThS^2 ou ThS^2)

Le thorium métallique brûle avec éclat dans la vapeur du soufre bouillant, et donne un produit jaune sans éclat métallique (Berzelius).

Lorsqu'on chauffe au blanc de la thorine, obtenue par l'oxalate, dans des vapeurs de sulfure de carbone, on obtient une poudre noire, prenant l'éclat métallique par la pression. Densité, 8,29. Chauffé à l'air, le sulfure brûle et donne un résidu de thorine. Les acides chlorhydrique et azotique ne l'attaquent pas, mais il se dissout aisément dans l'eau régale (Chydenius).

Lorsqu'on chauffe la thorine, obtenue par l'hydrate, dans des vapeurs de sulfure de carbone, il paraît se former, d'après M. Chydenius, un oxysulfure de thorium ($\text{ThS}^2, 2 \text{ThO}^{\cdot 2}$).

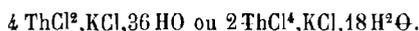
§ 8. — CHLORURE DE THORIUM (ThCl^2 ou ThCl^4)

Sel anhydre. — On l'obtient en calcinant dans un courant de chlore sec un mélange de thorine et de charbon. Il se sublime en prismes courts, probablement rhombiques. Il fond au chalumeau à gaz et ne se volatilise pas à 440 degrés. Il se dissout dans l'eau et dans l'alcool.

Sel hydraté ($\text{ThCl}^2, 8 \text{HO}$ ou $\text{ThCl}^4, 8 \text{H}^2\text{O}$). — La solution de l'hydrate dans l'acide chlorhydrique donne, après concentration, des prismes minces et radiés, aisément solubles dans l'eau, qui paraissent contenir 12 HO, mais renferment 8HO après dessiccation sur l'acide sulfurique.

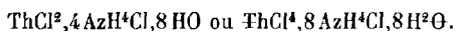
§ 9. — CHLORURES DOUBLES

Chlorure de thorium et de potassium. — M. Cleve a obtenu d'une solution très concentrée de petits cristaux incolores ayant pour composition :



Un mélange de chlorure de thorium et de chlorure de potassium devient anhydre, lorsqu'on le chauffe dans un courant d'acide chlorhydrique sec.

Chlorure de thorium et d'ammonium. — M. Chydenius a obtenu sous la forme d'une masse cristalline un sel double :



Chauffé à 100 degrés, le sel double perd 6 équivalents d'eau.

Chloroplatinate de thorium ($\text{ThCl}^2, \text{PtCl}^2, 12 \text{HO}$ ou $\text{ThCl}^4, \text{PtCl}^4, 12 \text{H}^2\text{O}$). — Il cristallise d'une solution très concentrée en tables orangées, bien formées. Il est fort déliquescent (Cleve).

Chloroplatinite de thorium ($2 \text{ThCl}^2, 3 \text{PtCl}, 24 \text{HO}$ ou $2 \text{ThCl}^4, 3 \text{PtCl}^3, 24 \text{H}^2\text{O}$). — Il forme des cristaux rhomboédriques et déliquescents, qui perdent 6HO à 100 degrés (Nilson).

§ 10. — BROMURE DE THORIUM

Par l'évaporation d'une solution d'hydrate dans l'acide bromhydrique, Berzelius a obtenu une masse gommeuse.

§ 11. — IODURE DE THORIUM

D'après M. Chydenius, il forme une masse gommeuse ou cristalline, qu'on peut obtenir par l'évaporation de la solution de l'hydrate dans l'acide iodhydrique.

§ 12. — FLUORURE DE THORIUM ($\text{ThFl}^2, 4 \text{HO}$ ou $\text{ThFl}^4, 4 \text{H}^2\text{O}$)

D'après Berzelius, l'hydrate de la thorine donne avec l'acide fluorhydrique une poudre pesante, blanche et insoluble, qui est inaltérable à la chaleur.

De la solution du fluorure de thorium l'acide fluorhydrique précipite, d'après M. Chydenius, la totalité du thorium. On obtient un précipité gélatineux, qui

devient pulvérulent après quelque temps. Chauffé à 100 degrés, il perd 1 équivalent d'eau, et à 140 degrés encore 1 équivalent d'eau. Même à 200 degrés, il retient les deux autres équivalents. Calciné, il laisse un résidu de thorine.

Lorsqu'on calcine un mélange de thorine avec un excès de fluorure de calcium, on n'obtient aucune combinaison volatile.

§ 13. — FLUORURES DOUBLES DE THORIUM ET DE POTASSIUM

On en connaît deux, qui ont été étudiés par M. Chydenius.

Le sel $2\text{ThFl}^2, \text{KFl}$ ou $\text{ThFl}^4, \text{KFl}$ se forme lorsqu'on mélange les solutions de chlorure de thorium et de fluorure acide de potassium. C'est un précipité volumineux qui se transforme bientôt en une poudre blanche et amorphe.

Le sel $\text{ThFl}^2, \text{KFl}, 4\text{HO}$ ou $\text{ThFl}^4, 2\text{KFl}, 4\text{H}^2\text{O}$ se produit lorsqu'on fait bouillir l'hydrate de thorine avec du fluorure acide de potassium et de l'acide fluorhydrique. Il forme une poudre pesante et presque insoluble.

§ 14. — CYANURE DE THORIUM

On ne connaît pas le cyanure de thorium à l'état isolé, mais bien des cyanures doubles.

Ferrocyanure de thorium $[\text{Th}(\text{C}^2\text{Az})^2, \text{Fe}(\text{C}^2\text{Az}), 4\text{HO}$ ou $\text{Th}(\text{GAz})^6\text{Fe}, 4\text{H}^2\text{O}]$. — C'est un précipité blanc et amorphe, qui se forme par l'addition du ferrocyanure potassique au chlorure de thorium.

Platocyanure de thorium $[\text{Th}(\text{C}^2\text{Az})^2, 2\text{Pt}(\text{C}^2\text{Az})^2, 16\text{HO}$ ou $\text{Th}(\text{GAz})^8\text{Pt}^2, 16\text{H}^2\text{O}]$. — On l'obtient par double décomposition entre le sel de baryum et le sulfate de thorium. Le sel, qui est très soluble dans l'eau chaude, cristallise en prismes d'un beau jaune, mais verts, lorsqu'on les regarde dans la direction de l'axe principal. Par dessiccation sur l'acide sulfurique ou par chauffage à 100 degrés le sel perd 14 HO (Cleve).

Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit :

$$m : m = 130^{\circ}, 42'; a^1 : a^1 = 144^{\circ}, 8' \text{ (Topsöe).}$$

Formes : m, g^1, a^1 .

Clivage parfait suivant g^1 . Densité, 2,461.

§ 15. — SULFOCYANATE DE THORIUM

La solution de l'hydrate de thorium fournit par l'évaporation une masse sirupeuse, non cristalline.

Par l'addition du cyanure de mercure à la solution concentrée du sulfocyanate, on obtient, d'après M. Cleve, une poudre blanche, puis des cristaux nacrés. Ces deux produits constituent des sels doubles du cyanure de mercure avec du sulfocyanate basique de thorium, le premier $\text{ThO}^2, \text{ThO}(\text{C}^2\text{AzS}^2), 2 \text{HgC}^2\text{Az}, 5 \text{HO}$ ou $\text{Th}(\text{OH})^3(\text{CAzS}), \text{Hg}(\text{CAz})^2, \text{H}^2\text{O}$, le dernier $\text{ThO}(\text{C}^2\text{AzS}), \text{Th}(\text{C}^2\text{AzS}^2), 6 \text{HgC}^2\text{Az}, 24 \text{HO}$ ou $\text{Th}(\text{OH})(\text{CAzS})^3, 3 \text{Hg}(\text{CAz})^2, 12 \text{H}^2\text{O}$.

§ 16. — PHOSPHURE DE THORIUM

D'après Berzelius, le thorium métallique brûle lorsqu'on le chauffe dans la vapeur de phosphore et donne un produit, de couleur gris foncé, à éclat métallique, qui par calcination à l'air laisse du phosphate thorique.

SELS OXYGÉNÉS DE THORIUM

§ 17. — SULFITE DE THORIUM ($\text{ThO}^2, 2 \text{SO}^2, \text{HO}$ ou $\text{Th}_2 \text{S} \text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$)

L'hydrate de thorine se dissout dans l'eau saturée d'acide sulfureux. La solution dépose, lorsqu'on la chauffe, une poudre blanche de sulfite (Cleve).

§ 18. — SULFATE DE THORIUM

Sel anhydre ($\text{ThO}^2 2 \text{SO}^3$ ou $\text{Th}_2 \text{SO}^4$). — On l'obtient lorsqu'on chauffe de la thorine avec de l'acide sulfurique étendu de moitié d'eau et qu'on chasse l'excès de l'acide par une chaleur modérée. C'est une poudre blanche, terreuse, qui se dissout assez facilement, lorsqu'on la délaye par petites quantités dans l'eau glacée. Lorsqu'on en met de plus grandes quantités dans l'eau, il se forme des masses qui ne se dissolvent qu'avec une lenteur considérable. 100 parties d'eau dissolvent environ 4,86 parties du sel anhydre. Le sulfate ne subit aucun changement à la température à laquelle l'acide sulfurique se vaporise, mais chauffé au rouge il se décompose, en laissant un résidu de thorine. — Chaleur spécifique : 0,0972 (Nilson et Pettersson).

Sels hydratés. — Il en existe plusieurs. Lorsqu'on porte à l'ébullition une solution de sulfate, tout le liquide se prend en une masse blanche d'aiguilles flexibles et entrelacées. Les savants qui ont analysé ce sel ont trouvé des quantités d'eau différentes, ce qui provient sans doute de ce que le sel se combine à la température ordinaire avec de l'eau. Berzelius et Delafontaine ont obtenu des nombres indiquant la présence dans le sel de 4 ou 4 1/2 HO ; Chydenius et Cleve n'ont trouvé que 3 HO. D'après M. Demarçay, 100 parties d'eau dissolvent à 17 degrés 8,6, à 55 degrés 1,9, à 100 degrés 0,3 parties de sulfate. Par l'ébullition d'une solution étendue, M. Chydenius a obtenu un sel à 2 HO.

Ces sels hydratés, qui se déposent des solutions bouillantes, se transforment bientôt, si on les laisse avec un peu d'eau, en cristaux compacts et transparents des sels suivants. Lorsqu'on laisse refroidir la solution, dans laquelle le sel s'est séparé, le sel se dissout et le liquide devient clair.

Par l'évaporation à 24 degrés de la solution du sel anhydre on obtient des masses mamelonnées ou des cristaux mal formés d'un sel à 8 HO, mais à 10 ou 15 degrés, surtout en présence de l'acide libre, des cristaux volumineux et bien formés, contenant 9 HO. Ils ont été examinés par MM. Nordenskiöld, Marignac et Topsøe. Ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique :

$$m : m = 119^{\circ}, 14' ; p : h' = 81^{\circ}, 36' ; e^1 : e^1 = 113^{\circ}, 17' \quad (\text{Topsøe}).$$

Formes ; m, e^1, h^1, p, g^1, a^1 .

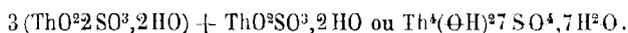
Clivage parfait suivant g^1 , assez net suivant h^1 .

Densité, 2,767.

Ces cristaux sont inaltérables à 15 degrés, mais deviennent opaques à une température plus élevée. Ils perdent sur l'acide sulfurique ou à 100 degrés 7 équivalents d'eau. Le sel se dissout avec une lenteur extrême et seulement en petite quantité dans l'eau. D'après M. Demarçay, 100 parties de la solution contiennent à zéro 1,2, à 30 degrés 25, à 54 degrés 8,5 parties du sel. A 60 degrés, il donne le sulfate cotonneux.

§ 19. — SULFATE BASIQUE

D'après M. Demarçay, la solution neutre et étendue du sulfate de thorium se décompose, lorsqu'on la chauffe, et il se dépose un sel basique. Lorsqu'on chauffe le sulfate à 9 HO, mêlé à dix ou quinze fois son poids d'eau, il se convertit à 60 degrés en sulfate cotonneux, qui, maintenu vingt-quatre heures à 100 degrés, se transforme en un sel basique, insoluble dans l'eau et ayant pour composition :



§ 20. — SULFATES DOUBLES

Sulfates doubles de thorium et de potassium. — On en connaît deux. Le sel $\text{ThO}^22\text{SO}^3, 2(\text{KO}, \text{SO}^3), 2\text{HO}$ ou $\text{ThK}^44\text{SO}^4, 2\text{H}^2\text{O}$, se dépose lorsqu'on dissout du sulfate potassique à saturation dans la solution d'un sel de thorium. C'est une poudre blanche et cristalline, peu soluble dans l'eau pure et insoluble dans une solution saturée de sulfate potassique. Sa solution dans l'eau dépose par l'ébullition un sel basique insoluble.

Par l'évaporation à 60 et 70 degrés d'une solution du sel précédent, M. Chydenius a obtenu des cristaux minces et altérables à l'air, ayant la composition $\text{ThO}^22\text{SO}^3, 4(\text{KO}, \text{SO}^3), 2\text{HO}$ ou $\text{ThK}^86\text{SO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$.

Sulfate double de thorium et de sodium ($\text{ThO}^2\text{2SO}^3, \text{NaOSO}^3, 6\text{H}2\text{O}$ ou $\text{ThNa}^2\text{3SO}^4, 6\text{H}^2\text{O}$). — Par l'évaporation spontanée de la solution des sels composants, on obtient des aiguilles minces et brillantes, solubles dans l'eau et dans une solution saturée de sulfate de sodium. 100 parties de la dernière solution dissolvent environ 4 parties de sulfate double (Cleve).

Sulfate double de thorium et d'ammonium ($\text{ThO}^2\text{2SO}^3, 2\text{AzHO}^4\text{SO}^3$ ou $\text{Th}(\text{AzH}^4)^4\text{SO}^4$). — Il forme des croûtes blanches, composées d'aiguilles microscopiques. Le sel se dissout dans l'eau et dans la solution saturée de sulfate d'ammonium (Cleve).

§ 21. — HYPOSULFATE DE THORIUM

La solution obtenue par la double décomposition du sulfate de thorium et de l'hyposulfate de baryum se décompose par évaporation avec dégagement d'acide sulfureux (Cleve).

§ 22. — CHLORATE ET PERCHLORATE DE THORIUM

Les solutions de ces deux sels, obtenus par la double décomposition du sulfate de thorium avec les sels de baryum, fournissent par l'évaporation dans le vide des masses savonneuses.

§ 23. — BROMATE DE THORIUM

La solution du bromate de thorium se décompose par l'évaporation dans le vide, répand une odeur de brome et laisse une masse visqueuse.

§ 24. — IODATE DE THORIUM ($\text{ThO}^2, 2\text{IO}^5$ ou Th4IO^3)

C'est un précipité blanc et amorphe, anhydre après dessiccation à 100 degrés. Chauffé, il laisse de la thorine pure.

§ 25. — PERIODATE DE THORIUM

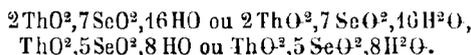
L'acide périodique donne avec les sels de thorium des précipités blancs et amorphes d'une composition variable.

§ 26. — SÉLÉNITES DE THORIUM

L'acide sélénieux libre produit dans une solution de chlorure de thorium un

précipité blanc et insoluble, qui, d'après M. Cleve, renferme $\text{ThO}^2\text{SeO}^3, \text{HO} \equiv \text{Th}_2\text{SeO}^3, \text{H}^2\text{O}$ (séché à 100 degrés). M. Nilson a obtenu, en précipitant le sulfate de thorium par un excès de sélénite de sodium, un précipité blanc, presque amorphe, de composition $\text{ThO}^2\text{SeO}^3, 8\text{HO} \equiv \text{Th}_2\text{SeO}^3, 8\text{H}^2\text{O}$ (séché entre papier).

M. Nilson décrit en outre deux sels acides, obtenus du sel neutre par l'évaporation avec de l'acide sélénieux en proportions différentes. Il assigne à ces produits non cristallins les formules :



§ 27. — SÉLÉNIATE DE THORIUM ($\text{ThO}^2\text{SeO}^3, 9\text{HO}$ ou $\text{Th}_2\text{SeO}^4, 2\text{H}^2\text{O}$)

Par l'évaporation spontanée d'une solution d'hydrate de thorine dans l'acide sélénique, M. Cleve a obtenu des cristaux magnifiques, du système du prisme rhomboïdal oblique et isomorphe avec le sulfate.

$$m : m = 118^{\circ}, 45', p : h^1 = 81^{\circ}, 36'; e^1 : e^1 = 114^{\circ}, 9' \quad (\text{Topsøe}).$$

Formes : $m, e^1, h^1, g^1, a^1, p.$

Clivage parfait suivant g^1 , assez net suivant p .

Macles très fréquentes; plan d'assemblage h^1 .

Densité, 3,026.

Le sel perd 8 équiv. HQ à 190 degrés. Il est peu soluble et exige environ 200 parties d'eau à zéro pour sa dissolution. Il est plus soluble dans l'eau bouillante.

§ 28. — AZOTATE DE THORIUM ($\text{ThO}^2\text{NO}^5, 12\text{HO}$ ou $\text{Th}_4\text{AzO}^3, 12\text{H}^2\text{O}$)

La solution de l'hydrate dans l'acide azotique dépose, par l'évaporation dans le vide sur l'acide sulfurique, de grands cristaux tabulaires bien formés et très déliquescents. Par dessiccation sur l'acide sulfurique, ils perdent rapidement 8 équiv. HO. Le sel se dissout dans l'alcool. La solution du sel neutre dissout de l'hydrate de thorium et donne après évaporation une masse gommeuse (Cleve).

D'après Berzelius, l'azotate paraît former un sel double avec le nitre.

§ 29. — ORTHOPHOSPHATES DE THORIUM

On connaît deux orthophosphates de thorium :

Sel neutre ($3\text{ThO}^2\text{PO}^5, 4\text{HO}$ ou $\text{Th}^3\text{4PO}^5, 4\text{H}^2\text{O}$). — On l'obtient comme un

précipité gélatineux, lorsqu'on ajoute de l'orthophosphate disodique à la solution d'un sel de thorium. Il est insoluble dans l'eau, l'acide phosphorique et l'acide acétique, mais il se dissout aisément dans les acides chlorhydrique et azotique.

Sel acide ($\text{ThO}^2\text{HOPO}^5, \text{HO}$ ou $\text{ThH}^2\text{2PO}^4, \text{H}^2\text{O}$). — C'est aussi un précipité gélatineux, qui après dessiccation forme des cristaux semi-transparents. On l'obtient du chlorure de thorium avec un excès d'acide phosphorique libre.

§ 30. — ORTHOPHOSPHATE DE THORIUM ET DE SODIUM ($4\text{ThO}^2, \text{NaO}, 3\text{PO}^5$
ou $\text{Th}^2\text{Na3P}^6$).

Par l'action du sel de phosphore en fusion sur la thorie, M. Wallroth a obtenu ce sel double en prismes clinorhombiques, insoluble dans les acides et infusible sur la lame de platine.

§ 31. — PYROPHOSPHATE DE THORIUM ($\text{ThO}^2\text{2PO}^5, 2\text{HO}$ ou $\text{ThP}^2\text{O}^7, 2\text{H}^2\text{O}$)

Les sels de thorium sont précipités par l'acide pyrophosphorique libre et le pyrophosphate de sodium. Le produit, qui forme un précipité volumineux, possède après dessiccation à 100 degrés la composition indiquée. Il se dissout dans un excès de pyrophosphate de sodium, et la solution n'est précipitée ni par l'ammoniaque ni par l'acide oxalique (Cleve).

32. — PYROPHOSPHATE DE THORIUM ET DE SODIUM ($\text{ThO}^2\text{2PO}^5, 2\text{NaOPO}^5, 2\text{HO}$,
ou $\text{ThNa}^4\text{2P}^2\text{O}^7, 2\text{H}^2\text{O}$)

Par le refroidissement d'une solution bouillante de pyrophosphate de sodium, on obtient après quelques jours une poudre blanche et cristalline (Cleve).

§ 33. — BORATE DE THORIUM

C'est un précipité blanc, insoluble dans l'eau et dans une solution d'acide borique (Berzelius).

§ 34. — SILICATE DE THORIUM

La *thorite* représente l'orthosilicate de thorium $\text{ThO}^2, \text{SiO}^2$ ou ThSiO^4 . Ce minéral est généralement amorphe, à cassure conchoïdale et d'éclat résineux. La couleur est variable, noire, brune ou orangée (orangite). Il est généralement altéré et renferme des quantités d'eau variables. Les cristaux, qui sont très

rars, appartiennent au système cubique et sont hémédres (Des Cloizeaux).

Formes : b^4 et les deux tétraèdres a^4 .

Des cristaux tétragonaux, probablement pseudomorphes du zircon, ont été décrits par M. Zschau.

§ 35. — CARBONATE DE THORIUM

L'hydrate d'oxyde de thorium absorbe à l'état humide l'acide carbonique de l'air et forme un sel basique. Par l'addition de carbonate sodique aux sels de thorium, on obtient un précipité blanc et amorphe d'un carbonate dont la composition s'approche sensiblement de la formule $2\text{ThO}^2, \text{CO}^2, 3\text{HO} = 2\text{Th}^2\text{O}, \text{CO}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ (Chydenius, Cleve).

§ 36. — CARBONATE DE THORIUM ET DE SODIUM ($\text{ThO}^2 2\text{CO}^2, 3\text{NaOCO}^2, 12\text{HO}$ ou $\text{ThNa}^6 5\text{CO}^2, 12\text{H}^2\text{O}$)

Lorsqu'on ajoute une solution d'azotate de thorium à une solution bouillante de carbonate de sodium, il se forme un précipité qui se dissout immédiatement. Par l'addition d'alcool à la solution on obtient des cristaux microscopiques brillants. Par dessiccation sur l'acide sulfurique le sel perd 8 équiv. HO et à 100 degrés encore 2 HO. Le sel est décomposé par l'eau (Cleve).

§ 37. — CHROMATE DE THORIUM ($\text{ThO}^2 2\text{CrO}^3, 8\text{HO}$ ou $\text{Th}_2\text{CrO}^4, 8\text{H}^2\text{O}$)

On obtient, par l'évaporation d'une solution d'hydrate de thorine dans l'acide chromique, une masse confusément cristallisée (Chydenius).

§ 38. — MOLYBDATE DE THORIUM

C'est un précipité floconneux et blanc, qu'on n'a pas analysé.

§ 39. — VANADATE DE THORIUM

Une solution légèrement acide d'azotate de thorium donne, lorsqu'on ajoute du bivanadate de sodium, un précipité volumineux et une solution jaune. Par l'évaporation de la dernière, on obtient une poudre rouge brunâtre de la formule $\text{ThO}^2 6\text{VO}^5, 8\text{HO}$ ou $\text{ThO}^2, 6\text{V}^2\text{O}^5, 8\text{H}^2\text{O}$.

§ 40. — FORMIATE DE THORIUM ($\text{ThO}^2\text{C}^2\text{HO}^3, 3\text{HO}$ ou $\text{Th}4\text{CHO}^2, 3\text{H}^2\text{O}$)

On l'obtient par l'évaporation spontanée d'une solution d'hydrate dans l'acide formique. Il forme des aiguilles aplaties, éclatantes et bien formées. A l'air, elles perdent de l'eau de cristallisation, par dessiccation sur l'acide sulfurique 2HO et, à 100 degrés, la totalité.

§ 41. — ACÉTATE DE THORIUM ($\text{ThO}^2\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3$ ou $\text{Th}4\text{G}^2\text{H}^3\text{O}^2$)

Il forme des aiguilles microscopiques solubles dans 26 parties d'eau.

§ 42. — OXALATE DE THORIUM ($\text{ThO}^2\text{C}^2\text{O}^3, 2\text{HO}$ ou $\text{Th}2\text{C}^2\text{O}^4, 2\text{H}^2\text{O}$)

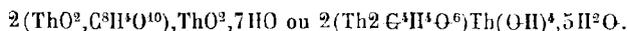
L'acide oxalique donne, avec les sels de thorium, un précipité blanc et amorphe qui, en suspension dans l'eau pure, passe facilement à travers le filtre. Il est donc nécessaire de le laver avec de l'eau contenant de l'acide oxalique. L'oxalate est insoluble dans l'eau. Il se dissout dans 13,554 parties d'eau contenant 3,2 pour 100 de HCl .

§ 43. — OXALATE DOUBLE DE THORIUM ET DE POTASSIUM

Une solution bouillante et concentrée d'oxalate potassique dissout l'oxalate de thorium. Par l'évaporation dans le vide, on obtient des croûtes blanches et dures, composées de tables rhombiques serrées ayant pour composition $\text{ThO}^2\text{C}^2\text{O}^3, 2\text{KOC}^2\text{O}^3, 4\text{HO}$ ou $\text{ThK}^4\text{C}^2\text{O}^4, 4\text{H}^2\text{O}$. L'eau pure décompose le sel et, avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, on obtient de l'oxalate de thorium exempt de potassium.

§ 44. — TARTRATE DE THORIUM

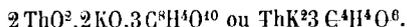
Lorsqu'on ajoute de l'acide tartrique à la solution du chlorure de thorium, on obtient un précipité gélatineux, qui renferme, d'après M. Chydenius, 60,57 pour 100 de ThO^2 . La solution, séparée de ce précipité, dépose, lorsqu'on la chauffe, une poudre blanche ayant pour formule :



§ 45. — TARTRATE DOUBLE DE THORIUM ET DE POTASSIUM

Lorsqu'on porte à l'ébullition de l'hydrate de thorium avec du bitartrate de

potassium, on obtient, par l'évaporation de la solution, une masse blanche et cristalline, assez soluble dans l'eau chaude. Le sel double a pour formule :



§ 46. — CITRATE DE THORIUM

Par la digestion de l'hydrate de thorium avec de l'acide citrique, on obtient une masse gélatineuse renfermant, d'après M. Chydenius, 47,12 pour 100 de thorium, et une solution qui, évaporée à consistance sirupeuse, dépose des cristaux volumineux. Le précipité et les cristaux sont solubles dans l'ammoniaque.

SULFOSELS DE THORIUM

D'après Berzelius, ils ne paraissent pas se former par voie humide. Le sulfate de thorium donne, avec le sulfarséniate de sodium, de l'hydrogène sulfuré et un précipité, dont les acides dissolvent la thorine sans dégagement d'hydrogène sulfuré.

CARACTÈRES DES SELS DE THORIUM

Les sels de thorium sont généralement incolores. Ils ont une saveur ni sucrée ni amère, mais fortement astringente. Ils se décomposent lorsqu'on les calcine et laissent un résidu de thorine, si les acides sont volatils.

L'*ammoniaque*, la *potasse*, la *soude caustique* et le *sulfure d'ammonium* forment, avec les solutions des sels de thorium, des précipités gélatineux d'hydrate, insolubles dans un excès de ces réactifs. L'acide tartrique et l'acide citrique empêchent la formation de ces précipités.

Les *carbonates d'ammonium* et *alcalins* produisent des précipités blancs, solubles dans un excès. La solution dans le carbonate d'ammonium se trouble lorsqu'on la chauffe à 60 degrés, mais elle devient claire par refroidissement.

Le *carbonate de baryum* précipite complètement à froid les sels de thorium.

Le *sulfate de potassium*, dissous à saturation dans les solutions des sels de thorium, précipite complètement la thorine comme sulfate double insoluble dans une solution de sulfate potassique, mais soluble dans l'eau pure.

Le *sulfate de sodium* détermine un précipité d'aiguilles minces dans les solutions concentrées. Le précipité de sulfate double est soluble dans l'eau et dans une solution saturée de sulfate de sodium.

Le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité blanc. Le ferricyanure n'occasionne aucun changement.

L'*acide oxalique* et les *oxalates alcalins* produisent un précipité blanc et amorphe. Il est insoluble dans les acides étendus; mais il se dissout dans les solutions d'oxalates alcalins, surtout à chaud.

RÉACTIONS DE COMPOSÉS DU THORIUM AU CHALUMEAU

L'oxyde de thorium se dissout dans les perles de borax et de sel de phosphore sans produire aucune coloration. Les perles, saturées de thorine, deviennent opaques après le refroidissement.

DOSAGE ET SÉPARATION DU THORIUM

On dose le thorium comme oxyde inaltérable à la calcination. On peut le précipiter comme hydrate ou comme oxalate. La plupart des sels de thorium se décomposent à la calcination, en laissant un résidu de thorine. Le phosphate de thorium peut être décomposé par le carbonate de soude en fusion. Après traitement de la masse par l'eau, la thorine est dans un état d'extrême division et passe souvent par le filtre, ce que l'on peut empêcher par l'addition de sel ammoniac.

Pour la séparation des alcalis et des terres alcalines, on peut précipiter l'hydrate avec de l'ammoniaque ou bien précipiter la baryte ou la strontiane avec de l'acide sulfurique.

De l'aluminium, du glucinium et du zirconium, le thorium peut être séparé par l'acide oxalique employé en excès.

Des terres d'yttria, on sépare le thorium à l'aide du sulfate de potasse, qui, dissous à saturation, précipite le thorium comme sel double.

Des terres du groupe de cériite, on peut séparer la thorine à l'aide de l'hyposulfite de soude.

BIBLIOGRAPHIE

- BAHR. — Un nouvel oxyde. *Ofversigt of Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1862, n° 7., 475. — *Ann. de Poggend.*, CXIX, 572.
 — Sur l'identité probable du wasium et du thorium, CXXXII, 227.
 BERGEMANN. — Sur un nouveau métal, le donarium. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXV, 235 (1852). — *Ann. de Poggend.*, LXXXII, 561 (1851).
 — Sur la thorine et la terre de donar. *Ann. de Poggend.*, LXXXV, 558 (1852).
 BERLIN. — Notes sur la thorine. *Ann. de Poggend.*, LXXXVII, 608 (1852).
 BERZELIUS. — Recherches d'un nouveau minéral qui renferme une terre inconnue. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, 1823, 1. — *Ann. de Poggend.*, XVI, 385.
 BRÜGGER. — Thorium cristallisé. *Zeitschr. für Crystallogr. et Mineralogie*, VII, 442 (1883).
 CHYDENIUS. — Recherches chimiques sur la thorine et les sels de thorium. *Helsingfors*, 1861 (Thèses). — *Bull. Soc. Chim.* [2], 1, 130.
 — Sur la présence de la thorine dans l'euxénite. *Bull. Soc. Chim.* [2], VI, 433 (1866).
 CLEVE. — Contributions à la chimie de terres rares. I. Thorium. *Bihang til. Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, II, n° 6, 1874. — *Bull. Soc. Chim.* [2], XXI, 115.

- DAMOUR. — Recherches sur un nouvel oxyde extrait d'un minéral trouvé en Norvège, examen et analyse de l'orangite. *Comptes rendus*, XXXIV, 685 (1852).
- DELAFONTAINE. — Mémoire sur le poids atomique du thorium. *Arch. des sc. phys. et nat.* [2], XVIII, 343 (1863).
- DEMARÇAY. — Sur le sulfate de thorium. *Comptes rendus*, XCVI, 1859 (1863).
- NILSON. — Recherches sur les sélérites. *Acta Soc. Scientiar. Upsaliensis* [3], IX, 2 (1875).
- Recherches sur les chlorosels et azotites doubles de platine. *Acta Soc. Scientiar. Upsaliensis*, 1877, n° 15.
- Recherches sur la thorite et sur l'équivalent du thorium. *Deutsch. chem. Gesellsch.* XV, 2519 (1882).
- Sur le thorium métallique. *Loc. cit.*, p. 2537.
- Sur la chaleur spécifique et l'atomicité du thorium. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, XVI, 153 (1883).
- NILSON et PETERSSON. — Sur la chaleur et le volume spécifiques des terres rares et de leurs sulfates. *Ofversigt of Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1880, n° 6, 45.
- SORET. — Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violetes. *Arch. des sc. phys. et nat.* [2], LXIII, 59 (1878) et [3], IV, 94 (1880).
- THALEN. — Sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. *Acta Soc. Scient. Upsaliensis* [3], VI (1868).
- TOPSÖE. — Contribution à la connaissance cristallographique des sels de terres rares. *Bihang til. Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, II, n° 5 (1874).
- WALLROTH. — Sur l'action du sel de phosphore sur les oxydes. *Ofversigt of Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1883, n° 3, 21. — *Bull. Soc. Chim.* [2], XXXIX, 318.
-

LE CÉRIUM

ET SES COMPOSÉS

PAR

P.-T. CLEVE

Professeur à l'Université d'Upsale (Suède)

Équivalent : Ce = 70. Poids atomique : Ce = 140.

§ 1. — HISTORIQUE

Dans une des mines de Bastnäs en Westmanland (Suède), qu'on exploitait vers le milieu du siècle passé, il se trouve un minéral lourd, dont Cronstedt a extrait du fer. Ce minéral, appelé plus tard *cérite*, fut analysé par d'Elhuyar au laboratoire de Th. Bergman, et considéré comme un silicate de fer et de chaux. Après la découverte de l'yttria par Gadolin, le minéral a été de nouveau examiné en 1803 par Hisinger et Berzelius, et en Allemagne en même temps par Klaproth. Les savants suédois, ainsi que Klaproth, ont trouvé que la *cérite* renfermait en quantité considérable un oxyde nouveau. Les premiers appelèrent cet oxyde oxyde de *cérium*, en souvenir de la planète Cérés, alors récemment découverte par Piazzi. Klaproth l'appela « terre ochroïtique, » à cause de sa couleur. Plus tard on a trouvé le même oxyde dans de nombreux minéraux. En 1839, M. Mosander découvrit, après des recherches très patientes, que l'oxyde de *cérium* était un mélange et qu'il renfermait un autre oxyde, qu'il nomma oxyde de *lanthane*, dérivé de *λανθάνειν*, être caché. Quelques années plus tard, en 1842, Mosander découvrit dans l'oxyde de *cérium* encore un oxyde nouveau, auquel il assigna le nom de *didyme*, dérivé de *δίδυμοι*, jumeaux. Des recherches encore plus récentes ont prouvé que l'oxyde de *didyme* renferme encore un oxyde, c'est l'oxyde de *samarium*. L'ancien oxyde de *cérium* était donc un mélange complexe.

M. Wolf, chimiste américain, a émis la supposition que même l'oxyde de *cérium*, « sensu strictiori, » est un mélange.

§ 2. — ÉTAT NATUREL

Le cérium, qui est toujours accompagné de lanthane, de didyme et des terres de l'yttria, se trouve dans un nombre considérable de minéraux rares, comme la cécrite, la gadolinite, l'orthite, la monazite, etc. En petites quantités, il paraît être très répandu. On l'a trouvé dans des serpentines, dans plusieurs variétés de l'apatite, etc., et M. Cossa a extrait de l'oxyde de cérium du marbre de Carrare, du calcaire conchylifère d'Avellino, des os et cendres du hêtre, de l'orge et du tabac.

§ 3. — CLASSIFICATION

Le cérium donne deux oxydes. En raison de l'énergie basique de l'oxyde céreux, on a en général admis pour lui la formule CeO , et pour l'oxyde cérrique la formule Ce^3O^4 . Par des considérations théoriques, M. Mendéléjeff proposa pour ces deux oxydes les formules Ce^2O^3 et CeO^2 . Les recherches de M. Jolin, sur les combinaisons du cérium, appuient cette manière de voir, qui a été aussi confirmée par la détermination de la chaleur spécifique du cérium métallique, qu'on doit à MM. Hillebrand et Norton. Il n'est donc plus possible de maintenir les formules anciennes. L'oxyde céreux est très lié avec les oxydes de lanthane et de didyme, ainsi qu'avec les autres oxydes du groupe de l'yttria. Ils forment tous une famille d'oxydes R^2O^3 , remarquables par leur énergie basique, par leur difficile réduction, par la saveur sucrée et astringente de leurs sels et bien d'autres caractères communs, qui rend leur séparation extrêmement difficile. L'oxyde cérrique offre plusieurs points de ressemblance avec les oxydes du zirconium, du thorium et peut-être aussi avec le protoxyde d'urane.

§ 4. — ÉQUIVALENT

Les déterminations de l'équivalent du cérium sont nombreuses, mais néanmoins l'équivalent exact n'est à présent que douteux à un certain degré. Les déterminations anciennes de Beringer (1842) et de Hermann (1843) ont été réalisées avec un oxyde impur. Les déterminations de Marignac en 1848, et de Kjeruulf, en 1853, sont inexactes à cause des méthodes.

M. Jegel trouva, en 1858, par l'analyse du sulfate et de l'oxalate, l'équivalent 69,015 à 69,25; M. Rammelsberg, l'année suivante, par l'analyse de l'oxalate, le nombre 69,11. Wolf, trouva en 1868, par l'analyse du sulfate le nombre 68,5. Les dernières déterminations de M. Bührig, en 1875, faites par l'analyse de l'oxalate, ont conduit à l'équivalent 70,8. Il paraît donc comme le plus vraisemblable d'admettre pour le moment l'équivalent 70. De nouvelles déterminations sont indispensables.

§ 5. — CARACTÈRES SPECTRAUX DU CÉRIUM

M. Thalén a examiné le spectre du cérium et a enregistré les raies suivantes :

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
Jaune.....	5654,0	5
	5600,0	5
	5564,0	5
	5511,0	2
	5472,0	3
	5467,0	4
	5463,0	5
	5408,5	2
	5392,5	2
	5352,0	1
Vert.....	5330,0	3
	5273,0	1
	5190,5	4
	5187,0	3
	5161,0	5
	5079,0	3
	5072,0	4
	4970,0	5
Bleu.....	4713,5	2 large.
	4628,0	1
	4624,0	5
	4605,5	5
	4594,0	3
	4582,5	5
	4578,5	5
	4572,5	1
	4564,5	5
	4562,0	1
	4560,5	2 large.
Indigo	4539,5	2
	4527,5	2 large.
	4526,5	1
	4523,0	2
	4486,0	5
	4482,5	5
	4479,0	5
	4471,5	2 large.
	4467,0	5
	4462,5	5
	4459,5	1 large.

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
Indigo (suite) . . .	4448,5	3 large.
	4443,5	3
	4428,0	2
	4419,0	2
	4410,0	5
	4398,5	5
	4391,5	2
	4385,5	2
	4382,0	2
	4365,0	5
	4296,0	1
	4289,0	1
	4185,5	3 } larges.
	4165,0	4 }
	4149,0	4 }
	4136,5	4
	4132,5	4
4127,0	5	
4124,0	5	

Les solutions des sels de protoxyde de cérium n'offrent pas de phénomènes d'absorption dans la partie visible du spectre, mais bien dans la partie ultra-violette, où M. Soret a trouvé une bande d'absorption de longueur d'onde, 275 à 232.

Le chlorure et le sulfate de cérium offrent, d'après M. Soret, une fluorescence violette très prononcée, mais il n'en est pas de même de l'azotate ni du sulfate de protoxyde.

§ 6. — CÉRIUM MÉTALLIQUE

Il paraît que Wöhler le premier a réussi, en 1867, à obtenir le métal réduit, en chauffant du chlorure de cérium avec du sodium. Le métal de Wöhler était mélangé de lanthane et de didyme. MM. Hillebrand et Norton ont réalisé au laboratoire de Bunsen la réduction du chlorure de cérium avec un courant électrique. Ils ont ainsi obtenu le métal à l'état compact, en globules du poids de 6 grammes.

Le cérium de Hillebrand et Norton a la couleur du fer. Il possède un éclat métallique vif, la dureté de l'argent. Il est assez ductile ; il fond au rouge vif plus aisément que l'argent, moins facilement que l'antimoine. Sa densité est 6,628 à 6,728. A l'air sec, il conserve son éclat, mais à l'air humide, il se ternit assez vite. Chauffé à l'air, il s'enflamme et brûle en émettant une lumière plus intense encore que celle du magnésium. Il brûle aussi avec un éclat assez vif dans le gaz chlore, moins vivement dans les vapeurs de brome et sans ignition dans les vapeurs d'iode. A la température ordinaire, il décompose l'eau avec lenteur. Les acides étendus l'attaquent énergiquement, mais l'acide sulfurique froid et concentré, ainsi que l'acide azotique fumant, n'exercent sur lui

aucune action. Chauffé avec des phosphates ou des sulfates, il les réduit en phosphures et sulfures.

M. Radominski (1) a obtenu un alliage de cérium et de zinc contenant 30 pour 100 de cérium. Cet alliage est dur, cassant et facile à pulvériser. On l'obtient par la fusion du chlorure de cérium avec du zinc et du sodium.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU CÉRIUM

§ 7. — PROTOXYDE DE CÉRIUM OU OXYDE CÉREUX

Oxyde anhydre (Ce^2O^3 ou Ce^2O^3). — Par la calcination de l'oxalate ou du carbonate de cérium dans un courant d'hydrogène, M. Rammelsberg a obtenu l'oxyde sous la forme d'une poudre gris bleuâtre, qui, après refroidissement, s'oxyde à l'air en donnant du bioxyde de cérium. D'après M. Popp, le bioxyde, chauffé dans un courant d'hydrogène, donne une poudre blanche qui devient rougeâtre à l'air. Par la calcination du bioxyde de cérium avec du borax dans un four à porcelaine, M. Nordenskiöld a obtenu de petits cristaux du système cubique, formes: a^1 , p , b^1 , densité, 6,937. Ils étaient inattaquables par les acides, à l'exception de l'acide sulfurique, qui a donné avec eux une masse orangée. Ce dernier caractère paraît indiquer que les cristaux étaient du bioxyde, mais il est plus probable qu'ils renfermaient en majeure partie du protoxyde, parce que 100 parties de ces cristaux ont donné 104,1 parties de bioxyde de cérium.

Hydrate. — Les alcalis produisent, dans les solutions des sels céreux, un précipité blanc et gélatineux d'hydrate, qui se colore à l'air, par l'oxydation, en rouge sale et en rouge jaunâtre. C'est une base très forte, qui décompose les sels d'ammonium. Il est insoluble dans les alcalis, mais il se dissout aisément dans les acides. La chaleur de neutralisation est, d'après M. Thomsen, pour l'acide sulfurique, 39,045 cal., et pour l'acide chlorhydrique, 36,240.

§ 8. — BIOXYDE DE CÉRIUM OU OXYDE CÉRIQUE

Oxyde anhydre (CeO^2 ou CeO^2). — On l'obtient par la calcination dans l'air de l'oxalate, de l'hydrate et de plusieurs sels de cérium. C'est une poudre jaune-citron ou saumonée, infusible et sans saveur. Chauffée dans un courant d'hydrogène, elle prend, d'après Bunsen, une couleur olivacée, mais son poids ne subit aucun changement. Chauffée avec du chlorate de potassium et de la potasse caustique, elle ne s'oxyde pas, d'après M. Rammelsberg. Densité, 6,739; chaleur spécifique, 0,0877 (Nilson et Pettersson).

(1) *Bull. Soc. chim.*, XXIII, 194 (1875).

L'oxyde est très peu attaqué par les acides chlorhydrique et azotique. L'acide iodhydrique, ou un mélange d'acide chlorhydrique et d'iodure de potassium, le dissolvent avec séparation d'iode libre, correspondant à 4,6 pour 100 d'oxygène.

L'acide sulfurique attaque l'oxyde énergiquement, lorsqu'on chauffe le mélange, et il en résulte une masse orangée de sulfate cérique. Malgré l'insolubilité de l'oxyde pur dans les acides, il se dissout sans difficulté s'il est intimement mélangé avec des oxydes solubles. D'un autre côté, si l'oxyde est mélangé avec des quantités moindres des oxydes solubles, comme par exemple l'oxyde de lanthane et de didyme, ceux-ci restent insolubles avec l'oxyde cérique, lorsqu'on traite le mélange par les acides. Les alcalis et les carbonates en fusion n'exercent aucune action sur le bioxyde. Le bisulfate potassique en fusion l'attaque au contraire énergiquement.

Hydrate ($2\text{CeO}_2, 3\text{HO}$ ou $\text{Ce}_2\text{O}(\text{OH})^6$). — On l'obtient par l'action du chlore sur l'hydrate cérique en suspension dans une lessive de potasse ou lorsqu'on précipite des sels cériques avec des hypochlorites. C'est une poudre jaune ou orangée, qui attire l'acide carbonique de l'air et se dissout dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore. Il donne, avec les acides, des solutions d'une couleur orange très foncée. Il est insoluble dans les alcalis, mais il se dissout dans les carbonates, et surtout dans les bicarbonates alcalins.

Peroxydes de cérium. — D'après Hermann, l'azotate de cérium donne, par la calcination, un peroxyde de cérium, ayant pour composition Ce^5O^{12} . D'après Stapff, il existe même un acide du cérium, mais les recherches de M. Erk ont prouvé que l'existence de ces oxydes supposés est très peu probable.

§ 9. — EXTRACTION DE L'OXYDE DE CÉRIUM

On se sert généralement, pour l'extraction de l'oxyde de cérium, de la célite, minéral qui renferme environ 25 pour 100 d'oxyde cérique et 35 pour 100 d'oxydes de lanthane et de didyme. On a publié un grand nombre de méthodes pour effectuer cette extraction; la plus pratique paraît être la suivante :

On mélange le minéral, finement porphyrisé, avec de l'acide sulfurique concentré, en une pâte fluide. Le mélange s'échauffe et il devient bientôt assez solide. On le calcine dans un creuset à une température pas trop élevée.

Le résidu, coloré en rouge par l'oxyde de fer, est réduit en poudre qu'on projette par petites portions dans de l'eau à zéro. On traite la solution débarrassée par filtration de la silice et de l'oxyde de fer, par l'hydrogène sulfuré, qui précipite du molybdène, du bismuth, du cuivre, etc.

Après avoir ajouté de l'eau saturée de chlore, pour oxyder le fer au minimum, on précipite par l'acide oxalique. On obtient alors un précipité caséux, qui se change bientôt, surtout à chaud, en une poudre cristalline et blanche avec une teinte violette. Par la calcination de l'oxalate lavé et séché, on obtient une poudre rouge brunâtre des oxydes mixtes de cérium, de lanthane et de didyme.

Pour la séparation de ces trois oxydes, on a plusieurs méthodes. On peut dis-

soudre l'oxalate dans l'acide chlorhydrique à l'aide de l'acide sulfureux. On précipite la solution avec de la potasse ou de la soude caustique et on traite les hydrates en suspension dans l'eau avec du chlore. Les oxydes de lanthane et de didyme se dissolvent en formant des chlorures et des hypochlorites, et l'oxyde de cérium reste comme hydrate jaune. Il contient encore de notables quantités d'autres oxydes; pour cette raison, il faut le redissoudre dans l'acide chlorhydrique et répéter le traitement jusqu'à ce que la solution de l'hydrate dans l'acide chlorhydrique, réduite par l'acide sulfureux, ne présente plus les raies d'absorption du didyme (Mosander).

On peut aussi traiter les oxydes par l'acide sulfurique, dissoudre les sulfates formés dans l'eau froide et précipiter le sulfate basique de bioxyde de cérium par une grande quantité d'eau bouillante. Le sel de cérium doit être traité de la même manière plusieurs fois, et néanmoins il est assez difficile d'obtenir le sulfate basique exempt de didyme. D'après Bunsen, il faut dissoudre les oxydes dans l'acide azotique, évaporer à consistance sirupeuse, dissoudre le résidu dans l'eau et précipiter par l'eau bouillante contenant de l'acide sulfurique.

M. Debray traite les oxalates des oxydes mixtes par l'acide azotique concentré qui les transforme en azotates. On fond le mélange des azotates avec huit ou dix fois son poids d'azotate de potasse dans une capsule de porcelaine, et on maintient la masse fondue à 300 ou 350 degrés. L'azotate de cérium se décompose, et, lorsque le dégagement des vapeurs rutilantes a cessé, ce qui demande plusieurs heures, on arrête l'opération. Après le refroidissement, on dissout la masse fondue dans l'eau et on obtient ainsi une poudre jaunâtre, ou, si elle contient du didyme, rougeâtre. On la lave avec de l'eau acidulée d'acide azotique. En attaquant cette poudre par l'acide sulfurique à chaud, on la transforme facilement en sulfate cérique orangé, que l'on ramène par l'acide sulfureux à l'état de sel céreux. On précipite alors de nouveau par l'acide oxalique et on répète le traitement indiqué pour les oxalates mixtes. On obtient ainsi de l'oxyde parfaitement exempt de lanthane et de didyme. Les oxydes de didyme et de lanthane qui restent dans les solutions avec le nitre peuvent être précipités par de l'acide oxalique. S'il reste avec eux un peu de cérium, on calcine les oxalates et on dissout les oxydes dans l'acide azotique. On fond les azotates avec du nitre de la manière décrite, mais à une température dépassant 350 degrés. — Lorsqu'on a affaire à des mélanges ne contenant que de petites quantités de cérium, l'opération peut s'effectuer aussi bien sans le nitre (Cleve).

Cette méthode est rapide et pratique, mais si les matériaux contiennent du thorium, l'oxyde de cérium en contient aussi. Pour la séparation du thorium, il faut précipiter à divers reprises le cérium comme sel basique cérique ou bien comme sulfate double sodique.

§ 10. — SULFURE DE CÉRIUM (Ce^2S^3 ou Ce^3S^3)

Le cérium métallique ne brûle pas lorsqu'on le chauffe dans la vapeur du soufre (Hillebrand et Norton). Par la calcination du bioxyde dans la vapeur

du sulfure de carbone, M. Mosander a obtenu le sulfure sous forme d'une poudre rouge de minium. En chauffant l'oxyde avec du foie de soufre, il se forma du sulfure de cérium en paillettes jaune d'or, et ressemblant à l'or mussif. Le sulfure ainsi obtenu ne paraît pas conduire l'électricité. Il ne s'altère ni à l'air ni dans l'eau. Chauffé, il s'enflamme, et brûle déjà au-dessous du rouge. Les acides, même les plus faibles, le décomposent avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

§ 11. — OXYSULFURE DE CÉRIUM

Le sulfure se change, d'après Mosander, par l'action de l'hydrate potassique, en un oxysulfure vert de cérium. M. Lange a obtenu, en chauffant le bioxyde dans un courant d'hydrogène sulfuré, une poudre verdâtre qui contient du bioxyde et du sulfure de cérium en rapports variables.

§ 12. — CHLORURE DE CÉRIUM (Ce^3Cl^3 ou $CeCl^3$)

Sel anhydre. — Il se forme lorsqu'on brûle le cérium métallique ou le sulfure de cérium dans le chlore. On peut l'obtenir avec le chlorure cristallisé, qu'on mélange de sel ammoniac. On fond le mélange, très sec, dans un creuset. C'est une masse fusible.

Sel cristallisé ($Ce^3Cl^3, 44HO$ ou $CeCl^3, 7H^2O$). — De la solution sirupeuse, le chlorure se dépose en prismes plats et volumineux. Il est déliquescent et très soluble.

§ 13. — OXYCHLORURE DE CÉRIUM (Ce^2O^2Cl ou $CeOCl$)

Par la calcination du chlorure cristallisé, Berzelius a obtenu l'oxychlorure comme une poudre blanche insoluble dans les acides. Wöhler obtint, en chauffant du chlorure (impur) avec du sodium, du cérium métallique et une poudre cristalline couleur de pourpre, de la composition indiquée. Par l'électrolyse du chlorure de cérium, M. Erk a obtenu le même oxychlorure en paillettes argentées. L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas.

§ 14. — CHLORURES DOUBLES DE CÉRIUM

Chloromercurate de cérium ($Ce^2Cl^3, 8HgCl, 2HO$ ou $CeCl^3, 4HgCl^2, 10H^2O$). — C'est un sel très soluble, cristallisant en cubes incolores (Jolin).

Chloroplatinate de cérium ($Ce^2Cl^3, 2PtCl^2, 27HO$ ou $CeCl^3, PtCl^4, 13\frac{1}{2}H^2O$). — Il forme de grands cristaux tabulaires, de couleur orangée. Il est peu alté-

nable dans l'air ; déliquescent dans l'air humide. Chauffé à 110 degrés, le sel perd 18 HO (Jolin). Les cristaux appartiennent au système tétragonal :

$$b^{1/2} : b^{1/2} = 115^{\circ}, 48' \text{ (Topsøe).}$$

Formes : p , $b^{1/2}$, m .

Clivage suivant p .

Le sel est isomorphe avec le chloroplatinate de lanthane et, d'après M. Mari-gnac, aussi avec le sel de didyme.

Chloroplatinite de cérium ($\text{Ce}^2\text{Cl}^34\text{PtCl}, 21 \text{ HO}$ ou $\text{CeCl}^3, 2 \text{ PtCl}^2, 101/2 \text{ H}^2\text{O}$). — Il forme des prismes minces et déliquescents. Chauffé à 100 degrés, ce sel perd 15 HO (Nilson).

Chlorostannate de cérium ($\text{Ce}^2\text{Cl}^3, 2 \text{ SnCl}^2, 18 \text{ HO}$ ou $\text{CeCl}^3, \text{SnCl}^4, 9 \text{ H}^2\text{O}$). — Il cristallise en grands cristaux incolores et déliquescents (Cleve).

Chloroaurate de cérium ($\text{Ce}^2\text{Cl}^3, \text{AuCl}^3, 27 \text{ HO}$ ou $\text{CeCl}^3, \text{AuCl}^3, 13^{1/2} \text{ H}^2\text{O}$). — Ce sel forme des prismes jaunes très solubles et déliquescents (Jolin). Les cristaux appartiennent probablement au système rhomboïdal oblique.

$$p : h^4 = 110^{\circ}; m : g^4 = 65^{\circ} \text{ (Lang).}$$

Formes : p , m , o^4 , g^4 .

Sel double de chlorure de cérium et de cyanure de mercure ($\text{Ce}^2\text{Cl}^3, 6 \text{ HgC}^2\text{Az}, 16 \text{ HO}$ ou $\text{CeCl}^3, 3 \text{ Hg}(\text{CAz})^2, 8 \text{ H}^2\text{O}$). — Il a été obtenu par M. Alén en aiguilles asbestoïdes.

§ 15. — BROMURE DE CÉRIUM

La solution obtenue par la double décomposition du sulfate de cérium et du bromure de baryum donne, par l'évaporation, une masse de cristaux diffus et déliquescents (Jolin).

§ 16. — BROMOAUATE DE CÉRIUM ($\text{Ce}^2\text{Br}^3, \text{AuBr}^3, 15 \text{ HO}$ ou $\text{CeBr}^3, \text{AuBr}^3, 7^{1/2} \text{ H}^2\text{O}$)

Il forme des cristaux d'un brun foncé ou presque noir. Le sel est très soluble et déliquescent (Jolin).

§ 17. — IODURE DE CÉRIUM

Le bioxyde de cérium se dissout dans l'acide iodhydrique avec séparation

d'iode libre. Après la décoloration à l'aide d'hydrogène sulfuré, on obtient, de la solution concentrée, des cristaux incolores qui se colorent en brun à l'air (Lange).

§ 18. — FLUORURE CÉREUX

Il a été trouvé à l'état de minéral dans les environs de Fahlun et à Bastnäs. Il forme des prismes hexagonaux (p , m), de densité 4,7, et correspond, d'après l'analyse de Berzelius, à la formule Ce^2Fl^3,HO ou $2 CeFl^3,H^2O$. On l'obtient avec la même composition par l'addition d'acide fluorhydrique à la solution d'azotate céreux. C'est un précipité volumineux, qui devient plus compact lorsqu'on le chauffe. Séché, il forme des fragments semi-transparents qui, par la calcination à l'air, laissent du bioxyde de cérium. Les acides l'attaquent très peu ou très lentement. Le même fluorure paraît se former lorsqu'on précipite le sulfate céreux avec l'acide fluosilicique (Jolin).

Un oxyfluorure de cérium a été trouvé dans les environs de Fahlun aussi à l'état de minéral. Il n'est pas cristallin et possède une couleur jaune rougeâtre.

§ 19. — FLUORURE CÉRIQUE ($CeFl^3,HO$ ou $CeFl^3,H^2O$)

Il a été obtenu par M. Brauner, en traitant l'hydrate de bioxyde de cérium par l'acide fluorhydrique. C'est une masse jaune brunâtre. Chauffé, le sel perd de l'eau et le quart de son fluor, en donnant le fluorure Ce^2Fl^3 . Calciné plus fortement à l'air, il donne du bioxyde de cérium.

20. — FLUORURE DOUBLE DE CÉRIUM ET DE POTASSIUM ($4CeFl^3,3KFl,4HO$ ou $2 CeFl^3,3KFl,2H^2O$)

En faisant digérer de l'hydrate cérique, récemment préparé, avec du fluorure acide de potassium, M. Brauner a obtenu ce sel double comme une poudre presque blanche ou jaunâtre et insoluble dans l'eau. Sous le microscope, il paraît être cristallin.

§ 21. — CYANURE DE CÉRIUM

Il ne paraît pas exister à l'état isolé, mais on connaît des sels doubles renfermant du cyanure de cérium.

Ferrocyanure de cérium et de potassium ($KC^2Az,Ce^33C^2Az,2FeC^2Az,6HO$ ou $CeK(GAz)^6Fe,3H^2O$). — C'est le précipité blanc, verdâtre après dessiccation, qui se forme par l'addition de ferrocyanure de potassium à la solution d'azotate de cérium (Jolin).

Ferricyanure de cérium ($Ce^23C^2Az, Fe^23C^2Az, 8HO$ ou $Ce(GAz)^6Fe, 4H^2O$). — Par l'addition de ferricyanure de potassium à la solution d'azotate de cérium, on n'obtient pas de précipité, mais par l'addition d'alcool il s'en forme un d'une couleur jaune verdâtre sale, soluble dans l'eau et précipitable par l'alcool (Jolin).

Platinocyanure de cerium ($Ce^23C^2Az, 3PtC^2Az, 18HO$ ou $2Ce(GAz)^3, 3Pt(GAz)^2, 18H^2O$). — Il forme des cristaux jaunes ou verts avec un reflet bleu. Par dessiccation sur l'acide sulfurique, le sel prend une couleur brune et perd 6HO. Chauffé à 100 degrés, il noircit et perd 15HO. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique (Topsøe).

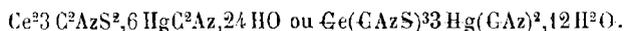
$$m : n = 121^{\circ}, 59'; e^1 : e^2 = 124^{\circ}, 27'; m : e^2 = 117^{\circ}, 20'.$$

Formes : $m, e^1, g^1, d^1, b^{1/2}, g^1, \dots$

Densité, 2,657.

§ 22. — SULFOCYANATE DE CÉRIUM ($Ce^23C^2AzS^2, 14HO$ ou $Ce(GAzS)^3, 7H^2O$)

Il constitue des prismes incolores et déliquescents. Avec le cyanure de mercure, il forme un sel double ayant pour formule :



Ce sel double forme de grands cristaux tabulaires, aisément solubles dans l'eau. A l'air, ces cristaux deviennent blancs. Le sel perd, par dessiccation sur l'acide sulfurique, 14HO et, à 100 degrés, 20HO.

Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

$$p : h^1 = 92^{\circ}, 39'; p : b^{1/2} = 108^{\circ}, 44'; h^1 : b^{1/2} = 68^{\circ}, 41' \quad (\text{Topsøe}).$$

Formes : $p, h^1, a^1, o^1, m, b^{1/2}, d^{1/2}, \dots$

Clivage très facile suivant h^1 .

Macles fréquentes, avec plan d'assemblage parallèle à h^1 .

Densité, 2,692.

§ 23. — SÉLÉNIURE DE CÉRIUM

Lorsque Mosander chauffa, dans un courant d'hydrogène, du sélénite de cérium, il obtint une poudre rouge brunâtre, émettant une odeur désagréable. L'eau n'exerçait aucune action sur ce produit, mais les acides le dissolvaient en dégagant de l'hydrogène sélénié.

§ 24. — PHOSPHURE DE CÉRIUM

Mosander a obtenu, en chauffant au blanc le bioxyde de cérium dans un courant d'hydrogène phosphoré, un produit grisâtre, constituant probablement un mélange de phosphure et de phosphate.

§ 25. — SILICIURE DE CÉRIUM

M. Ullik l'a obtenu en traitant par un courant électrique un mélange de fluorure de cérium et de fluorure de potassium, maintenu en fusion dans un creuset de porcelaine. A l'électrode négative, il se déposa sous la forme d'un corps noir, insoluble dans les acides et brûlant lorsqu'on le chauffa à l'air.

§ 26. — CARBURE DE CÉRIUM (CeC^3 ou CeC^3)

Ce carbure a été obtenu par divers savants comme une poudre noire insoluble dans les acides. Il se forme lorsqu'on chauffe, à l'abri de l'air ou dans un courant d'hydrogène, l'oxalate ou le formiate de cérium (Mosander, Delafontaine).

SELS OXYGÉNÉS DU CÉRIUM

§ 27. — SULFITE CÉREUX ($Ce^2O^33SO^2,3HO$ ou $Ce^23SO^3,3H^2O$)

La solution du carbonate céreux dans l'acide sulfureux aqueux dépose, lorsqu'on la chauffe, un précipité d'aiguilles microscopiques, qu'on sépare du liquide chaud, parce qu'il se redissout pendant le refroidissement. Séché dans le vide, il correspond à la formule donnée (Jolin).

§ 28. — SULFATES CÉREUX

Sel anhydre ($Ce^2O^33SO^3$ ou Ce^23SO^4). — On l'obtient par calcination au-dessous du rouge des sulfates hydratés. C'est une poudre blanche, terreuse, qui, chauffée fortement, laisse du bioxyde de cérium. Il est assez soluble dans l'eau refroidie lorsqu'on l'y jette par petites portions. Si l'on cherche à le dissoudre par portions plus considérables, il s'hydrate et ne se dissout qu'avec lenteur. 100 parties d'eau à zéro peuvent dissoudre 16 parties de sulfate anhydre; à 20 degrés environ 18 parties et à 100 degrés environ 2 parties (Jolin).

D'après Bührig, 100 parties d'eau dissolvent à 20 degrés 8,3 parties du sel

anhydre, à 45 degrés 8,08 parties, à 60 degrés 4,95 parties et, à 100 degrés 0,505 partie.

Il est insoluble dans l'alcool. Densité, 3,916 (Pettersson). Chaleur spécifique, 0,1168 (Nilson et Pettersson).

Sels hydratés. — Il en existe une série :

a. $\text{Ce}^2\text{O}^3\text{SO}^3, 5\text{HO}$ ou $\text{Ce}^2\text{SO}^4, 5\text{H}^2\text{O}$. — Il cristallise lorsqu'on évapore au bain-marie la solution concentrée du sel anhydre. Il forme des prismes incolores et radiés, probablement clinorhombiques, qui sont inaltérables à l'air. Le sel perd, de 190 à 200 degrés, 4HO (Jolin). Densité, 3,22 à 3,243 (Pettersson). Chaleur spécifique, 0,1999 (Nilson et Pettersson). La chaleur, qui se dégage par la solution dans l'eau, est, d'après M. Thomsen, 8,070 cal.

b. $\text{Ce}^2\text{O}^3\text{SO}^3, 6\text{HO}$ ou $\text{Ce}^2\text{SO}^4, 6\text{H}^2\text{O}$. — Il se forme à peu près dans les mêmes circonstances que le sel précédent auquel il ressemble (Hermann, Jolin).

c. $\text{Ce}^2\text{O}^3\text{SO}^3, 8\text{HO}$ ou $\text{Ce}^2\text{SO}^4, 8\text{H}^2\text{O}$. — Il se dépose par l'évaporation à la température ordinaire de la solution du sel anhydre dans l'eau contenant de l'acide libre. Le sel forme des cristaux de forme octaédrique appartenant au système du prisme rhomboïdal droit.

$$e^{1/4} : e^{1/4} = 31^{\circ}, 40'; b^{1/2} : b^{1/2} = 114^{\circ}, 12' \quad (\text{Mariguac}).$$

$$\text{Formes : } b^{1/2}, b^{1/4}, e^{1/4}, b^{3/8}, b^{3/10}.$$

Le sel perd, à 100 degrés, 4HO. 100 parties d'eau à 20 degrés dissolvent, d'après M. Jolin, environ 15 parties du sel.

d. $\text{Ce}^2\text{O}^3\text{SO}^3, 9\text{HO}$ ou $\text{Ce}^2\text{SO}^4, 9\text{H}^2\text{O}$. — Par l'évaporation de la solution du sulfate de cérium à 40 — 50 degrés, on obtient de petits prismes parfaitement isomorphes avec le sulfate de lanthane. Ils appartiennent au système rhomboédrique :

$$p : p = 142^{\circ}, 30' \quad (\text{Marignac}).$$

$$\text{Formes : } p, e^2 \text{ et quelques autres.}$$

e. $\text{Ce}^2\text{O}^3\text{SO}^3, 12\text{HO}$ ou $\text{Ce}^2\text{SO}^4, 12\text{H}^2\text{O}$. — Par l'évaporation à la température ordinaire de la solution du sulfate de cérium, on obtient des aiguilles minces, efflorescentes, qui, d'après les analyses de M. Jolin, paraissent avoir la composition indiquée.

Sels basiques. — Ils se forment par l'addition d'ammoniaque à la solution du sulfate ou par la calcination du sulfate anhydre. Ils n'ont pas été analysés.

§ 29. — SULFATES CÉREUX DOUBLES

Sulfates cériques potassiques. — On connaît au moins trois sels doubles :

a. $\text{Ce}^2\text{O}^3\text{SO}^3, 3\text{KOSO}^3$ ou CeK^3SO^4 . — On l'obtient par l'addition de sulfate potassique en excès à la solution d'un sel de cérium, ou lorsqu'on chauffe

à 50 degrés des solutions mélangées de poids équivalents des sels simples. Il forme des croûtes cristallines, peu solubles dans l'eau et insolubles dans une solution saturée de sulfate potassique.

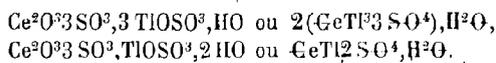
b. $Ce^2O^3SO^3, 2KOSO^3, 2HO$ ou $Ce^2K^45SO^4, 2H^2O$. — Ce sel double a été obtenu par M. Hermann, en mélangeant les solutions de 1 partie de sulfate cérique et de 2 parties de sulfate potassique. Il ressemble au précédent.

c. $Ce^2O^3SO^3, KOSO^3, 2HO$ ou CeK^2SO^4, H^2O . — Un sel double de cette composition a été analysé par M. Czudnowicz, qui l'a obtenu en mélangeant des solutions de 2 parties de sulfate cérique et 1 partie de sulfate potassique. Il forme comme les autres sels doubles une poudre blanche et cristalline.

Sulfate cérique sodique ($Ce^2O^3SO^3, NaOSO^3, 2HO$ ou $CeNa^2SO^4, H^2O$). — Les solutions de sulfate cérique et de sulfate sodique mélangées déposent, lorsqu'on les chauffe légèrement, une poudre blanche et cristalline. Elle est peu soluble dans l'eau pure, mais elle se dissout aisément par l'addition d'un acide. Dans une solution saturée de sulfate de sodium le sel double est insoluble (Czudnowicz, Jolin).

Sulfate cérique ammoniacal ($Ce^2O^3SO^3, AzH^4OSO^3, 8HO$ ou $CeAzH^4, 2SO^4, 4H^2O$). — On obtient ce sel double par l'évaporation des solutions mélangées des sels simples. Il est assez soluble et cristallise en prismes aplatis, brillants (Jolin).

Sulfates doubles de cérium et de thallium. — Il en existe deux, à savoir :



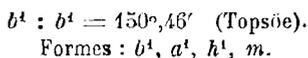
M. Zschiesche a obtenu le premier de ces sels par le mélange des solutions des sels simples. A la température ordinaire il se forme une poudre cristalline.

L'autre sel double se dépose, lorsqu'on chauffe légèrement les solutions concentrées des sels simples. Il forme des croûtes cristallines.

Sulfates doubles de cérium et de lutécobalt ($Ce^2O^3SO^3, Co^2O^3SO^3, 6AzH^3, HO$ ou $Ce, Co6AzH^3, 3SO^4, 1/2H^2O$). — Il a été obtenu par M. Wing comme un précipité cristallin d'une belle couleur jaune.

Sulfates doubles de cérium et de roséocobalt ($Ce^2O^3SO^3, Co^2O^3SO^3, 5AzH^3, 5HO$ ou $Ce, Co5AzH^3, 3SO^4, 2^{1/2}H^2O$). — Il a été obtenu avec un excès de sel de cobalt (Wing).

Sulfate de cérium et d'éthyle ($Ce^2O^3SO^3, 3C^2H^5OSO^3, 18HO$ ou $Ce3C^2H^5, 3SO^4, 9H^2O$). — Il forme de beaux cristaux inaltérables (Alén). Ces cristaux appartiennent au système hexagonal.



Clivage facile suivant *m*.

§ 30. — SULFATES CÉRIQUES

Sel neutre ($\text{CeO}^2\text{SO}^3, 4\text{HO}$ ou $\text{Ce}_2\text{SO}^4, 4\text{H}^2\text{O}$). — Par l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de cérium il se forme des sulfates cériques, du sulfate céroso-cérique et de l'oxygène ozonisé. Par la cristallisation de la solution orangée de ces sels le sulfate céroso-cérique se dépose d'abord et plus tard le sulfate cérique. Le sel neutre est une masse cristalline, jaune de soufre. Il est soluble dans l'eau, mais la solution dépose bientôt des sels basiques insolubles. M. Erk a obtenu le sel en agrégats botryoïdes bruns contenant 7 HO.

Sel basique ($4\text{CeO}^2, 3\text{SO}^3, 6\text{HO}$ ou $(\text{CeO})^4(\text{OH})^23\text{SO}^4, 5\text{H}^2\text{O}$). — Lorsqu'on étend d'eau la solution du sel neutre, on obtient un précipité amorphe, caséeux, presque insoluble dans l'eau, dont la composition correspond sensiblement à la formule donnée. Par des lavages prolongés, surtout avec de l'eau bouillante, le sel perd de l'acide sulfurique.

§ 31. — SULFATE CÉROSO-CÉRIQUE ($\text{Ce}^2\text{O}^33\text{SO}^3, 3\text{CeO}^2\text{SO}^3, 31\text{HO}$ ou $\text{Ce}^23\text{SO}^4, 3\text{Ce}_2\text{SO}^4, 31\text{H}^2\text{O}$)

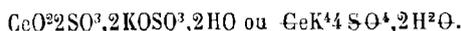
Par la cristallisation du produit résultant de l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de cérium, on obtient ce sel en prismes orangés hexagonaux.

$p : b^1 = 110^\circ, 0'$ (Rammelsberg).
Formes : *p*, *m*, *b*¹, *b*^{1β}.

L'eau décompose ce sel en formant des masses visqueuses de sels basiques. Chauffé, il perd de l'oxygène et donne du sulfate céreux.

§ 32. — SELS DOUBLES DU SULFATE CÉRIQUE

Sel potassique. — Par l'addition de sulfate potassique à la solution du sulfate de bioxyde de cérium, on obtient, d'après Mosander, un précipité jaune et cristallin, insoluble dans une solution saturée de sulfate potassique. L'eau le décompose avec formation de sels basiques peu solubles. D'après les analyses de M. Rammelsberg, ce produit a une composition variable et contient du sulfate cérique, du sulfate céreux et du sulfate potassique. M. Marignac a obtenu, en abandonnant à l'évaporation spontanée les solutions mélangées de sulfate céroso-cérique et de sulfate potassique, de petits cristaux jaunes ayant la composition :



Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique :

$$d^{1/2} : d^{1/2} = 92^{\circ}, 23'; b^{1/2} : b^{1/2} = 83^{\circ}, 4'; p : h^1 = 100^{\circ}, 44' \quad (\text{Rammelsberg}).$$

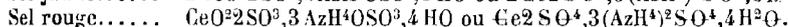
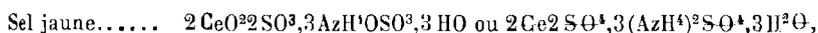
$$\text{Formes: } d^{1/2}, b^{1/2}, p, h^1, a^2, d^{3/2}, g^1, e^2.$$

Sels doubles ammoniacaux. — Par l'évaporation des solutions mélangées des sels simples on obtient d'abord de petits cristaux jaunes peu solubles et plus tard des cristaux rouges, trichromatiques, qui s'altèrent un peu dans l'air. Ils sont assez solubles dans l'eau, et donnent une solution jaune. Ils cristallisent dans le système du prisme rhomboïdal oblique.

$$d^{1/2} : d^{1/2} = 122^{\circ}, 5'; b^{1/2} : b^{1/2} = 111^{\circ}, 30'; p : h^1 = 96^{\circ}, 30' \quad (\text{Rammelsberg}).$$

$$\text{Formes : } h^1, g^1, p, b^{1/2}, d^{1/2}, e^1.$$

M. Rammelsberg, qui a étudié ces sels doubles, a, par leur analyse, trouvé des nombres qui conduisent aux formules :



Sulfate cérique avec sulfate ammoniacal de cobalt. — M. Wing a obtenu quelques sels doubles avec l'utécobalt et rosécobalt, mais il n'est pas possible de calculer d'après ses analyses des formules probables.

§ 33. — HYPOSULFATE CÉREUX ($\text{Ce}^2\text{O}^33\text{S}^2\text{O}^5, 24\text{HO}$ ou $\text{Ce}^23\text{S}^2\text{O}^6, 24\text{H}^2\Theta$)

La solution, obtenue par la double décomposition de l'hyposulfate de baryum et du sulfate cérique, dépose, d'après M. Jolin, des cristaux larges ou des tables hexagonales, qui sont très solubles dans l'eau et inaltérables à l'air. Par la dessiccation sur l'acide sulfurique, ce sel perd 20 équiv. HO.

§ 34. — PERCHLORATE CÉREUX ($\text{Ce}^2\text{O}^33\text{ClO}^7, 16\text{HO}$ ou $\text{Ce}3\text{ClO}^4, 8\text{H}^2\Theta$)

M. Jolin l'a obtenu en faisant réagir le perchlorate de baryum sur le sulfate cérique. Il se dépose par l'évaporation sur l'acide sulfurique en tables mal définies et très déliquescentes.

§ 35. — BROMATE CÉREUX ($\text{Ce}^2\text{O}^3, 3\text{BrO}^5, 18\text{HO}$ ou $\text{Ce}3\text{BrO}^3, 9\text{H}^2\Theta$)

Par la double décomposition entre le sulfate cérique et le bromate de baryum, M. Rammelsberg a obtenu ce sel sous forme de cristaux radiés et de prismes aplatis, qui ne perdent pas leur eau par la dessiccation sur l'acide sulfurique.

§ 36. — IODATE CÉREUX ($Ce^2O^3IO^5,4HO$ ou $Ce^3IO^3,2H^2O$)

C'est une poudre blanche et amorphe, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Les acides le décomposent avec facilité. On l'obtient par l'addition d'acide iodique ou d'un iodate aux solutions des sels céreux. Le sel perd à 100 degrés 1 équiv. H^2O (Jolin).

L'acide periodique donne avec l'acétate céreux un précipité, qui momentanément devient jaune par suite de la réduction de l'acide periodique (Jolin).

§ 37. — SÉLÉNITES CÉREUX

Sel neutre ($Ce^2O^3SeO^2,12HO$ ou $Ce^23SeO^3,12H^2O$). — On l'obtient par l'addition d'acide sélénieux à la solution d'acétate céreux, ou d'ammoniaque aux solutions mélangées de l'azotate céreux et de l'acide sélénieux (Jolin).

M. Nilson l'a préparé par l'action d'acide sélénieux sur le sel basique. C'est une poudre blanche et amorphe, insoluble. Le sel, examiné par M. Jolin, renfermait après dessiccation sur l'acide sulfurique, seulement 3 HO.

Sel basique ($2Ce^2O^3,5SeO^2,30HO$ ou $2Ce^2O^3,5SeO^2,30H^2O$). — Un excès de sélénite de sodium donne avec le sulfate céreux un précipité blanc et amorphe (Nilson).

Sel acide a. ($Ce^2O^34SeO^2,5HO$ ou $Ce^2O^34SeO^4,5H^2O$). — Il a été obtenu par M. Jolin par l'action de l'acide sélénieux sur le carbonate céreux. Il forme des petites aiguilles minces, insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide sélénieux et d'autres acides. Il est inaltérable à l'air. D'après M. Nilson, qui l'a obtenu par l'action de l'acide sélénieux sur ce sel basique, le sel renferme 6 HO et forme des agrégats arrondis composés d'aiguilles microscopiques.

Sel acide b. ($Ce^2O^36SeO^2,5HO$ ou $Ce^2O^36SeO^2,5H^2O$). — Par la digestion du sel basique avec un grand excès d'acide sélénieux, M. Nilson a obtenu ce sel en paillettes microscopiques, que l'eau ne décompose pas.

§ 38. — SÉLÉNIATES CÉREUX

Les sélénates céreux cristallisent, comme le sulfate, avec des quantités d'eau variables. M. Jolin, qui a étudié ces sels, a décrit les composés suivants :

a. $Ce^2O^3SeO^3,6HO$ ou $Ce^23SeO^4,6H^2O$. — Il forme, par l'évaporation à chaud (au bain-marie), des aiguilles minces et radiées, qui perdent à 100 degrés 2 équiv. d'eau.

b. $Ce^2O^33SeO^3,9HO$ ou $Ce^23SeO^4,9H^2O$. — Il a été obtenu par l'évaporation d'une solution acide au bain-marie et il ressemble au sel précédent,

mais il ne perd rien à 100 degrés. Par l'évaporation spontanée d'une solution acide de séléniate on obtient des agrégats arrondis contenant 9 ou 8 HO.

c. $Ce^2O^3SeO^3, 12HO$ ou $Ce^23SeO^4, 12H^2O$. — Il a été obtenu par l'évaporation sur l'acide sulfurique et forme des aiguilles minces.

§ 39. — SELS DOUBLES DU SÉLÉNIATE CÉREUX

Séléniate de cérium et de potassium ($Ce^2O^33SeO^3, 5KOSeO^3$ ou CeK^54SeO^4). — Il a été obtenu par M. Jolin par l'évaporation spontanée des solutions mélangées de quantités équivalentes des sels simples. Il forme des croûtes blanches, plus solubles que les sulfates doubles.

Séléniate de cérium et de sodium ($Ce^2O^33SeO^3, NaOSeO^3, 5HO$ ou $CeNa2SeO^42^{1/2}H^2O$). — Il forme de petits cristaux incolores, assez solubles, qui se déposent des solutions mélangées des sels simples. Le sel perd à 200 degrés 4 équiv. HO (Jolin).

Séléniate de cérium et d'ammonium ($Ce^2O^33SeO^3, AzH^4OSeO^3, 9HO$ ou $Ce(AzH^4)2SeO^44^{1/2}H^2O$). — Il forme des prismes incolores, aisément solubles, qui perdent par dessiccation sur l'acide sulfurique 1 équiv. HO et deviennent anhydres à 100 degrés (Jolin).

§ 40. — AZOTATE CÉREUX ($Ce^2O^33AzO^5, 6HO$ ou $Ce^23AzO^3, 3H^2O$)

Il a été obtenu par la double décomposition entre le sulfate et l'azotate de baryum et forme une masse de prismes radiés et incolores. Il est très soluble dans l'eau. Il perd par dessiccation sur l'acide sulfurique $2^{1/2}$ HO et à 100 degrés 5 équiv. HO (Jolin).

§ 41. — SELS DOUBLES DE L'AZOTATE CÉREUX

D'après les recherches de MM. Lange et Holzmann, l'azotate cérium forme des sels doubles avec les azotates de plusieurs métaux. Ces sels doubles cristallisent généralement en tables hexagonales.

Sel potassique ($Ce^2O^33AzO^5, 2KOAzO^5, 4HO$ ou $CeK^25AzO^3, 2H^2O$). — Il forme de petits cristaux incolores.

Sel d'ammonium [$2(Ce^2O^33AzO^5)3AzH^4OAzO^5, 24HO$ ou $Ce^2(AzH^4)^39AzO^3, 12H^2O$]. — Il forme une poudre cristalline ou une masse de prismes radiés.

Sel de magnésium ($Ce^2O^33AzO^5, 3MgOAzO^5, 24HO$ ou $Ce^2Mg^312AzO^3, 24H^2O$). — Il forme de gros cristaux qui perdent 9HO à 110 degrés (Lange). D'après

M. Holzmann, le sel renferme 18 HO. Les cristaux appartiennent au système rhomboédrique.

$$p : = 82^{\circ}, 0' \text{ (Rammelsberg).}$$

Formes observées : p , a^1 avec quelques autres.

Sel de zinc ($Ce^2O^3 3 AzO^5 3 ZnO AzO^5, 24 HO$ ou $Ce^2 Zn^3 12 AzO^3, 24 H^2O$). — Il forme des cristaux volumineux et incolores.

Sel de manganèse ($Ce^2O^3 3 AzO^5, 3 MnO AzO^5, 24 HO$ ou $Ce^2 Mn^3 12 AzO^3, 24 H^2O$). — Grands cristaux rouges, qui perdent à 150 degrés la moitié de leur eau de cristallisation.

Sel de cobalt ($Ce^2O^3 3 AzO^5, 3 CoO AzO^5, 24 HO$ ou $Ce^2 Co^3 12 AzO^3, 24 H^2O$). — Cristaux bruns et déliquescents.

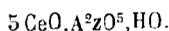
Sel de nickel ($Ce^2O^3 3 AzO^5, 3 NiO AzO^5, 24 HO$ ou $Ce^2 Ni^3 12 AzO^3, 24 H^2O$). — Grands cristaux vert-émeraude, inaltérables à l'air, qui appartiennent au système rhomboédrique.

$$p : p = 110^{\circ}, 46' \text{ (Carius).}$$

Formes : p , a^1 .

§ 42. — AZOTATE CÉRIQUE

La solution de l'hydrate cérique dans l'acide azotique donne par l'évaporation une masse orangée et déliquescente, qui chauffée laisse un résidu soluble dans l'eau en donnant un liquide opalescent. Évaporée à siccité, la solution laisse une masse rouge résineuse d'un azotate basique (Delafontaine). Lorsqu'on mélange avec de l'eau bouillante et acidulée par de l'acide azotique une solution d'azotate, on obtient un précipité floconneux et jaune d'un sel basique. Séché, ce sel basique forme des fragments résinoïdes, non transparents, d'une couleur jaune. Les analyses de M. Erk semblent indiquer la composition :



Cependant il est plus probable que la composition est variable.

D'après M. Ordway, la solution de l'azotate neutre peut dissoudre de l'hydrate pour former un sel tribasique. Lorsqu'on ajoute plus d'hydrate il se forme un sel basique insoluble, mais par l'addition de carbonate de baryum il peut se former dans la solution un sel hexabasique.

§ 43. — SELS DOUBLES DE L'AZOTATE CÉRIQUE

L'azotate cérique s'unit avec des azotates de potassium, d'ammonium et de

sodium en formant des sels doubles cristallisables. M. Holzmann, qui a étudié ces sels doubles, a aussi décrit des sels doubles des azotates de magnésium, de zinc et de nickel, mais les recherches de M. Zschiesche et de M. Rammelsberg ont prouvé que ces derniers sels ne sont que les sels doubles de l'azotate céreux contenant un peu d'azotate cérique, qui les a colorés en orange. Avec les azotates de baryum, de calcium, de fer, de manganèse, de cobalt, de chrome, de cuivre et de plomb, M. Holzmann n'a pas pu obtenir de sels doubles.

Sel double de potassium $[2(\text{CeO}^2\text{AzO}^5, \text{KOAzO}^5) 3\text{HO}$ ou $2(\text{CeK}^2\text{AzO}^3) 3\text{H}^2\text{O}]$. — Il forme des prismes hexagonaux bien nets, d'une couleur orangée.

Sel double de sodium. — Il forme des aiguilles rouges qui n'ont pas été analysées.

Sel double d'ammonium $[2(\text{CeO}^2\text{AzO}^5, \text{AzH}^4\text{OAzO}^5) 3\text{HO}$ ou $2(\text{Ce}(\text{AzO}^4)^2 6\text{AzO}^3) 3\text{H}^2\text{O}]$. — Il forme de petits prismes orangés et déliquescents.

§ 44. — PLATINOAZOTITE CÉREUX $(\text{Ce}^2\text{3Az}^2\text{O}^8\text{Pt}, 18\text{HO}$ ou $\text{Ce}^2\text{3}(\text{Pt4AzO}^2), 18\text{H}^2\text{O})$

Il cristallise d'une solution concentrée en tables jaunâtres assez volumineuses. Il perd à 100 degrés 15 HO (Nilson).

45. — PLATINOIODO-AZOTITE CÉREUX $(\text{Ce}^2\text{3AzO}^4\text{IPt}, 18\text{HO}$
ou $\text{Ce}^2\text{3}(\text{PtAz}^2\text{O}^4\text{I}^2), 18\text{H}^2\text{O})$

Il forme, d'après M. Nilson, une masse verdâtre.

§ 46. — HYPOPHOSPHITE CÉREUX $(\text{Ce}^2\text{O}^3\text{3PO}^3\text{H}^2, 2\text{HO}$ ou $\text{Ce3PO}^3\text{H}^2, \text{H}^2\text{O})$

M. Rammelsberg l'a obtenu en croûtes cristallines, solubles avec difficulté.

§ 47. — ORTHOPHOSPHATE CÉREUX $(\text{Ce}^2\text{O}^3\text{PO}^5$ ou $\text{CePO}^4)$

Il forme avec les phosphates du lanthane et du didyme, etc., le minéral *monazite* (kararfuite, edwardsite).

La monazite cristallise dans le système rhomboïdal oblique.

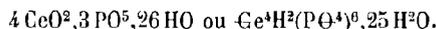
$m : m = 93^{\circ}, 23'$; $e^1 : e^1 = 96^{\circ}, 18'$; $o^1 : h^1 = 140^{\circ}, 44'$ (Kokscharow).
Formes : $h^1, g^1, m, o^1, e^1, a^1$.

Dureté, 4,9-5,25. Densité, 5-5,5.

Il a été obtenu par M. Jolin par l'évaporation d'une solution du chlorure céreux avec de l'acide orthophosphorique libre. Lorsqu'on reprend le résidu par l'eau, on obtient une masse blanche, qui séchée sur l'acide sulfurique renferme 4 HO. En calcinant le phosphate avec du chlorure de cérium, M. Radominsky a obtenu le sel anhydre en cristaux ressemblant à la monazite.

§ 48. — ORTHOPHOSPHATE CÉRIQUE

En précipitant le sulfate ou l'azotate cérique par le phosphate de sodium, M. Hartley a obtenu un produit jaune, ayant pour composition :



§ 49. — PYROPHOSPHATE CÉREUX ($\text{Ce}^2\text{O}^3, \text{HO}, 2 \text{PO}^3, 6 \text{HO}$ ou $\text{CeH}, \text{P}^2\Theta^7, 3 \text{H}^2\Theta$)

Par l'action de l'acide pyrophosphorique sur le carbonate de cérium, M. Jolin a obtenu le pyrophosphate en aiguilles microscopiques arrangées en globules blancs. Le sel est assez peu soluble.

§ 50. — PYROPHOSPHATE DE CÉRIUM ET DE SODIUM ($\text{Ce}^2\text{O}^3, \text{NaO}, 2 \text{PO}^5$ ou $\text{CeNaP}^2\Theta^7$)

Il a été obtenu par M. Wallroth par l'action du sel de phosphore en fusion sur le bioxyde de cérium. Il forme des prismes microscopiques réunis en masses aplaties.

§ 51. — MÉTAPHOSPHATE CÉREUX ($\text{Ce}^2\text{O}^3 3 \text{PO}^5$ ou $\text{Ce}3 \text{P}\Theta^3$)

M. Rammelsberg a obtenu ce composé par la calcination du résidu laissé par l'évaporation de l'hyppophosphite de cérium avec de l'acide azotique.

§ 52. — ARSÉNIATE CÉREUX

MM. Hisinger et Berzelius ont trouvé que le chlorure (impur) de cérium ne donne pas de précipité avec l'acide arsénique. Lorsqu'ils ont fait digérer l'oxyde (impur) avec cet acide en excès, ils ont obtenu un sel insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide arsénique. La solution donna par l'évaporation une masse amorphe et transparente.

§ 53. — SILICATE CÉREUX

Orthosilicate ($2\text{Ce}^2\text{O}^3\text{SiO}^2$ ou Ce^2SiO^4). — La cécrite est principalement un mélange des orthosilicates de cérium, de lanthane et de didyme. Ce minéral a été trouvé seulement à Bastnäs en Westmanland, en Suède. Il forme des masses non cristallisées d'une couleur rouge sale. Densité, 4,86. On n'a trouvé qu'une fois des cristaux. D'après les déterminations de M. Nordenskiöld, ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit. Le minéral est isomorphe avec le périclote.

$$h^1 : a^1 = 129^{\circ},8'; h^1 : m = 135^{\circ},2'.$$

Formes : m , h^2 , h^1 , g^1 , a^1 , p et quelques autres.

Dureté, 5,5.

§ 54. — CARBONATE CÉREUX ($\text{Ce}^2\text{O}^3\text{CO}^2,5\text{HO}$ ou $\text{Ce}^2\text{CO}^3,5\text{H}^2\text{O}$)

On l'obtient par l'addition d'une solution de carbonate d'ammonium à la solution de sulfate cérique. Il se dégage de l'acide carbonique et il se dépose un précipité volumineux, qui après quelques jours se change en une masse d'aiguilles extrêmement minces. Après un lavage prolongé, il ne contient plus ni acide sulfurique ni ammoniac. Séché, le carbonate forme une masse argentée. Il est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans les carbonates et bicarbonates alcalins.

Le carbonate cérique n'a pas été obtenu à l'état de pureté.

§ 55. — CARBONATE CÉREUX AVEC FLUORURE CÉREUX

Dans le règne minéral il se trouve des sels doubles de carbonate de cérium (lanthane et didyme) avec des fluorures.

$\text{Ce}^2\text{FlO}^2\text{CO}^2$ ou CeFlCO^3 . — C'est la hamartite de M. Nordenskiöld, qu'on a trouvée comme une rareté extrême à Bastnäs. Il forme de petits cristaux jaunâtres, probablement rhombiques. Densité, 4,93. Dureté, 4.

$3(\text{Ce}^2(\text{OH})\text{O}^2\text{CO}^2)\text{Ce}^2\text{Fl}^3$ ou $3\text{CeOHCO}^3, \text{CeFl}^3$. — C'est la kyschtimite, minéral amorphe. Densité, 4,784. Couleur brun jaunâtre.

§ 56. — CARBONATE CÉREUX AVEC FLUORURE DE CALCIUM

$\text{Ce}^2\text{O}^3\text{CO}^2, \text{CaFl}$ ou $\text{Ce}^2\text{CO}^3, \text{CaFl}^2$. — C'est la *parisite*, cristallisant dans le système hexagonal.

$b^1 : b^1 = 164^{\circ}, 58'$.

Formes : b^1, p .

Clivage suivant p . Densité, 4,35. Dureté, 4,5.

§ 57. — SELS DOUBLES DU CARBONATE CÉREUX

Carbonate de cérium et de potassium ($Ce^2O^3 \cdot 3CO^2, KOCO^2, 3HO$ ou $2(CeK_4CO^3) \cdot 3H^2O$). — Il a été obtenu par M. Jolin. On ajoute à une solution bouillante de bicarbonate de potassium la solution d'un sel céréux. Après quelques minutes on abandonne le tout dans un flacon fermé, qu'on remplit complètement. Quelques jours plus tard le précipité s'est transformé en aiguilles légères et minces, qui ont un éclat argentin. A l'état humide, le sel s'oxyde dans l'air et prend une couleur jaunâtre.

Carbonate de cérium et de sodium ($Ce^2O^3 \cdot 3CO^2, 2NaOCO^2, 2HO$ ou $Ce^2Na^4 \cdot 5CO^3, 2H^2O$). — Il se forme de la même manière que le sel de potassium, si l'on prend au lieu du bicarbonate potassique du carbonate de soude. C'est une poudre blanche, lourde et non cristalline (Jolin).

Il ne paraît pas exister de sel double avec le carbonate d'ammonium.

§ 58. — CHROMATE CÉREUX

Le dichromate de potassium produit après quelques instants dans les solutions des sels céréux un précipité jaune. Le chromate neutre donne un précipité d'une couleur brun sale, qui devient plus foncée à l'air. Aucun chromate de cérium n'a été analysé.

§ 59. — MOLYBDATE CÉREUX

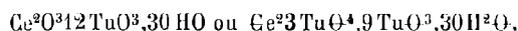
C'est, d'après Hisinger et Berzelius, un précipité blanc, soluble dans les acides.

§ 60. — TUNGSTATE CÉREUX

Le précipité amorphe de tungstate de cérium, que donne un sel de cérium avec du tungstate de sodium, se transforme en cristaux par la fusion avec du chlorure de sodium. Ces cristaux, qui ont une couleur jaune de soufre, paraissent, d'après M. Cossa, être isomorphes avec les cristaux de schéelite. Ils ont pour densité 6,514, pour dureté 5 et pour chaleur spécifique 0,0821. Leur formule est $Ce^2O^3 \cdot 3TuO^3$ ou Ce_3TuO^4 .

Par la saturation de l'acide métatungstique avec du carbonate de cérium, on

obtient des prismes d'un jaune pâle, inaltérables à l'air, ayant, d'après M. Scheibler, pour composition :



§ 61. — FORMIATE CÉREUX ($\text{Ce}^2\text{O}^3 3 \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3$ ou $\text{Ce} 3 \text{CHO}^2$)

On l'obtient en mélangeant les solutions de formiate d'ammonium et de sulfate céreux. Il se dépose comme une poudre blanche et cristalline surtout lorsqu'on chauffe les solutions. Le sel exige, d'après M. Jolin, 360 parties d'eau pour se dissoudre. Chauffé, il dégage une fumée brûlante.

§ 62. — ACÉTATE CÉREUX [$\text{Ce}^2\text{O}^3 3 \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3\text{HO}$ ou $2(\text{Ce} 3 \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3), 3 \text{H}^2\text{O}$]

Il forme de petites aiguilles soyeuses, plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude.

§ 63. — PROPIONATE CÉREUX ($\text{Ce}^2\text{O}^3 3 \text{C}^6\text{H}^5\text{O}^3, 6 \text{HO}$ ou $\text{Ce} 3 \text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3, 3 \text{H}^2\text{O}$)

Il cristallise par l'évaporation, sur l'acide sulfurique, sous forme d'aiguilles incolores (Cleve).

§ 64. — OXALATE CÉREUX ($\text{Ce}^2\text{O}^3 3 \text{C}^2\text{O}^3, 9 \text{HO}$ ou $\text{Ce}^2 3 \text{C}^2\text{O}^4, 9 \text{H}^2\text{O}$)

Il forme un précipité blanc et cristallin, presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'eau acidulée, assez soluble dans les acides concentrés. D'après M. Jolin, 1 partie d'oxalate exige pour sa dissolution 8,175 parties d'eau pure à la température ordinaire et 375 parties d'eau acidulée contenant 4 pour 100 d'acide sulfurique.

D'après MM. Erk et Holzmann, l'oxalate renferme 12 HO. L'oxalate se dissout très peu dans l'oxalate d'ammonium et il ne paraît pas former de sel double avec l'oxalate de potassium.

§ 65. — SUCCINATE CÉREUX ($2 \text{Ce}^2\text{O}^3, 3 \text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6, 9 \text{HO}$
ou $2(\text{Ce}^2 3 \text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4) 9 \text{H}^2\text{O}$)

Le succinate d'ammonium donne avec le sulfate céreux un précipité blanc et cristallin, soluble dans les acides et dans un excès de succinate d'ammonium (Czudnowicz).

§ 66. — TARTRATE CÉREUX ($2\text{Ce}^2\text{O}^3, 3\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^{10}, 18\text{HO}$
ou $\text{Ce}^23\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6, 9\text{H}^2\text{O}$)

C'est un précipité blanc, amorphe, volumineux, soluble dans les acides, dans les alcalis et dans les tartrates alcalins. M. Czudnowicz l'a obtenu par le sulfate céreux et le succinate d'ammonium. Le *paratartrate* céreux possède la même composition que le tartrate, auquel il ressemble.

§ 67. — CITRATE CÉREUX ($\text{Ce}^2\text{O}^3\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^{14}, 7\text{HO}$
ou $2\text{Ce}\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^7, 7\text{H}^2\text{O}$)

Il a été obtenu par l'addition de sulfate céreux à la solution du citrate de sodium. Il forme un précipité d'abord volumineux, puis cristallin, soluble dans les acides, même dans l'acide citrique et dans le citrate de sodium, mais non dans le sulfate céreux (Czudnowicz). La solution du sel neutre dans l'acide citrique dépose, par l'évaporation, un sel acide sous forme d'une masse gommeuse (Berzelius).

§ 68. — BENZOATE CÉREUX ($\text{Ce}^2\text{O}^33\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^3, 6\text{HO}$
ou $\text{Ce}3\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$)

On obtient par le benzoate d'ammonium et le sulfate céreux une poudre grenue et cristalline, peu soluble dans l'eau, très soluble dans les acides et dans un excès de sulfate de cérium, insoluble dans un excès de benzoate d'ammonium (Czudnowicz).

§ 69. — HIPPURATE CÉREUX ($\text{Ce}^2\text{O}^3, 3\text{C}^4\text{H}^3\text{AzO}^5, 8\text{HO}$
ou $\text{Ce}3\text{C}^9\text{H}^3\text{AzO}^3, 4\text{H}^2\text{O}$)

Il se sépare après quelque temps des solutions mélangées de sulfate céreux et d'hippurate d'ammonium, en aiguilles microscopiques très solubles dans les acides, même dans l'acide hippurique, dans le sulfate céreux, mais insolubles dans les hippurates alcalins (Czudnowicz).

§ 70. — PICRATE CÉREUX ($\text{Ce}^2\text{O}^33\text{C}^4\text{H}^2(\text{AzO}^4)^3\text{O}, 18\text{HO}$
ou $\text{Ce}3\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^3\text{O}, 9\text{H}^2\text{O}$)

Il forme de grands prismes striés et aplatis, très solubles dans l'eau chaude. Le sel fond en une huile avant de se dissoudre dans l'eau bouillante. Il est explosif (Cleve).

SULFOSELS DU CÉRIUM

Berzelius a décrit un certain nombre de sulfosels de cérium, contenant du lanthane et du didyme. Aucun de ces sels n'a été analysé et nous bornons à les énumérer brièvement. Le *sulfocarbonate* paraît être soluble. Le *sulfotellurate*, le *sulfarséniate*, le *sulfarsénite* et le *sulfotungstate* cériques sont des précipités plus ou moins jaunes. Le *cérosulfomolybdate* est noir grisâtre et insoluble. Le *sulfarséniate cérique* forme un précipité jaune et le *cérisulfomolybdate* est brun et soluble dans l'eau.

CARACTÈRES DES SELS DE CÉRIUM

SELS CÉREUX

Les sels cériques sont incolores, en partie solubles. Leurs solutions ont une saveur sucrée et astringente.

La *potasse* et la *soude*, ainsi que l'*ammoniaque*, le *sulfure d'ammonium* et le *cyanure de potassium*, produisent avec les solutions des sels cériques des précipités volumineux et gélatineux d'hydrate cérique, souvent mélangé avec des sels basiques. Récemment précipité, l'hydrate est blanc, mais il se colore par l'oxydation en gris rougeâtre, plus tard en jaune. L'hydrate est insoluble dans les alcalis caustiques et presque insoluble dans les carbonates. Lorsqu'on précipite par la soude un mélange d'un sel cérique avec du sel d'ammoniac, on obtient un hydrate blanc qui ne se colore pas à l'air, mais en attire de l'acide carbonique (Zschiesche). En présence de l'acide tartrique, l'ammoniaque ne précipite pas l'hydrate.

Les *carbonates alcalins* donnent des précipités blancs peu solubles dans un excès de réactif.

L'*acide oxalique* et les *oxalates* déterminent la précipitation de l'oxalate cérique sous forme d'une masse volumineuse, blanche et caséuse, qui se change bientôt en une poudre cristalline et lourde. Il se forme aussi dans les solutions acides, mais après quelque temps. Il n'est pas soluble dans un excès d'acide oxalique.

Les *sulfates de sodium* et de *potassium* donnent des précipités blancs et compacts de sels doubles, insolubles dans les solutions saturées des sulfates alcalins. Dans l'eau pure, ces sels doubles sont difficilement solubles.

Le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité blanc bleuâtre, de ferrocyanure potassique de cérium. Le *ferricyanure de potassium* ne produit rien.

L'*hyposulfite de sodium* ne précipite pas à l'ébullition des sels cériques.

Les *hypochlorites* donnent avec les sels de cérium un précipité jaune-citron d'hydrate cérique.

Lorsqu'on chauffe un sel de cérium avec de l'*acide azotique* et du *peroxyde de plomb*, on obtient une solution jaune, réaction très sensible (Gibbs).

Le *permanganate de potassium* ne produit aucune oxydation des sels céreux à la température ordinaire. Cette oxydation n'a lieu que lorsqu'on chauffe une solution d'un sel céreux avec ce réactif.

SELS CÉRIQUES

Ils sont généralement rouges ou orangés, peu stables, et se changent facilement sous l'action des matières réductrices en sels céreux. Leurs solutions sont d'une couleur orangée très intense. Par l'addition d'eau, surtout d'eau bouillante et légèrement acidulée, ils se décomposent et déposent des précipités jaunes et amorphes de sels basiques.

La *potasse*, la *soude* et l'*ammoniaque* précipitent l'hydrate jaune, insoluble dans un excès des réactifs.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité jaune, qui est un peu soluble dans un excès, surtout de carbonate d'ammonium.

L'*acide oxalique* produit un précipité brun sale, qui, lorsqu'on le chauffe, se change en oxalate céreux blanc.

L'*acide sulfureux* décolore instantanément les solutions orangées des sels cériques.

Chauffés avec de l'*acide chlorhydrique*, les sels cériques donnent du chlore libre et se décolorent.

RÉACTIONS DES COMPOSÉS DU CÉRIUM AU CHALUMEAU

Avec le *borax* ils donnent une perle transparente, qui de rouge ou jaune foncé à chaud, devient d'un jaune clair en se refroidissant.

Au feu de réduction la perle se décolore et après saturation elle devient opaque et émaillée.

Le *sel de phosphore* donne les mêmes réactions que le borax, mais la perle devient presque incolore après le refroidissement. Après saturation elle ne devient pas opaque.

DOSAGE ET SÉPARATION DU CÉRIUM

On dose le cérium comme bioxyde, inaltérable à la calcination, souvent comme sulfate céreux anhydre, qui supporte une chaleur au-dessous du rouge sans s'altérer sensiblement.

La plupart des sels de cérium à acides volatils laissent par une calcination suffisante un résidu de bioxyde de cérium.

De l'acide orthophosphorique, le cérium peut être séparé à l'aide de l'acide oxalique. Lorsqu'on précipite le sulfate de cérium avec des sels de baryum, le

sulfate précipité renferme du cérium en quantités notables. Il en est de même avec les sulfates des autres oxydes du groupe du cérium et de l'yttrium.

On peut séparer le cérium de la plupart des autres métaux par l'hydrogène sulfuré, qui ne précipite pas les sels de cérium, et par les alcalis, qui les précipitent. De l'oxyde de fer, de l'alumine, de la glucine et de la zirconne, on sépare l'oxyde de cérium par l'acide oxalique en excès, dans une liqueur ne contenant pas d'acides libres plus forts. Du thorium, le cérium peut être séparé, quoique incomplètement, par l'hyposulfite de sodium, qui à l'ébullition précipite le thorium, mais non les sels de cérium. Des oxydes d'yttria, le cérium est séparé à l'aide du sulfate de potassium. Cependant cette séparation n'est pas parfaite. Il est absolument nécessaire de la répéter plusieurs fois. Pour la séparation du lanthane et du didyme, il n'existe pas de méthode analytique et pratique. Le meilleur procédé pour apprécier dans ce cas la quantité de cérium est de doser les oxydes mélangés, qu'on obtient par la calcination des oxalates, et de les dissoudre dans un mélange d'iode de potassium et d'acide chlorhydrique. Il se sépare alors de l'iode, dont on apprécie la quantité par des méthodes volumétriques. On peut aussi dissoudre les oxydes dans un mélange de sulfate ferreux ammoniacal de poids déterminé et d'acide sulfurique. Après le refroidissement on ajoute du permanganate de potassium et on apprécie le poids de sulfate ferreux non oxydé; 4,6 parties d'oxygène oxydant correspondent à 100 parties CeO^2 ou à 95,4 parties Ce^2O^3 .

BIBLIOGRAPHIE

Voyez le *Dydime*.

LE LANTHANE

ET SES COMPOSÉS

PAR

P.-T. CLEVE

Professeur à l'Université d'Upsale (Suède)

Équivalent : La = 69. Poids atomique : La = 138.

§ 1. — HISTORIQUE ET ÉTAT NATUREL

Voyez le *Cérium*, § 1.

§ 2. — LANTHANE MÉTALLIQUE

Le lanthane a été obtenu à l'état compact par MM. Hillebrand et Norton, qui ont décomposé le chlorure en fusion par un courant électrique. C'est un métal blanc, plus dur que la calcite. On peut le marteler en feuilles, mais non l'étirer en fils. Densité, 6,163. Il fond à la même température que le cérium. Il s'oxyde rapidement dans l'air sec; cependant il brûle à une température supérieure à celle à laquelle le cérium s'enflamme. Avec les acides et les métalloïdes, il se comporte comme le cérium métallique.

§ 3. — CARACTÈRES SPECTRAUX

M. Thalén a examiné le spectre du lanthane pur et a trouvé les raies suivantes :

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
	6456,0	4
	6410,0	4
	6392,5	2
Rouge.....	6389,0	5
	6325,0	5
	6318,0	5
	6310,0	5

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
	6294,0	4
	6264,0	5
	6261,5	4
	6249,0	2
	6137,0	5
	6132,0	5
	6128,0	5
	6124,0	4
	6114,0	6
	6107,0	4 (Cl?)
	6099,0	5
	6006,0	4
	5973,0	3
	5929,0	2
	5873,0	6
	5867,0	6
	5862,5	4
Orange.....	5855,0	5
	5851,0	6
	5847,5	5
	5828,0	6
	5821,5	6
	5820,0	4
	5807,0	6
	5804,5	3
	5794,0	3
	5790,5	3
	5787,0	3
	5769,0	2
	5761,0	4
	5743,0	4
	5740,0	4
	5734,0	5
	5718,5	5
	5702,5	6
	5673,0	3
	5656,5	4
	5646,5	5
	8631,0	3 double.
	5602,0	6
	5599,0	6
	5587,0	3
	5567,5	4
Jaune.....	5564,5	4
	5549,5	4
	5534,0	3
	5516,0	5
	5513,5	6
	5505,0	5
	5502,0	5
	5500,5	2
	5493,0	6

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
Jaune.....	5491,0	6
	5482,0	6
	5479,5	6
	5475,0	6
	5463,5	6
	5458,0	6
	5454,5	2
	5381,0	2
	5380,3	2
	5375,5	2
	5339,5	2
	5302,5	2
	5301,8	2
	5301,0	2
	Vert.....	5279,5
5276,0		5
5270,5		4
5259,0		5
5252,5		4
5234,0		4
5225,0		6
5211,0		4
5203,5		4
5187,5		2
5182,5		1
5175,5		3
5166,5		6 large.
5162,5		6
5158,5		6
5157,0		4
5156,0		6
5144,0		5
5122,0		3
5113,5		3
5096,5		4
5066,5		6 large.
5061,5		6 large.
5055,5		5
5049,8		5
4998,5		3
4990,5		5
4985,5	5	
4969,0	4	
4951,5	5	
4949,0	4	
4945,0	6	
4934,0	4	
4920,8	1	
4920,0	1	
4899,0	1	

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
	4878,0	6
	4860,0	2
	4849,0	3
	4842,0	5
	4838,5	5
	4823,5	1
	4808,0	2
	4803,0	2
	4799,5	6
	4796,0	6
	4759,5	6
	4757,0	6
	4747,5	2
	4744,5	2
	4738,5	2
Bleu	4727,5	3
	4719,0	3
	4716,0	5
	4715,0	4
	4702,0	2
	4699,0	5
	4694,5	2
	4690,0	5
	4687,0	5
	4670,5	2
	4668,0	2
	4662,5	2
	4661,0	2
	4654,5	1
	4619,0	2
	4612,5	2
	4605,0	3
	4579,5	2
	4573,5	2
	4569,5	3
	4567,5	3
	4557,5	1
	4558,5	5
	4541,5	6
	4525,5	2
	4524,0	3
	4522,0	1
Indigo.....	4499,5	5
	4455,5	4
	4452,0	5
	4430,0	1
	4427,0	3
	4384,5	3
	4382,5	2
	4377,0	4
	4363,0	4
	4354,0	2

Couleur.	Longueur. d'onde.	Intensité.
Indigo.....	4333,5	1 (1).
	4322,0	3
	4295,0	1
	4286,0	1
	4280,0	4
	4274,5	4
	4268,0	1
	4263,0	2
	4248,5	4
	4238,0	1
Violet.....	4235,0	3
	4216,5	2
	4202,5	5
	4196,0	1
	4191,5	3
	4184,0	5
	4151,5	1
	4142,0	3
	4121,0	1
	4098,5	4
	4086,0	1
	4076,5	1
	4048,0	4
	4042,0	2
4031,0	3	
3987,0	4	
3946,5	3	

Les sels de lanthane ne présentent pas un spectre d'absorption dans la partie visible du spectre, mais, d'après Soret, on peut observer une bande d'absorption mal définie dans la partie ultra-violette de longueur d'onde 274 à 232. Le chlorure possède aussi une fluorescence bleu clair.

§ 4. — CLASSIFICATION

L'oxyde de lanthane, base puissante qui ne le cède en énergie basique qu'aux terres alcalines, a généralement été admis comme correspondant à la formule LaO . D'après la composition des composés lanthaniques, M. Cleve a été conduit à proposer la formule La^2O^3 , qui plus tard a été confirmée par la détermination de la chaleur spécifique du métal, faite par MM. Hillebrand et Norton. Au surplus, les composés du lanthane sont généralement isomorphes avec les composés analogues du cérium. A présent il n'y a plus de doute sur l'exactitude de la formule La^2O^3 .

(1) Cette raie a été par erreur indiquée comme correspondant à 4330,0 dans le mémoire de M. Thalén.

Dans ses caractères chimiques, le lanthane se rapproche du cérium dans les combinaisons cérouses.

§ 5. — ÉQUIVALENT

Mosander trouva déjà, en 1842, pour l'équivalent du lanthane le nombre 69,6. M. Marignac, en 1873, a trouvé, par l'analyse du sulfate, de 69,27 à 69,44; M. Cleve, en 1873, 69,57. Plus tard, en 1882, M. Brauner trouva par la synthèse du sulfate le nombre moyen 69,14, et M. Cleve en 1883, par la même méthode, comme moyenne de douze expériences 69,11. En même temps M. Cleve prouva que l'équivalent du lanthane est constant.

COMBINAISONS DU LANTHANE AVEC LES MÉTALLOIDES

§ 6. — OXYDE DE LANTHANE

Oxyde de lanthane amorphe (La^2O^3 ou La^2O^3). — Par la calcination de l'hydrate, de l'oxalate et de la plupart des sels de lanthane, on obtient l'oxyde comme une poudre blanche, terreuse, infusible, qui, traitée par l'eau chaude, s'hydrate et s'éteint comme la chaux vive. Il est très soluble dans les acides. La densité est 6,48 à 6,53 (Cleve, Nilson et Pettersson). La chaleur spécifique est 0,0749 (Nilson et Pettersson). Chauffé à l'air, l'oxyde prend souvent une teinte saumonée, accompagnée d'une augmentation très faible de poids.

Oxyde cristallisé. — M. Nordenskiöld a obtenu, en chauffant l'oxyde de lanthane avec du borax, dans un four à porcelaine, l'oxyde cristallisé, qui appartient au système du prisme rhomboïdal droit.

$$m : m = 121^{\circ}, 0'; m : b^{1/2} = 119^{\circ}, 30'.$$

$$\text{Formes : } m, b^{1/2}, g^1, e^{1/2}.$$

Densité, 5,296. L'oxyde cristallisé ne s'hydrate pas au contact de l'eau chaude. Il est très soluble dans les acides.

Hydrate [$\text{La}^2\text{O}^3\text{HO}$ ou $\text{La}(\text{OH})^3$]. — On l'obtient par l'action de l'eau sur l'oxyde anhydre comme une poudre dense et blanche et par la précipitation des sels de lanthane par les alcalis comme une masse gélatineuse, qui attire l'acide carbonique de l'air. C'est une base très forte, qui décompose les sels d'ammonium par l'ébullition. Sa chaleur de neutralisation par l'acide sulfurique est 44,160 cal. et par l'acide chlorhydrique 37,485 cal. (Thomsen).

Extraction de l'oxyde de lanthane. — Nous avons déjà, lorsque nous avons traité le cérium, décrit quelques méthodes pour séparer le cérium du lan-

thane et du didyme. Il nous reste à décrire ici comment on peut effectuer la séparation de ces deux derniers métaux.

Si l'on a un mélange des oxydes de lanthane et de didyme, qui contienne une quantité peu considérable d'oxyde de cérium, on dissout les oxydes dans l'acide azotique, on évapore à siccité et on fond le résidu jusqu'à dégagement de vapeurs rutilantes. On reprend par l'eau, qui laisse des sels basiques de cérium et dissout les azotates de lanthane et de didyme. Il est facile de séparer ainsi toute trace de cérium. On précipite la solution des azotates avec de l'acide oxalique, et on calcine les oxalates précipités.

Pour la séparation du lanthane et du didyme, on peut se servir de trois méthodes : 1° la méthode de Mosander, qui consiste dans la cristallisation des sulfates ; 2° la méthode de fractionnement partiel avec de l'ammoniaque étendue (Hermann, Erk, Cleve), et 3° la cristallisation des oxalates dans l'acide azotique (Maignac).

La première méthode donne de bons résultats lorsque la quantité de lanthane est considérable ; on doit recommander la deuxième pour le traitement du lanthane, obtenu à l'état de pureté approximative par la première méthode, et la troisième est bonne surtout pour séparer du didyme de petites quantités de lanthane.

D'après la méthode de Mosander, on dissout les sulfates mélangés, anhydres, et réduits en poudre très fine. On les projette par petites portions dans 6 parties d'eau entre zéro et 3 degrés, en agitant constamment et ayant le soin de n'ajouter rien avant que la dernière portion ne soit dissoute. On chauffe à 40 degrés la solution obtenue. Si la quantité de lanthane est considérable, on obtient une cristallisation abondante du sulfate de lanthane, qu'on sépare de la solution tiède et qu'on fait égoutter sur la trompe. La majeure partie du didyme reste dans la solution et peut être séparée par fractionnement avec de l'ammoniaque ou à l'aide de la cristallisation de l'oxalate dans l'acide azotique. On obtient par ce procédé du sulfate de lanthane contenant du didyme. On peut répéter l'opération plusieurs fois, mais on n'obtient ainsi que très peu de sulfate à l'état de pureté parfaite. Il est plus avantageux de précipiter la solution du sulfate riche en lanthane avec de l'acide oxalique, de calciner le précipité et de soumettre l'azotate, obtenu par la dissolution du résidu dans l'acide azotique, à la précipitation partielle par l'ammoniaque.

Pour réaliser ce fractionnement, on verse de l'ammoniaque très étendue dans la solution froide, neutre et très diluée de l'azotate. On en ajoute assez pour précipiter un tiers des oxydes. Il se forme après quelques instants un précipité volumineux, renfermant la majeure partie de didyme. On répète cette opération jusqu'à ce qu'on obtienne un hydrate, dont la solution ne présente plus le spectre du didyme.

Dans le troisième procédé, on ajoute un excès d'acide azotique à la solution des azotates et on additionne d'acide oxalique à chaud. Il se forme un précipité qui se redissout. Lorsqu'il commence à se séparer de l'oxalate cristallin, on laisse refroidir et on obtient ainsi un dépôt d'oxalate riche en didyme. On décante la solution et on répète l'opération. Vers la fin, on obtient une solution très acide de lanthane, qu'on précipite par l'ammoniaque. L'oxalate riche

en didyme, doit être redissous dans l'acide azotique, pas trop concentré. Après quelques cristallisations on l'obtient parfaitement exempt de lanthane.

Si le mélange des oxydes de lanthane et de didyme contient de l'yttria, celle-ci se concentre dans le didyme.

Peroxyde de lanthane. — D'après Mosander, un peroxyde peu stable se forme par la précipitation des sels de lanthane par le peroxyde de baryum.

L'oxyde de lanthane fixe par une calcination légère à l'air un peu d'oxygène.

§ 7. — SULFURE DE LANTHANE

Par la calcination de l'oxyde de lanthane dans la vapeur de sulfure de carbone, on obtient une masse jaunâtre, qui se décompose en présence de l'eau en donnant de l'hydrate et de l'hydrogène sulfuré (Mosander). Par l'action de 3 parties de persulfure de sodium sur 1 partie d'oxyde, M. Beringer a obtenu des cristaux microscopiques jaune rougeâtre. M. F. Smith prétend avoir trouvé par l'analyse la formule La^2S^3 ou La^2S^3 .

§ 8. — CHLORURE DE LANTHANE

Sel anhydre (La^2Cl^3 ou LaCl^3). — On l'obtient en calcinant le résidu de l'évaporation d'une solution d'oxyde dans l'acide chlorhydrique, mélangée avec du sel ammoniac. C'est une masse blanche à cassure cristalline.

Sel cristallisé ($\text{La}^2\text{Cl}^3, 14$ ou $15 \text{H}_2\text{O}$, ou $\text{LaCl}^3, 7$ ou $7 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$). — Il forme par l'évaporation spontanée de grands cristaux incolores, appartenant au système du prisme rhomboïdal doublement oblique.

$$p : h^1 = 114^\circ, 27'; p : g^1 = 90^\circ, 20'; p : f^{1/2} = 142^\circ, 0'; p : d^{1/2} = 140^\circ, 55';$$

$$p : t = 107^\circ, 0' \quad (\text{Marignac}).$$

$$\text{Formes : } p, h^1, g^1, t, m, f^{1/2}, d^{1/2}, b^{1/2}, c^{1/2}.$$

Il est très soluble dans l'eau et il se dissout aussi dans l'alcool.

§ 9. — OXYCHLORURE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{O}^3\text{Cl}$ ou LaOCl)

On l'obtient par l'action du chlore sur l'oxyde sec à 200 degrés. Il forme une poudre blanche, insoluble dans l'eau (Frerichs, Cleve). Lorsqu'on chauffe le chlorure cristallisé, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il reste, lorsqu'on reprend la masse par l'eau, un résidu blanc insoluble, ayant, d'après M. Hermann, la composition $3\text{La}^2\text{O}^3, \text{LaCl}^3$.

§ 10. — CHLORURES DOUBLES

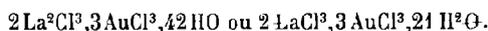
Chloromercurate de lanthane. — Il cristallise dans une solution sirupeuse en cubes incolores. Il renferme, d'après Marignac, $\text{La}^2\text{Cl}^3, 9 \text{HgCl}, 24 \text{HO}$. Les analyses de M. Cleve s'accordent mieux avec la formule $\text{La}^2\text{Cl}^3, 10 \text{HgCl}, 20 \text{HO}$. Les analyses du sel analogue de cérium de M. Jolin, ont fourni la formule $\text{Ce}^2\text{Cl}^3, 8 \text{HgCl}, 20 \text{HO}$. Il paraît résulter de là que la formule n'est pas bien établie.

Chloroplatinate de lanthane ($\text{La}^2\text{Cl}^3, 2 \text{PtCl}^2, 27 \text{HO}$ ou $4 \text{Cl}^3, \text{PtCl}^4, 13\frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$). — Il forme des tables volumineuses et orangées, très déliquescentes et solubles dans l'eau. Le sel perd sur l'acide sulfurique 10 HO et à 100-110 degrés, 18 HO (Cleve.) Il est parfaitement isomorphe avec le sel analogue du cérium.

Chloroplatinite de lanthane ($\text{La}^2\text{Cl}^3, 3 \text{PtCl}, 18$ ou 27HO ou $2 \text{LaCl}^3, 3 \text{PtCl}^2, 18$ ou $27 \text{H}^2\text{O}$). — M. Nilson a obtenu ce sel sous deux formes. Le sel à 18 HO forme des prismes à quatre faces, qui sont déliquescents, et le sel à 27 HO forme des prismes volumineux.

Chloraurate de lanthane ($\text{La}^2\text{Cl}^3, \text{AuCl}^3, 20 \text{HO}$ ou $\text{LaCl}^3, \text{AuCl}^3, 10 \text{H}^2\text{O}$). — Ce sel est formé de tables volumineuses, orangées et déliquescentes (Cleve).

D'après M. Fr. Smith, il a pour formule :



Chlorostannate de lanthane ($2 \text{La}^2\text{Cl}^3, 5 \text{SnCl}^2, 45 \text{HO}$ ou $4 \text{LaCl}^3, 5 \text{SnCl}^4, 45 \text{H}^2\text{O}$). — Il cristallise en prismes incolores et très volumineux (Cleve).

Chlorure de lanthane et cyanure de mercure ($\text{La}^2\text{Cl}^3, 6 \text{HgC}^2\text{Az}, 16 \text{HO}$ ou $\text{LaCl}^3, 3 \text{Hg}(\text{CAz})^2, 8 \text{H}^2\text{O}$). — Il forme des aiguilles asbestoïdes (Alén).

§ 11. — BROMURE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{Br}^3, 14 \text{HO}$ ou $\text{LaBr}^3 + 7 \text{H}^2\text{O}$)

Par l'évaporation de la solution d'oxyde de lanthane dans l'acide bromhydrique, on obtient des cristaux incolores et volumineux, qui sont assez solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le sel ne perd pas d'eau par dessiccation sur l'acide sulfurique.

Par l'action des vapeurs de brome sur l'oxyde chauffé, on obtient, d'après M. Fr. Smith, un oxybromure de lanthane $\text{La}^2\text{O}^3\text{Br}$.

§ 12. — SELS DOUBLES DE BROMURE DE LANTHANE

Bromure de lanthane et de zinc ($\text{La}^2\text{Br}^3, 3 \text{ZnBr}, 39 \text{HO}$ ou $2 \text{LaBr}^3, 3 \text{ZnBr}^2,$

39 H²O). — Il a été obtenu par M. Fr. Smith et forme des aiguilles radiées.

Bromure de lanthane et de nickel (La²Br³, 3 NiBr, 18 HO ou 2 LaBr³, 3 NiBr², 18 H²O). — Il forme, d'après M. Fr. Smith, de petits cristaux déliquescents.

Bromaurate de lanthane (La²Br³, AuBr³, 18 HO ou LaBr³, AuBr³, 9 H²O). — Il forme des cristaux volumineux et tabulaires d'une couleur brun foncé (Cleve).

§ 13. — IODURE DE LANTHANE ET DE ZINC

M. Fr. Smith décrit un sel double de composition La²I³, 3 ZnI, 27 HO ou 2 LaI³, 3 ZnI², 27 H²O. Ce sel double forme de petites aiguilles déliquescentes.

§ 14. — FLUORURE DE LANTHANE (La²F³, HO ou 2 LaF³, H²O)

L'acide fluorhydrique produit dans les sels du lanthane un précipité gélatineux qui, séché, forme des fragments transparents (Cleve).

L'acide fluosilicique donne avec les sels de lanthane un précipité de fluorure de lanthane (Marignac).

§ 15. — CYANURE DE LANTHANE

Il ne paraît pas exister. Le précipité que donne le cyanure de potassium avec des sels de lanthane ne contient pas de cyanogène après lavage. On connaît les sels doubles suivants :

Ferrocyanure de lanthane et de potassium (La²(C²Az)³, KC²Az, 2 FeC²Az, 8 HO ou LaK(CAz)⁶Fe, 4 H²O). — C'est un précipité blanc jaunâtre, qu'on obtient lorsqu'on ajoute du ferrocyanure potassique en excès à la solution d'acétate de lanthane (Cleve).

Platinocyanure de lanthane (La(C²Az)³, 3 PtC²Az, 18 HO ou 2 La(CAz)³, 3 Pt(CAz)², 18 H²O). — Il forme des prismes d'un jaune verdâtre, ressemblant au sel de cérium. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique. Densité, 2,626 (Topsøe).

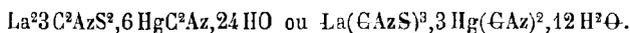
$$m : m = 121^{\circ}, 58'; e^1 : e^1 = 124^{\circ}, 45'; m : e^1 = 118^{\circ}, 12' \quad (\text{Topsøe}).$$

Formes : m , e^1 , g^1 .

§ 16. — SULFOCYANATE DE LANTHANE (La²3 C²AzS³, 14 HO ou La(CAzS)³, 7 H²O)

Il forme des aiguilles incolores et déliquescentes, qui perdent par dessiccation

sur l'acide sulfurique 6 HO. Il se combine avec le cyanure de mercure pour former le sel double :



Ce sel double forme des cristaux tabulaires et incolores, qui perdent 12 HO par dessiccation sur l'acide sulfurique et toute son eau à 110 degrés. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique (Topsøe).

$$p : h^1 = 92^\circ, 35'; p : b^{1/2} = 108^\circ, 38'; h^1 : b^{1/2} = 68^\circ, 32'.$$

Formes : p , h^1 , o^1 , a^1 , $a^{1/2}$, $b^{1/2}$, m .

Clivage facile suivant h^1 . Densité, 2,691.

§ 17. — CARBURE DE LANTHANE

D'après M. Delafontaine, on obtient, par la calcination à l'abri de l'air de l'oxalate ou du formiate de lanthane, un carbure de lanthane qui ressemble au carbure de cérium, mais que les acides attaquent plus facilement.

SELS OXYGÉNÉS DE LANTHANE

§ 18. — SULFITE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{O}^33\text{SO}^2, 4\text{HO}$ ou $\text{La}^2(\text{SO}^3)^34\text{H}^2\text{O}$)

L'eau saturée d'acide sulfureux dissout facilement l'hydrate de lanthane et on obtient, lorsqu'on chauffe la solution incolore, un dépôt volumineux et blanc de sulfite (Cleve).

§ 19. — SULFATE DE LANTHANE

Sel anhydre [$\text{La}^2\text{O}^33\text{SO}^4$ ou $\text{La}^2(\text{SO}^4)^3$]. — On l'obtient par la calcination au-dessous du rouge des sels hydratés. Il forme une poudre blanche, terreuse, qui laisse après calcination au blanc un résidu d'oxyde. La densité est 3,6 (Pettersson) et la chaleur spécifique 0,1182 (Nilson et Pettersson).

Le sulfate anhydre se dissout aisément lorsqu'on le projette par petites portions dans l'eau à zéro en agitant constamment. D'après Mosander, 1 partie du sel exige pour se dissoudre 6 parties d'eau de 2 degrés à 3 degrés, 42,5 parties d'eau à 23°,5 et 115 parties à 100 degrés. Lorsqu'on chauffe à 25 degrés ou 30 degrés la solution saturée à zéro, tout le liquide devient pâteux, se remplissant de petites aiguilles.

Sel cristallisé ($\text{La}^2\text{O}^33\text{SO}^4, 9\text{HO}$ ou $\text{La}^2(\text{SO}^4)^3, 9\text{HO}$). — On l'obtient en

petites aiguilles incolores lorsqu'on chauffe la solution du sel anhydre. Par la cristallisation lente d'une solution contenant de l'acide sulfurique libre, on l'obtient en cristaux transparents et éclatants. Il cristallise en prismes hexagonaux isomorphes avec le sel de cérium (Marignac, Topsøe).

$$b^1 : b^1 = 122^{\circ}, 38' \text{ (Topsøe).}$$

Formes : e^2, b^1 .

Poids spécifique, 2,827-2,853 (Topsøe, Pettersson). Chaleur spécifique, 0,2083 (Nilson et Pettersson). La chaleur qui se dégage par la solution du sel dans l'eau est, d'après M. Thomsen, 2,250 cal.

D'après M. Smith, le sulfate peut être obtenu en beaux cristaux à 6HO, lorsqu'on chauffe au bain-marie la solution saturée du sulfate de lanthane avec son poids de l'acide sulfurique.

§ 20. — SULFATES DOUBLES

Sulfates doubles de lanthane et de potassium. — Le sulfate de potassium se combine avec le sulfate de lanthane en donnant des sels doubles, blancs, microcristallins et peu solubles dans l'eau, insolubles dans une solution saturée de sulfate de potassium. La composition des sels doubles est variable, d'après les circonstances. Le sel obtenu par le mélange des solutions des sels simples, le sel de lanthane étant en excès, a pour formule $\text{La}^2\text{O}^3\text{SO}^3, 3\text{KOSO}^3$ ou LaK^3SO^4 . Avec un excès du sel potassique on obtient des sels avec 4 ou $4^{1/2}\text{KOSO}^3$.

Sulfate double de lanthane et d'ammonium ($\text{La}^2\text{O}^3\text{SO}^3, \text{AzH}^4\text{OSO}^3, 8\text{HO}$ ou $\text{LaAzH}^4\text{SO}^4, 4\text{H}^2\text{O}$). — On l'obtient, par l'évaporation spontanée, en prismes aplatis, éclatants, nets et striés. Ils sont assez solubles dans l'eau et inaltérables à l'air. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

$$m : m = 99^{\circ}, 0'; g^1 : e^1 = 109^{\circ}, 0'; p : m = 96^{\circ}, 0' \text{ (Marignac).}$$

Formes : m, g^1, e^1, p .

Sulfate double de lanthane et de sodium ($\text{La}^2\text{O}^3\text{SO}^3, \text{NaOSO}^3, 3\text{HO}$ ou $2\text{LaNaSO}^4, 3\text{H}^2\text{O}$). — C'est une poudre blanche et non cristalline, qui se forme par l'addition de sulfate de sodium à un sel de lanthane. Il est peu soluble dans l'eau et insoluble dans une solution saturée de sulfate de sodium.

Sulfate double de lanthane et de lutécobalt [$\text{La}^2\text{O}^3\text{SO}^3, \text{Co}^2(6\text{AzH}^3)\text{O}^3\text{SO}^3, \text{HO}$ ou $2(\text{La}, \text{Co}6\text{AzH}^3, 3\text{SO}^3)\text{H}^2\text{O}$]. — C'est un précipité jaune rougeâtre de cristaux hexagonaux et microscopiques (Wing).

Sulfate de lanthane et d'éthyle ($\text{La}^2\text{O}^3\text{SO}^3, 3\text{C}^4\text{H}^5\text{OSO}^3, 18\text{HO}$ ou $\text{La}3\text{C}^2\text{H}^5, 3\text{SO}^4, 9\text{H}^2\text{O}$). — Il cristallise en prismes allongés, solubles dans l'alcool (Alén). Le sel est parfaitement isomorphe avec le sel de cérium (Topsøe).

§ 21. — HYPOSULFATE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{O}^3\text{S}^2\text{O}^5, 16$ ou 24HO
ou $\text{La}^2\text{S}^2\text{O}^6, 16$ ou $24\text{H}^2\text{O}$)

On l'obtient par double décomposition entre le sulfate de lanthane et l'hypo-sulfate de baryum. Par l'évaporation, le sel se dépose soit en prismes incolores, formant une masse radiée, contenant 16 HO, soit en cristaux volumineux, hexagonaux, à 24 HO (Cleve).

§ 22. — PERCHLORATE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{O}^3\text{ClO}^7, 18\text{HO}$ ou $\text{La}_3\text{ClO}^4, 9\text{H}^2\text{O}$)

Il forme des aiguilles incolores très déliquescentes, solubles dans l'alcool (Cleve).

Le chlorate forme aussi des aiguilles déliquescentes.

M. F. Smith prétend avoir obtenu par l'action du chlore sur l'hydrate en suspension dans l'eau, l'hypochlorite, $\text{La}^2\text{O}^3\text{ClO}$, sous forme cristalline.

§ 23. — BROMATE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{O}^3\text{BrO}^5, 18\text{HO}$ ou $\text{La}_3\text{BrO}^3, 9\text{H}^2\text{O}$)

Par la double décomposition entre le bromate de baryum et le sulfate de lanthane, on obtient une solution qui, sur l'acide sulfurique, dépose des prismes hexagonaux de bromate, isomorphes avec le sel de didyme (Marignac, Rammelsberg).

§ 24. — IODATE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{O}^3\text{IO}^5, 6\text{HO}$ ou $\text{La}_3\text{IO}^3\text{H}^2\text{O}$)

L'acide iodique donne avec les sels de lanthane un précipité blanc et amorphe, ou souvent cristallin, d'iodate, qui est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante et facilement soluble dans les acides (Holzmann, Cleve).

§ 25. — PERIODATE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{O}^3\text{IO}^7, 4\text{HO}$ ou $\text{LaIO}^5, 2\text{H}^2\text{O}$)

L'acide periodique ne produit pas de précipité dans la solution d'azotate de lanthane, mais avec l'acétate de lanthane il se forme un précipité volumineux qui, chauffé, devient compact et cristallin (Cleve).

§ 26. — SÉLÉNITES DE LANTHANE

Sel neutre ($\text{La}^2\text{O}^3\text{SeO}^2, 12\text{HO}$ ou $\text{La}_3\text{SeO}^3, 12\text{H}^2\text{O}$). — Il a été obtenu par M. Nilson, en ajoutant un grand excès de sélénite de sodium au sulfate de lanthane. C'est une poudre blanche et amorphe.

Sel basique. — M. Nilson a obtenu avec un excès de sélénite de sodium un sel basique ressemblant au sel neutre. Il assigne au produit la formule $3\text{La}^2\text{O}^3\text{8 SeO}^2, 28\text{HO}$.

Sels acides. a. ($\text{La}^2\text{O}^3\text{5 SeO}^2, 6\text{HO}$ ou $\text{La}^2\text{O}^3, 5\text{SeO}^2, 6\text{H}^2\text{O}$). — M. Nilson l'a obtenu par le sel basique et l'acide sélénieux, après quelques minutes, en tables tétraogonales microscopiques.

b. ($\text{La}^2\text{O}^3\text{6 SeO}^2, 5\text{HO}$ ou $\text{La}^2\text{O}^3, 6\text{SeO}^2, 5\text{H}^2\text{O}$). — Il a été obtenu par M. Cleve en ajoutant de l'alcool à la solution du chlorure de lanthane, mélangée avec de l'acide sélénieux. M. Nilson a obtenu le même sel acide par l'action de l'acide sélénieux sur l'hydrate de lanthane. C'est une poudre blanche, lourde et cristalline.

§ 27. — SÉLÉNIATE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{O}^3\text{3 SeO}^3, 6\text{HO}$ ou $\text{La}^2(\text{SeO}^4)^3, 6\text{H}^2\text{O}$)

La solution d'oxyde de lanthane dans l'acide sélénieux dépose par l'évaporation à chaleur modérée des prismes incolores et brillants, radiés, qui sont très solubles dans l'eau (Cleve). Leur densité est 3,48 (Pettersson). On obtient par l'évaporation spontanée de la solution des aiguilles minces réunies en agrégats arrondis, qui contiennent 9 ou 10 HO.

§ 28. — SÉLÉNIATES DOUBLES

Séléniate double de lanthane et de potassium [$\text{La}^2\text{O}^3\text{3 SeO}^3, \text{KOSeO}^3, 9\text{HO}$ ou $2(\text{LaK}^2\text{SeO}^4)\text{9H}^2\text{O}$]. — On l'obtient, par l'évaporation spontanée des solutions mélangées des sels simples, en prismes incolores, nets, qui sont facilement solubles dans l'eau.

Séléniate double de lanthane et d'ammonium [$\text{La}^2\text{O}^3\text{3 SeO}^3, \text{AzH}^4\text{OSeO}^3, 9\text{HO}$ ou $2(\text{LaAzH}^4, 2\text{SeO}^4), 9\text{H}^2\text{O}$]. — Il ressemble au précédent.

Séléniate double de lanthane et de sodium ($\text{La}^2\text{O}^3\text{3 SeO}^3, \text{NaOSeO}^3, 4\text{HO}$ ou $\text{LaNa}^2\text{SeO}^4, 2\text{H}^2\text{O}$). — Il forme des croûtes blanches et solubles (Cleve).

§ 29. — AZOTATE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{O}^3\text{3 AzO}^5, 12\text{HO}$ ou $\text{La}^3\text{AzO}^3, 6\text{H}^2\text{O}$)

Il forme après évaporation sur l'acide sulfurique de grands cristaux appartenant au système du prisme rhomboïdal doublement oblique.

$$g^1 : t = 129^\circ, 45'; m : t = 100^\circ, 30'; g^1 : h^1 = 90^\circ, 10'; g^1 : f^{1/2} = 113^\circ, 5'; \\ h^1 : f^{1/2} = 101^\circ, 0' \text{ (Marignac).}$$

L'azotate se dissout aisément dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on évapore

la solution du sel, on obtient un résidu pâteux, qui entre bientôt en fusion. Par le refroidissement on obtient une masse vitreuse, qui immédiatement, avec une espèce de décrépitation, se change en une poudre légère (Mosander).

§ 30. — SELS DOUBLES DE L'AZOTATE DE LANTHANE

Azotate de lanthane et d'ammonium ($\text{La}^2\text{O}^3\text{AzO}^5, 2\text{AzH}^+\text{OAzO}^5, 8\text{HO}$ ou $\text{La}(\text{AzH}^4)^5\text{AzO}^3, 4\text{H}^2\text{O}$). — Il a été obtenu par M. Marignac en cristaux incolores et volumineux. Ce sel est inaltérable à l'air et perd son eau de cristallisation à 100 degrés. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

$$m : m = 81^{\circ}, 54'; m : p = 104^{\circ}, 45'; p : d^{1/2} = 82^{\circ}, 4' \quad (\text{Marignac}).$$

Formes : $m, p, d^{1/2}, b^{1/2}, a^4$.

Azotate de lanthane et de magnésie ($\text{La}^2\text{O}^3\text{AzO}^5, 3\text{MgOAzO}^5, 24\text{HO}$ ou $\text{La}^2\text{Mg}^3(\text{AzO}^3)^{12}, 24\text{H}^2\text{O}$). — Il forme des cristaux éclatants appartenant au système rhomboédrique.

$$p : p = 109^{\circ}, 36' \quad (\text{Carius}).$$

Formes : p, a^4 .

Azotate de lanthane et de zinc ($\text{La}^2\text{O}^3\text{AzO}^5, 3\text{ZnOAzO}^5, 24\text{HO}$ ou $\text{La}^2\text{Zn}^3(\text{AzO}^3)^{12}, 24\text{H}^2\text{O}$). — Ce sel, obtenu par MM. Damour et Deville, est, d'après M. Descloizeaux (1), isomorphe avec le sel de magnésie et celui de manganèse. Il possède, d'après M. Smith, la formule $\text{La}^2\text{O}^3\text{AzO}^5, 3\text{ZnOAzO}^5, 69\text{HO}$.

Azotate de lanthane et de manganèse ($\text{La}^2\text{O}^3\text{AzO}^5, 3\text{MnOAzO}^5, 24\text{HO}$ ou $\text{La}^2\text{Mn}^3(\text{AzO}^3)^{12}, 24\text{H}^2\text{O}$). — Il a été obtenu par MM. Damour et Deville, et cristallise, d'après M. Descloizeaux, sous la même forme que le sel précédent.

Azotate de lanthane et de nickel ($\text{La}^2\text{O}^3\text{AzO}^5, 3\text{NiOAzO}^5, 36\text{HO}$ ou $\text{La}^2\text{Ni}^3(\text{AzO}^3)^{12}, 36\text{H}^2\text{O}$). — Il forme, d'après M. Fr. Smith, des cristaux verdâtres, aisément solubles.

§ 31. — PLATINOAZOTITE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{O}^3(\text{Az}^2\text{O}^6\text{Pt}), 18\text{HO}$
ou $\text{La}^2\text{O}^3(\text{Az}^4\text{O}^3\text{Pt}), 18\text{H}^2\text{O}$)

C'est un sel déliquescent, qui ressemble au sel analogue de cérium (Nilson).

(1) Institut, 1858, 111.

§ 32. — PLATINOIODOAZOTITE DE LANTHANE ($\text{La}^3\text{3}(\text{AzO}^4\text{IPt}), 24\text{HO}$
ou $\text{La}^3\text{3}(\text{Az}^2\text{O}^4\text{I}^2\text{Pt}), 24\text{H}^2\text{O}$)

Il ressemble parfaitement au sel correspondant de cérium (Nilson).

§ 33. — PHOSPHITE DE LANTHANE

D'après M. Fr. Smith, le phosphite de sodium donne avec les sels de lanthane un précipité ayant pour formule : $2\text{La}^2\text{O}^3, 3\text{PO}^3, 3\text{HO}$ ou $\text{La}^2\text{3PHO}^3$.

§ 34. — ORTHOPHOSPHATE DE LANTHANE

L'acide orthophosphorique libre donne avec l'acétate de lanthane et l'orthophosphate bisodique avec les sels solubles de lanthane, des précipités blancs, qui ne se laissent pas filtrer (Cleve).

Le précipité qu'on obtient avec l'orthophosphate trisodique et le sulfate de lanthane, est, d'après Fr. Smith, $\text{La}^2\text{O}^3, \text{PO}^5$ ou LaPO^3 . M. Hermann a obtenu un phosphate de cette composition en précipitant la solution chaude du sulfate de lanthane avec de l'acide phosphorique libre. D'après M. Fr. Smith, on obtient par le sulfate de lanthane et le phosphate disodique, le sel acide $2\text{La}^2\text{O}^3, 3\text{HO}, 3\text{PO}^5$ ou $\text{La}^2\text{H}^3\text{3PO}^4$. D'une solution froide de sulfate de lanthane l'acide phosphorique précipite le phosphate $\text{La}^2\text{O}^3, 2\text{PO}^5$ ou $\text{La}^2\text{O}^3, 2\text{P}^2\text{O}^5$ (Hermann).

§ 35. — PYROPHOSPHATES DE LANTHANE

Sel neutre ($2\text{La}^2\text{O}^3, 3\text{PO}^5, 8\text{HO}$ ou $\text{La}^4\text{3P}^2\text{O}^7, 8\text{H}^2\text{O}$). — On l'obtient par l'addition de pyrophosphate de sodium à un excès de sulfate de lanthane. C'est un précipité blanc et amorphe, qui, séché, ressemble à la craie (Cleve).

Sel acide ($\text{La}^2\text{O}^3, \text{HO}, 2\text{PO}^5, 6\text{HO}$ ou $\text{LaHP}^2\text{O}^7, 3\text{H}^2\text{O}$). — Il a été obtenu en mêlant une solution acidulée de chlorure de lanthane à une solution de pyrophosphate de sodium. Le précipité qui se forme d'abord se redissout dans l'excès du sel de sodium, et on obtient après quelques jours des agrégats arrondis et blancs, composés d'aiguilles microscopiques (Cleve).

§ 36. — PYROPHOSPHATES DOUBLES

Pyrophosphate de lanthane et de sodium ($\text{La}^2\text{O}^3, \text{NaO}, 2\text{PO}^5$ ou LaNaP^2O^7). — Il a été obtenu par l'action du sel de phosphore en fusion sur l'oxyde de lanthane et il forme des prismes microscopiques (Walcroth).

Si l'on ajoute du sulfate de lanthane au pyrophosphate en excès, on obtient un précipité gélatineux qui se transforme au bout de douze heures en aiguilles légères d'un éclat argenté. C'est le même sel double hydraté, correspondant à la formule $\text{La}^2\text{O}^3\text{NaO}2\text{PO}^5,12\text{HO}$ ou $\text{LaNaP}^2\text{O}^7,6\text{H}^2\text{O}$.

§ 37. — ARSÉNITE DE LANTHANE

Par l'action de l'acide arsénieux sur l'hydrate de lanthane, M. F. Smith prétend avoir obtenu l'arsénite $2\text{La}^2\text{O}^3,3\text{HO},3\text{AsO}^3$. Au contraire, M. Cleve n'a pu obtenir que des mélanges d'une composition variable.

§ 38. — ARSÉNIATE DE LANTHANE

D'après M. F. Smith, l'arsénite disodique donne avec le sulfate de lanthane un précipité ayant pour composition $2\text{La}^2\text{O}^3,3\text{HO},3\text{AsO}^5$, ce qui demande d'être contrôlé.

§ 39. — BORATE DE LANTHANE

Par la fusion de l'oxyde de lanthane avec du borax, dans un four à porcelaine, M. Nordenskiöld a obtenu, outre l'oxyde cristallisé, des prismes striés, qui renfermaient 9,5 pour 100 d'acide borique, probablement du borate $2\text{La}^2\text{O}^3,\text{B}^2\text{O}^3$.

D'après M. F. Smith, le borax donne avec les sels de lanthane un précipité blanc ayant pour composition $\text{La}^2\text{O}^3,6\text{BO}^3$. M. Cleve a obtenu de la même manière un précipité, qui se décompose en partie par les lavages et attire de l'acide carbonique pendant l'exsiccation. Cependant la composition de ce produit s'accorde sensiblement avec la formule $\text{La}^2\text{O}^32\text{BO}^3$, sans compter l'eau qu'il renferme.

§ 40. — SILICATE DE LANTHANE

Dans les silicates naturels de cérium il se trouve toujours en mélange isomorphe du silicate de lanthane en plus ou moins grande quantité.

§ 41. — CARBONATE DE LANTHANE

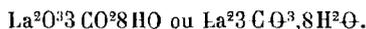
Le carbonate de lanthane se trouve dans la nature. C'est le minéral *lanthanite* qui forme de petits cristaux tabulaires, appartenant au système du prisme rhomboïdal droit.

$$m : m = 92^{\circ}, 46' ; p : b^{1/2} = 127^{\circ}, 24'.$$

Formes : p , m , $b^{1/2}$, h^1 .

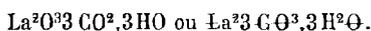
Clivage suivant p .

Sa couleur est blanche, tirant au jaune, grise ou rougeâtre. La lanthanite est transparente. Densité, 2,605-2,843. Dureté, 2,5-3. La composition de la lanthanite correspond à la formule :



En mélange avec du cérium et du didyme, le carbonate entre dans les minéraux hamartite, parisite, etc. (voy. *Cérium*).

L'hydrate de lanthane se combine directement avec l'acide carbonique. Lorsqu'on sature par l'acide carbonique de l'eau tenant en suspension de l'hydrate de lanthane, on obtient de petites écailles hexagonales de formule :



Le précipité que donnent les sels de lanthane par l'addition de carbonate alcalin, est amorphe et forme après dessiccation à 100 degrés des fragments blancs et terreux, renfermant, d'après Hermann, 1 équiv. HO. Lorsqu'on laisse le précipité en contact avec le liquide, il se transforme bientôt en petites écailles d'un éclat argenté.

Le carbonate de lanthane ne paraît pas former de sels doubles avec les carbonates alcalins.

§ 42. — CHROMATE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{O}^3\text{CrO}^3,8\text{HO}$ ou $\text{La}^2\text{3CrO}^4,8\text{H}^2\text{O}$)

Le chromate neutre de potasse donne avec l'azotate de lanthane un précipité jaune-citron et composé de prismes bien formés. Le sel perd par dessiccation à 110 degrés 5HO. D'après M. Fr. Smith le sel est anhydre.

Avec un excès de chromate de potasse on obtient un précipité jaune non cristallin d'un sel double, probablement $\text{La}^2\text{O}^3\text{CrO}^3, \text{KOCrO}^3, n\text{HO}$. Par lavage à l'eau le sel se décompose et donne des sels basiques. Avec un très grand excès de chromate potassique il paraît se former un autre sel $\text{La}^2\text{O}^3\text{CrO}^3,4\text{KOCrO}^3$.

§ 43. — MANGANATE DE LANTHANE

M. Fr. Smith prétend avoir obtenu ce sel par la fusion de l'azotate de lanthane avec du peroxyde de manganèse. Il assigne au produit obtenu par le lavage du résidu la formule : $\text{La}^2\text{O}^3\text{MnO}^3$. D'après M. Cleve, on n'obtient par ce procédé qu'un mélange d'oxyde de lanthane avec du peroxyde de manganèse.

§ 44. — PERMANGANATE DE LANTHANE

D'après M. Fr. Smith, le produit que laissent déposer après quelque temps les solutions mélangées du permanganate de potassium et du sulfate de lanthane constitue le permanganate $\text{La}^2\text{O}^3\text{3Mn}^2\text{O}^7, 42\text{HO}$. C'est sans doute seulement un mélange des hydrates de peroxyde de manganèse et d'oxyde de lanthane.

§ 45. — MOLYBDATE DE LANTHANE

D'après M. Fr. Smith, le précipité obtenu par le molybdate d'ammonium et le sulfate de lanthane possède la composition $\text{La}^2\text{O}^3\text{6MoO}^3, 3\text{HO}$.

§ 46. — TUNGSTATE DE LANTHANE

Le tungstate de sodium donne avec la solution d'un sel de lanthane un précipité gélatineux qui correspond, d'après M. Fr. Smith, à la formule $\text{La}^2\text{O}^3\text{3TuO}^3$ ou $\text{La}^2\text{3TuO}^4$.

§ 47. — FORMIATE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{O}^3\text{3C}^2\text{H}^3\text{O}^3$ ou $\text{La}^2\text{3CHO}^2$)

C'est une poudre cristalline, soluble dans environ 400 parties d'eau (Cleve).

§ 48. — ACÉTATE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{O}^3\text{3C}^4\text{H}^3\text{O}^3, 3\text{HO}$ ou $2(\text{La}^2\text{3C}^3\text{H}^3\text{O}^3)\text{3H}^2\text{O}$)

Il cristallise en petites aiguilles blanches, qui perdent à 100-110 degrés un équiv. HO.

§ 49. — PROPIONATE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{O}^3\text{3C}^3\text{H}^5\text{O}^3, 6\text{HO}$ ou $\text{La}^2\text{3C}^3\text{H}^5\text{O}^2, 3\text{H}^2\text{O}$)

Il forme des aiguilles incolores, aisément solubles (Cleve).

§ 50. — OXALATE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{O}^3\text{3C}^2\text{O}^3, 9\text{HO}$ ou $\text{La}^2\text{3C}^2\text{O}^4, 9\text{H}^2\text{O}$)

Par l'addition d'une solution d'acide oxalique aux solutions des sels de lanthane, on obtient un précipité, d'abord blanc et caséux, qui se transforme bientôt en une poudre cristalline, insoluble dans l'eau pure, mais soluble dans les acides. Une partie du sel exige pour se dissoudre environ 232 parties d'eau,

contenant 3,65 pour 100 d'acide chlorhydrique. Il est beaucoup plus soluble dans l'acide azotique que l'oxalate de didyme.

§ 51. — SUCCINATE DE LANTHANE ($2\text{La}^2\text{O}^3\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^6, 10\text{HO}$ ou $\text{La}^2\text{3C}^4\text{H}^4\text{O}^4, 5\text{H}^2\text{O}$)

C'est, d'après M. Czudnowicz, un précipité grenu et cristallin à peine soluble dans l'eau, aisément soluble dans les acides, même dans l'acide succinique et dans le succinate d'ammonium.

52. — TARTRATE DE LANTHANE ($2\text{La}^2\text{O}^3\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^4, 6\text{HO}$ ou $\text{La}^2\text{3C}^4\text{H}^4\text{O}^6, 3\text{H}^2\text{O}$)

Par l'addition d'acide tartrique à la solution de l'acétate, on obtient un précipité volumineux qui devient bientôt cristallin et grenu. Le sel est très soluble dans l'acide tartrique et dans le tartrate d'ammonium. Dans ces solutions, l'ammoniaque ne produit aucun précipité. Le sel perd 4HO à 100-110 degrés (Cleve).

Le sel obtenu par le tartrate d'ammoniaque et le sulfate de lanthane, renferme, d'après M. Czudnowicz, 18HO, qui se dégage à 100 degrés. Le *paratartrate* de lanthane possède la même formule (Czudnowicz).

§ 53. — BENZOATE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{O}^3\text{3C}^4\text{H}^5\text{O}^3, 6\text{HO}$ ou $\text{La3C}^7\text{H}^5\text{O}^2, 3\text{H}^2\text{O}$)

Il a été obtenu par le sulfate de lanthane et le benzoate d'ammonium. C'est un précipité blanc et cristallin (Czudnowicz).

§ 54. — HIPPURATE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{O}^3\text{3C}^4\text{H}^8\text{AzO}^2, 9\text{HO}$
ou $2(\text{La3C}^3\text{H}^8\text{AzO}^3)9\text{H}^2\text{O}$)

La solution du sulfate de lanthane ne donne pas de précipité avec l'acide hippurique libre, mais avec le sel ammoniacal de cet acide une poudre blanche, composée d'aiguilles microscopiques, qui sont insolubles dans la solution d'hippurate ammoniacal (Czudnowicz).

§ 55. — PICRATE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{O}^3\text{3C}^4\text{H}^2(\text{AzO}^4)^3\text{O}, 18\text{HO}$
ou $\text{La3C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^3\text{O}, 9\text{H}^2\text{O}$)

Il ressemble parfaitement au sel correspondant de cérium.

§ 56. — CITRATE DE LANTHANE ($\text{La}^2\text{O}^3\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^{11}, 7\text{HO}$ ou $2(\text{LaC}^6\text{H}^5\text{O}^7), 7\text{H}^2\text{O}$)

Lorsqu'on ajoute une solution de sulfate de lanthane à la solution de citrate de sodium, on obtient un précipité blanc et volumineux qui se redissout d'abord, reparait ensuite définitivement et est cristallin. Ce sel est très soluble dans les acides et dans le citrate de sodium, mais presque insoluble dans l'eau (Czudnowicz).

CARACTÈRES DES SELS DE LANTHANE

Les sels de lanthane sont incolores, en partie solubles et en partie insolubles. La saveur des sels solubles est astringente. La solution des sels de lanthane ne présente aucun spectre d'absorption dans la partie visible.

La *potasse*, la *soude*, l'*ammoniaque*, le *sulfure d'ammonium* et le *cyano-ure de potassium* donnent avec les sels de lanthane des précipités gélatineux, qui sont insolubles dans un excès des réactifs. Le précipité consiste en hydrate ou en sels basiques. Il attire de l'acide carbonique à l'air.

Les *carbonates alcalins* précipitent du carbonate de lanthane insoluble dans un excès de réactif.

Le *carbonate de baryum* précipite les sels de lanthane déjà à froid, mais plus facilement lorsqu'on chauffe la solution.

L'*acide oxalique* donne un précipité blanc, d'abord caséeux, plus tard cristallin, qui se dissout dans les acides plus facilement que les oxalates des métaux voisins.

Les *sulfates de potasse et de soude* produisent les mêmes réactions qu'avec les sels cériques.

L'*hyposulfite de sodium* ne précipite pas les sels de lanthane.

RÉACTION DES COMPOSÉS DU LANTHANE AU CHALUMEAU

Le *borax* et le *sel de phosphore* donnent avec l'oxyde de lanthane des perles incolores, qui après saturation deviennent opaques.

DOSAGE ET SÉPARATION DU LANTHANE

On dose le lanthane comme oxyde ou comme sulfate anhydre. L'oxyde obtenu par la calcination de l'hydrate ou de l'oxalate est inaltérable à la chaleur. Il est indispensable de chauffer au rouge blanc pour la séparation de l'acide carbonique. Le sulfate supporte la température rouge naissant, sans se changer

sensiblement. Si l'on veut précipiter le lanthane comme oxalate, il est nécessaire d'avoir des solutions aussi concentrées et aussi neutres que possible.

Lorsqu'on précipite le lanthane avec de l'ammoniaque, on obtient des sels basiques, contenant du chlore, de l'acide sulfurique, etc., et il est indispensable de redissoudre le précipité dans l'acide azotique et de le précipiter de nouveau. Pendant les lavages des sels basiques, il arrive souvent que l'hydrate se carbonate et met en liberté des sels neutres qui se dissolvent en traversant le filtre. Pour éviter ces accidents, il faut laver avec de l'eau ammoniacale et aussi vite que possible.

La séparation du lanthane des autres métaux s'effectue comme celle du cérium. Le dosage du lanthane en présence de didyme et de cérium peut être effectué par l'appréciation de la quantité de cérium (voy. *Cérium*) et par la comparaison du spectre de la solution avec le spectre d'une solution, contenant une quantité de didyme pur déterminée. On juge de la quantité de lanthane par la différence.

BIBLIOGRAPHIE

Voyez le *Didyme*.

LE DIDYME

ET SES COMPOSÉS

PAR

P. T. CLEVE

Professeur à l'Université d'Upsala (Suède)

Équivalent : Di = 71. Poids atomique : $\text{Di} = 142$.

§ 1. — HISTORIQUE

Le didyme fut découvert par Mosander en 1842. Il est toujours accompagné dans la nature par le cérium, le lanthane, le samarium, souvent aussi par les métaux de l'yttria. Le samarium, dont l'existence fut prouvée en 1878 par Delafontaine, paraît ressembler au didyme dans presque tous ses caractères chimiques, mais en diffère par l'équivalent, par la couleur des sels et par les caractères spectraux. Il est à présumer que tout le didyme qu'on a étudié avant 1883 renfermait des quantités plus ou moins considérables de samarium, ce qui fait que les composés du didyme paraissent à présent inconnus à l'état de pureté.

§ 2. — ÉQUIVALENT

Les déterminations anciennes de l'équivalent par MM. Hermann, Zschiesche et Erk ont donné 71 à 71,5 pour l'équivalent, mais on n'a pas fourni de preuves que la matière employée fut exempte de lanthane. M. Marignac a déterminé en 1849 l'équivalent par l'analyse du sulfate à l'aide du chlorure de baryum. Le nombre 74,4, qu'il obtint, est trop élevé, à cause de l'inexactitude de la méthode. Plus tard il trouva le nombre 71,78. Les déterminations de M. Cleve en 1874 par la synthèse du sulfate à partir de l'oxyde ont donné le

nombre moyen 73,5. Le didyme ne contenait pas de lanthane, mais, comme des recherches nouvelles l'ont prouvé, beaucoup de samarium. M. Brauner a maintenu assez récemment que l'équivalent de didyme est 72,5, mais il n'a pas prouvé que ce nombre est constant. Les dernières recherches de M. Cleve, en 1883, ont prouvé que l'équivalent du didyme, exempt de lanthane et de samarium, est 71,16 comme moyenne de douze expériences. Le poids atomique n'a subi aucun changement, après qu'on eut soumis le didyme employé à une série de précipitations partielles par l'ammoniaque. On peut donc admettre ce nombre comme très voisin de la vérité.

§ 3. — CARACTÈRES SPECTRAUX

M. Thalén a examiné, en 1875, le spectre du didyme regardé à cette époque comme pur. Plus tard, il a réexaminé, en 1883, le spectre du didyme exempt de samarium. Un grand nombre de raies attribuées en 1875 au didyme ont été trouvées plus tard comme appartenant au samarium. Nous donnons dans le tableau suivant les raies du didyme d'après les recherches de M. Thalén en 1883 (1).

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
Jaune.....	5688,0	4
	5675,0	4
	5593,5	4
	5485,0	3
	5371,0	3
	5360,5	3
	5356,5	4
Vert.....	5322,0	4
	5319,0	2
	5292,5	2
	5272,5	3
	5258,5	4
	5254,5	4
	5248,5	2
	5191,5	3
	5190,5	3
	5179,0	4
	5173,0	4
	5129,5	3
	5123,0	4
	5110,5	4
	5102,0	4
	4958,0	4
4954,0	4	
4943,0	4	
4923,5	3	

(1) Cette liste ne contient que les raies les plus fortes. Une liste contenant aussi les raies plus faibles sera publiée dans le *Ofversigt af kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandl.*, 1883.

Couleur	Longueur d'onde.	Intensité.
Bleu.....	4920,0	4
	4901,0	4
	4896,5	3,5
	4890,0	3,5
	4881,0	3,5
	4858,4	4
	4824,0	4
	4811,0	4
Indigo.....	4706,0	4
	4682,5	4
	4633,0	4
	4621,5	4
	4462,5	2,5
	4451,5	2,5
	4446,0	2,5
	4429,0	4
Violet.....	4410,0	4
	4385,5	3,5
	4357,5	4 large.
	4325,0	4
	4303,0	3 large.
	4247,5	4 large.

Le spectre d'absorption des sels de didyme possède un nombre de bandes dans la partie visible et aussi quelques-unes dans les parties ultra-violettes et infra-rouges, étudiées par MM. Soret et Becquerel.

Nous donnerons ici une liste des bandes d'absorption signalées par ces savants et par M. Lecoq de Boisbaudran.

Couleur.	Longueur d'onde.
Infra-rouge.....	860
	796
	743
Rouge.....	730,7
	689,4
	678,6
Orange.....	622,5
	596,2
	588,5
Jaune.....	582,4
	578,8
	574,7
	571,9
Vert.....	531,2
	[522,3]
	521,9

Couleur.	Longueur d'onde.				
Vert.	{	521,1	} β		
		520,5		} γ	
		512,5			} δ
		508,7			
Bleu.	{	482,2	} γ		
		475,8		} δ	
		469,1			} ϵ
		461,8			
Indigo	{	[445,8]	} ζ		
		444,1		} η	
		[442,5]			} θ
Violet.	427,5				
Ultra-violet	{	353,0	} θ		
		347,0		} ι	
		330,5-328,5			} κ

§ 4. — DIDYME MÉTALLIQUE

MM. Hillebrand et Norton ont obtenu le métal à l'état compact par l'action d'un courant électrique sur le chlorure de didyme en fusion. Il ressemble au cérium, mais il est plus dur que ce métal. La couleur est blanche avec une teinte jaunâtre. Densité, 6,544. Il est moins fusible que le cérium et le lanthane. Il s'oxyde aisément dans l'air et brûle lorsqu'on le chauffe. La chaleur spécifique est 0,04563, en concordance avec la loi de Dulong et Petit. L'équivalent du didyme, étudié par MM. Hillebrand et Norton, a été trouvé égal à 72,4, ce qui prouve que le métal contenait une quantité considérable de samarium.

COMPOSÉS DU DIDYME

Comme on l'a dit plus haut, on n'a pu obtenir l'oxyde de didyme à l'état de pureté que tout récemment. Ce qu'on a appelé oxyde de didyme renfermait sans doute de la samarine et peut-être dans bien des cas du lanthane. Ces réserves faites, nous résumerons ce qui a été publié sur les composés du didyme, qui sont presque tous à réexaminer.

§ 5. — OXYDES DE DIDYME

Protoxyde de didyme (Di^2O ou Di^2O^3). — On l'obtient par la calcination de l'hydrate ou de l'oxalate. A une température moins élevée, on obtient le protoxyde, mélangé avec du peroxyde. Pour l'obtenir pur, il faut chauffer au blanc ou dans

un courant d'hydrogène. C'est une poudre grisâtre ou bleuâtre, qui ne s'éteint pas avec l'eau comme l'oxyde de lanthane. Il est très soluble dans les acides et donne des sels d'une couleur rouge bleuâtre très intense. Densité, 6,95. Chaleur spécifique, 0,081 (Nilson et Pettersson).

Hydrate d'oxyde de didyme ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{HO}$ ou $\text{Di}(\text{HO})^3$). — C'est un précipité volumineux, rouge violet, insoluble dans les alcalis.

La chaleur de neutralisation est pour l'acide sulfurique 38,580 cal. et pour l'acide carbonique 35,970 cal. (Thomsen).

Peroxyde de didyme. — Chauffé à l'air ou dans un courant d'oxygène, l'oxyde de didyme prend une couleur brune plus ou moins foncée, qu'il perd par une forte calcination. Le peroxyde formé est peu stable et il se dissout dans les acides, même très étendus, avec dégagement d'oxygène. Les savants qui ont étudié cet oxyde ont trouvé des quantités d'oxygène assez variables. D'après M. Hermann, le peroxyde ne renferme que 0,446 pour 100 d'oxygène en plus que l'oxyde; d'après M. Marignac, 0,32 à 0,88 pour 100, et d'après M. Cleve, 0,98. M. Frerichs a trouvé la quantité considérable 7,13, qui s'accorde à merveille avec la formule Di^2O^3 , si l'on admet pour le protoxyde la formule DiO . M. Brauner a tout récemment étudié le peroxyde. Bien que le didyme, avec lequel il a opéré eût pour équivalent le nombre 73,25 et renfermât en conséquence une quantité considérable de samarium, il a obtenu un peroxyde à 8,5 pour 100 d'oxygène, correspondant à la formule Di^2O^5 . M. Brauner a aussi obtenu l'hydrate $\text{Di}^2\text{O}^5\text{HO}$ par la précipitation d'une solution d'un sel de didyme en présence du peroxyde d'hydrogène. Il décrit l'hydrate comme un précipité verdâtre. — Il est indispensable de répéter ces recherches avec des matières pures, pour pouvoir se former une idée exacte sur la nature du peroxyde.

§ 6. — SULFURE DE DIDYME

M. Marignac l'a obtenu comme une poudre brun verdâtre, en calcinant l'oxyde dans la vapeur de sulfure de carbone. Humecté, ce sulfure dégage de l'hydrogène sulfuré.

Il possède, d'après M. Fr. Smith, la formule Di^2S^2 .

Par la calcination de l'oxyde de didyme avec du carbonate de soude et du soufre, M. Marignac a obtenu un oxysulfure de didyme d'une couleur blanc grisâtre. Il possède la composition $\text{Di}^2\text{O}^2\text{S}$.

§ 7. — CHLORURE DE DIDYME

Chlorure anhydre (Di^2Cl^3 ou DiCl^3). — On l'obtient comme le sel de lanthane. Il forme une masse cristalline, rougeâtre.

Chlorure cristallisé ($\text{Di}^2\text{Cl}^3,12\text{HO}$ ou $\text{DiCl}^3,6\text{H}^2\text{O}$). — Il forme des cris-

taux violets volumineux, qui sont déliquescents à l'air humide et fort solubles. Ces cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

$$m : m = 78^{\circ}, 0' ; m : p = 92^{\circ}, 0' ; e^1 : e^1 = 67^{\circ}, 0' \quad (\text{Marignac}).$$

$$\text{Formes : } m, g^1, p, o^1, e^1.$$

§ 8. — OXYCHLORURE DE DIDYME

En chauffant l'oxyde de didyme à 200 degrés dans un courant de chlore, on obtient, d'après M. Frerichs, une poudre grise, ayant pour composition $\text{Di}^2\text{O}^2\text{Cl}$. Par une ébullition prolongée elle se décompose en chlorure et en hydrate.

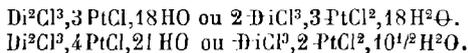
Un oxychlorure ayant la même composition, mais renfermant de l'eau, a été obtenu par M. Marignac, en chauffant le chlorure cristallisé et traitant le résidu par l'eau. Il obtint ainsi une poudre blanche et cristalline.

§ 9. — CHLORURES DOUBLES

Chloromercurate de didyme ($\text{Di}^2\text{Cl}^3, 9 \text{HgCl}, 24 \text{HO}$ ou $2 \text{DiCl}^3, 9 \text{HgCl}^2, 24 \text{H}^2\text{O}$). — Il cristallise en cubes rouges, très solubles (Marignac, Cleve).

Chloroplatinate de didyme ($\text{Di}^2\text{Cl}^3, 2 \text{PtCl}^2, 24 \text{HO}$ ou $\text{DiCl}^3, \text{PtCl}^4, 10^{1/2} \text{H}^2\text{O}$). — Il forme des prismes orangés, qui perdent par dessiccation sur l'acide sulfurique 6 HO (Cleve). Il cristallise, d'après M. Marignac, dans les mêmes formes que les chloroplatinates de cérium et de lanthane, mais il n'est pas, d'après M. Topsøe, isomorphe avec ces sels. M. Fr. Smith donne pour le chloroplatinate la formule $\text{Di}^2\text{Cl}^3, 3 \text{PtCl}^2, 24 \text{HO}$, qui est inexacte.

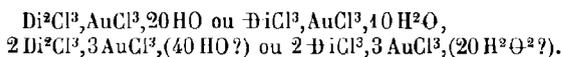
Chloroplatinites de didyme. — M. Nilson a obtenu deux chloroplatinites, savoir :



Le premier de ces sels forme des prismes allongés, l'autre des tables hexagonales et déliquescentes.

Chlorostannate de didyme ($\text{Di}^2\text{Cl}^3, 2 \text{SnCl}^2, 21 \text{HO}$ ou $\text{DiCl}^3, \text{SnCl}^4, 10^{1/2} \text{H}^2\text{O}$). — Il forme des cristaux rouges et volumineux (Cleve).

Chloraurates de didyme. — Il en existe deux :



Le premier de ces sels forme de larges cristaux jaunes, l'autre de grands

cristaux orangés (Cleve). Le dernier sel renferme, d'après M. Fr. Smith, 42HO.

Chlorure de didyme et cyanure de mercure ($\text{Di}^2\text{Cl}^3, 6\text{HgC}^2\text{Az}, 16\text{HO}$ ou $\text{DiCl}^3, 3\text{Hg}(\text{CAz})^2, 8\text{H}^2\text{O}$). — Il forme des aiguilles minces et flexibles (Alén).

§ 10. — BROMURE DE DIDYME ($\text{Di}^2\text{Br}^3, 12\text{HO}$ ou $\text{DiBr}^3, 6\text{H}^2\text{O}$)

En évaporant la solution de l'oxyde dans l'acide bromhydrique, on obtient de grands prismes déliquescents d'un violet foncé (Cleve).

§ 11. — BROMURES DOUBLES

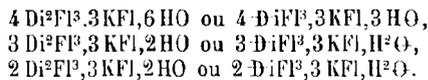
Bromure double de didyme et de zinc ($\text{Di}^2\text{Br}^3, 3\text{ZnBr}, 36\text{HO}$ ou $2\text{DiBr}^3, 3\text{ZnBr}^2, 36\text{H}^2\text{O}$). — Il forme, d'après M. Fr. Smith, des aiguilles radiées, de couleur brun rougeâtre. Il est très déliquescent.

Bromure double de didyme et de nickel ($\text{Di}^2\text{Br}^3, 3\text{NiBr}, 18\text{HO}$ ou $2\text{DiBr}^3, 3\text{NiBr}^2, 18\text{H}^2\text{O}$). — Il forme de petits cristaux déliquescents (Fr. Smith).

Bromaurate de didyme ($\text{Di}^2\text{Br}^3, \text{AuBr}^3, 18\text{HO}$ ou $\text{DiBr}^3, \text{AuBr}^3, 9\text{H}^2\text{O}$). — Il forme des cristaux éclatants d'une couleur brun foncé (Cleve).

§ 12. — FLUORURE DE DIDYME ($\text{Di}^2\text{Fl}^3, \text{HO}$ ou $2\text{DiFl}^3, \text{H}^2\text{O}$)

Il forme un précipité violet et gélatineux qu'on obtient par l'addition d'acide fluorhydrique à la solution d'un sel de didyme. M. F. Smith donne pour ce composé la formule entièrement inexacte $2\text{Di}^2\text{Fl}^3\text{HF}$. On obtient, d'après M. Marignac, le fluorure mélangé avec de la silice lorsqu'on traite l'oxyde de didyme par l'acide fluosilicique, ou lorsqu'on précipite le fluosilicate de zinc avec un sel de didyme. D'après M. Brauner, le fluorure se combine avec le fluorure de potassium et forme les sels doubles peu solubles :



§ 13. — CYANURE DE DIDYME

On ne connaît pas le cyanure de didyme à l'état isolé, mais bien les sels doubles suivants :

Ferrocyanure de didyme et de potassium ($\text{Di}^2\text{C}^2\text{Az}, \text{KC}^2\text{Az}, 2\text{FeC}^2\text{Az}, 8\text{HO}$)

ou $\text{DiK}(\text{GAz})^6\text{Fe}, 4\text{H}^2\text{O}$). — C'est un précipité blanc, que donne le ferrocyanure de potassium avec les sels de didyme (Cleve).

Platinocyanure de didyme ($\text{Di}^23\text{C}^2\text{Az}, 3\text{PtC}^2\text{Az}, 18\text{HO}$ ou $\text{Di}^2(\text{GAz})^{12}\text{Pt}^3, 18\text{H}^2\text{O}$). — On l'obtient, par l'évaporation lente, en cristaux larges, d'un jaune sale, avec un reflet bleuâtre. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique (Topsøe).

$$m : m = 122^\circ, 3'; e^t : e^t = 124^\circ, 30'; m : e^t = 117^\circ, 16'.$$

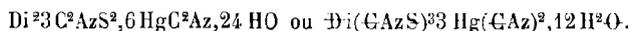
Formes : m, g^1, e^t et quelques autres.

Densité, 2,679.

§ 14. — SULFOCYANATE DE DIDYME ($\text{Di}^23\text{C}^2\text{AzS}^2, 12\text{HO}$ ou $\text{Di}(\text{GAzS})^3, 6\text{H}^2\text{O}$)

Il cristallise, d'une solution sirupeuse, en aiguilles allongées et déliquescentes qui perdent par dessiccation sur l'acide sulfurique 4 equiv. HO.

Le sel se combine au cyanure de mercure et forme un sel double :



Ce sel double cristallise en aiguilles rouges, appartenant au système du prisme rhomboïdal droit.

$$g^1 : m = 109^\circ, 35'; m : b^{1/2} = 126^\circ, 10' \text{ (Topsøe).}$$

Formes : $g^1, m, g^3, p, e^{1/2}, b^{1/2}$.

Densité, 2,697.

OXYSELS DE DIDYME

§ 15. — SULFITE DE DIDYME ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{SO}^2, 3$ et 6HO ou $\text{Di}^23\text{SO}^3, 3$ et $6\text{H}^2\text{O}$)

C'est une poudre blanche, qui, séchée dans le vide, renferme 3HO d'après M. Cleve. D'après M. Marignac, le sel contient 6HO.

§ 16. — SULFATE DE DIDYME

Sel anhydre ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{SO}^3$ ou Di^23SO^4). — On l'obtient par la calcination modérée du sulfate cristallisé. Il forme une poudre rougeâtre de densité 3,735. Chaleur spécifique, 0,4187 (Nilson et Pettersson). D'après M. Marignac, 100 parties d'eau dissolvent à 12 degrés 43,4 parties du sel et à 50 degrés seulement 11 parties.

Sel ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{SO}^3\text{HO}$ ou $\text{Di}^2\text{SO}^4,6\text{HO}$). — Il cristallise par évaporation à une température élevée en aiguilles rouges et brillantes (Marignac).

Sel ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{SO}^3\text{HO}$ ou $\text{Di}^2\text{SO}^4,8\text{H}^2\text{O}$). — Il cristallise à la température ordinaire, surtout en présence d'un excès d'acide sulfurique, et forme des cristaux éclatants d'un rouge foncé. Il perd à 200 degrés toute son eau. Densité, 2,878; chaleur spécifique, 0,1948 (Nilson et Pettersson). La chaleur dégagée par la solution du sulfate dans l'eau est 3,160 cal. (Thomsen). Le sel est isomorphe avec le sulfate d'yttrium; on le regarde aussi comme isomorphe avec le sulfate de cadmium. Il cristallise dans le système du prisme rhomboïdal oblique.

$$p : h^1 = 118^{\circ}8'; p : d^{1/2} = 125^{\circ}10'; p : b^{1/2} = 69^{\circ}57' \quad (\text{Topsée}).$$

Formes : $p, b^{1/2}, d^{1/2}, o^{1/2}, a^{1/2}, a^1$.

Sel ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{SO}^3,9\text{HO}$ ou $\text{Di}^2\text{SO}^4,9\text{H}^2\text{O}$). — Il a été obtenu par l'évaporation de la solution à chaleur modérée en cristaux mamelonnés, appartenant au système hexagonal (Marignac).

§ 17. — SULFATES BASIQUES

D'après Mosander, le sulfate anhydre perd par calcination les $\frac{2}{3}$ de son acide sulfurique et laisse le sel basique $\text{Di}^2\text{O}^3\text{SO}^3$. Un sel correspondant hydraté a été analysé par M. Hermann, qui l'a obtenu en ajoutant de l'ammoniaque à la solution du sulfate. Il lui assigne la formule $\text{Di}^2\text{O}^3\text{SO}^3,8\text{HO}$. M. F. Smith a donné pour ce précipité la formule $2\text{Di}^2\text{O}^3\text{SO}^3,3\text{HO}$, qui est certainement inexacte. M. Cleve trouve la composition $5\text{Di}^2\text{O}^3\text{SO}^3$.

§ 18. — SULFATES DOUBLES

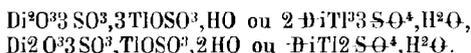
Sulfates doubles de didyme et de potassium. — Le sulfate de didyme se combine avec le sulfate de potassium dans des proportions variables. Les sels doubles, qui renferment pour 1 de $\text{Di}^2\text{O}^3\text{SO}^3$, 1, 3, 4 et $4\frac{1}{2}$ équiv. KOSO^3 , sont des précipités cristallins rougeâtres, peu solubles dans l'eau et insolubles dans la solution saturée de sulfate de potassium.

Sulfate double de didyme et de sodium ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{SO}^3,\text{NaOSO}^3,2\text{HO}$ ou $\text{DiNa}_2\text{SO}^4,\text{H}^2\text{O}$). — On l'obtient comme une poudre blanche avec une teinte violette, lorsqu'on mélange les solutions des sels simples. Il se dissout d'après M. Marignac dans 200 parties d'eau et très peu dans une solution saturée de sulfate de soude. D'après M. Marignac, le composé renferme des quantités d'eau variables.

Sulfate double de didyme et d'ammonium ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{SO}^3,\text{AzH}^4\text{OSO}^3,8\text{HO}$ ou

$\text{DiAzH}^4\text{2SO}^4, 4\text{H}^2\text{O}$). — Il forme de petits cristaux rouges, solubles dans 18 parties d'eau. Le sel perd 6HO à 100 degrés et la totalité de son eau de cristallisation à 120 degrés (Marignac, Cleve).

Sulfate double de didyme et de thallium. — M. Zschiesche a obtenu deux sels doubles de la composition :



Sulfate double de didyme et de méthyle ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{3SO}^3, 3\text{C}^4\text{H}^5\text{OSO}^3, 18\text{HO}$ ou $\text{Di}(\text{C}^4\text{H}^5)^3\text{3SO}^4, 9\text{H}^2\text{O}$). — Il forme des aiguilles rouges et allongées (Alén).

Sulfate double de didyme et d'éthyle ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{3SO}^3, 3\text{C}^4\text{H}^5\text{OSO}^3, 18\text{HO}$ ou $\text{Di}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{3SO}^4, 9\text{H}^2\text{O}$). — Il forme des cristaux volumineux (Alén), qui sont parfaitement isomorphes avec les sels correspondants du cérium et du lanthane (Topsøe).

§ 19. — HYPOSULFATE DE DIDYME ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{3S}^2\text{O}^5, 24\text{HO}$ ou $\text{Di}^2\text{3S}^2\text{O}^6, 24\text{H}^2\text{O}$)

Il forme, comme les sels correspondants de cérium et de lanthane, des cristaux volumineux du système hexagonal.

$$\begin{aligned} b^4 : b^1 &= 112^{\circ}, 31' \text{ (Topsøe).} \\ \text{Formes : } & e^2, d^1, p, a^1. \end{aligned}$$

§ 20. — PERCHLORATE DE DIDYME ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{3ClO}^7, 18\text{HO}$)

Il forme des cristaux rouges et déliquescents (Cleve). M. Fr. Smith prétend avoir obtenu l'hypochlorite de didyme par l'action du chlore sur l'hydrate de didyme et par l'évaporation de la solution. Cette assertion est évidemment inexacte.

§ 21. — BROMATE DE DIDYME ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{3BrO}^5, 18\text{HO}$ ou $\text{Di}^2\text{3BrO}^3, 9\text{H}^2\text{O}$)

C'est, d'après M. Marignac, un sel d'une couleur rose, inaltérable à l'air. Il fond au-dessous de 100 degrés et perd 15HO. Il est isomorphe avec le sel de lanthane.

Les cristaux appartiennent au système hexagonal.

$$\begin{aligned} b^4 : b^1 &= 148^{\circ}, 4'; b^1 : m = 123^{\circ}, 30' \text{ (Marignac).} \\ \text{Formes : } & m, b^1. \end{aligned}$$

§ 22. — IODATE DE DIDYME ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{IO}^5, 4\text{HO}$ ou $\text{Di}^3\text{IO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$)

On l'obtient comme une poudre amorphe et presque blanche, par l'addition de l'acide iodique à la solution d'un sel de didyme (Cleve).

§ 23. — PERIODATE DE DIDYME ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{IO}^7, 8\text{HO}$ ou $\text{Di}^3\text{IO}^5, 4\text{H}^2\text{O}$)

Lorsqu'on ajoute de l'acide periodique à la solution d'un sel de didyme, il ne se forme pas un précipité, mais par l'addition d'un peu d'ammoniaque on obtient un précipité floconneux, qui, chauffé légèrement, devient cristallin et constitue le sel tribasique.

§ 24. — SÉLÉNITES DE DIDYME

1. *Sélénite anhydre* ($3\text{Di}^2\text{O}^3\text{SeO}^2, 28\text{HO}$ ou $3\text{Di}^2\text{O}^3, 8\text{SeO}^2, 28\text{H}^2\text{O}$). — On l'obtient par le sélénite de sodium et le sulfate de didyme. Il forme un précipité faiblement rougeâtre et amorphe (Nilson).

2. *Sélénite hydraté* ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{SeO}^2, 5\text{HO}$ ou $\text{Di}^2\text{O}^3, 4\text{SeO}^2, 5\text{H}^2\text{O}$). — Lorsqu'on ajoute de l'alcool à une solution d'azotate de didyme, mélangée avec de l'acide sélénieux, on obtient une poudre cristalline, couleur de lilas, ayant cette composition (Cleve). D'après M. Fr. Smith, il se forme dans ces circonstances le sel neutre, ce qui est inexact. M. Nilson a obtenu le sel avec 9HO par l'action de l'acide sélénieux sur le sel précédent.

3. *Sélénite hydraté* ($2\text{Di}^2\text{O}^3\text{SeO}^2, 18\text{HO}$ ou $2\text{Di}^2\text{O}^3, 9\text{SeO}^2, 18\text{H}^2\text{O}$). — Il se forme, d'après M. Nilson, lorsqu'on évapore le sel basique avec un excès d'acide sélénieux. En traitant le résidu par l'eau, le sel reste comme une poudre cristalline, couleur de lilas.

§ 25. — SÉLÉNIATES DE DIDYME

a. $\text{Di}^2\text{O}^3\text{SeO}^3, 5\text{HO}$ ou $\text{Di}^2\text{O}^3\text{SeO}^4, 5\text{H}^2\text{O}$. — Par l'évaporation au bain-marie d'une solution d'oxyde de didyme dans l'acide sélénique, on obtient des prismes rouges, éclatants et radiés (Cleve). Ce sel renferme, d'après M. Fr. Smith, 6HO.

b. $\text{Di}^2\text{O}^3\text{SeO}^3, 8\text{HO}$ ou $\text{Di}^2\text{O}^3\text{SeO}^4, 8\text{H}^2\text{O}$. — Il cristallise à environ 60 degrés en cristaux rouges, isomorphes avec les sulfates de didyme et d'yttria et avec le séléniate d'yttria. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

$p : h^1 = 119^{\circ}, 6'$; $h^1 : o^1 = 142^{\circ}, 34'$; $h^1 : b^{1/2} = 94^{\circ}, 9'$ (Topsøe).
Formes : $h^1, p, o^1, d^{1/2}, b^{1/2}$.

Clivage suivant p, o^1 et suivant h^1 .

Densité, 3,223-3,255.

c. $\text{Di}^2\text{O}^3\text{SeO}^3, 10\text{HO}$ ou $\text{Di}^2\text{SeO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient en aiguilles minces et radiées lorsqu'on évapore la solution à la température ordinaire (Cleve).

§ 26. — SÉLÉNIATES DOUBLES

Séléniate de didyme et de potassium ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{SeO}^3, \text{KSeO}^3, 9\text{HO}$ ou $\text{DiK}_2\text{SeO}^4, 4^{1/2}\text{H}^2\text{O}$). — Il forme de petits cristaux bien nets, de couleur rouge, qu'on obtient par l'évaporation spontanée des solutions mélangées des sels simples. Ce sel double est inaltérable à l'air et aisément soluble dans l'eau. Chauffé à 100 degrés, il perd 6 HO (Cleve).

Séléniate de didyme et de sodium ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{SeO}^3, \text{NaOSeO}^3, 4\text{HO}$ ou $\text{DiNa}_2\text{SeO}^4, 2\text{H}^2\text{O}$). — On l'obtient comme une poudre amorphe et presque blanche, lorsqu'on évapore à la température ordinaire les solutions mélangées des sels simples (Cleve).

Séléniate de didyme et d'ammonium ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{SeO}^3, \text{AzH}^4\text{OSeO}^3, 6\text{HO}$ ou $\text{DiAzH}_4^2\text{SeO}^4, 3\text{H}^2\text{O}$). — Il forme de petites aiguilles aplaties, d'une couleur rouge foncé, aisément solubles dans l'eau (Cleve).

§ 27. — AZOTATES DE DIDYME

Sel neutre ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{AzO}^5, 12\text{HO}$ ou $\text{Di}_3\text{AzO}^3, 6\text{H}^2\text{O}$). — Il forme des cristaux rouge violet aisément solubles dans l'eau. Le sel est déliquescent et perd par dessiccation sur l'acide sulfurique 3HO. Il est soluble dans l'alcool et la solution ne se trouble pas par l'addition d'éther. L'azotate de didyme n'est pas isomorphe avec celui de lanthane. Il cristallise dans le système du prisme rhomboïdal doublement oblique.

$g^1 : t = 111^{\circ}, 30'$; $t : m = 137^{\circ}, 0'$; $g^1 : f^{1/2} = 112^{\circ}, 24'$; $m : f^{1/2} = 100^{\circ}, 30'$;
 $g^1 : c^{1/2} = 125^{\circ}, 10'$ (Marignac).

$p : g^1 = 97^{\circ}, 30'$; $p : h^1 = 110^{\circ}, 43'$; $h^1 : g^1 = 92^{\circ}, 47'$; $g^1 : t = 111^{\circ}, 25'$;
 $t : m = 137^{\circ}, 10'$ (Topsøe).

Formes : $g^1, t, g^2, h^1, m, p, i^1, c^1$.

Clivage très facile suivant g^1 .

Sel basique ($4 \text{Di}^2\text{O}^3\text{NO}^5, 15 \text{HO}$ ou $4 \text{Di}^2\text{O}^3, 3 \text{Az}^2\text{O}^5, 15 \text{H}^2\text{O}$). — On l'obtient par la fusion du sel neutre, qui dégage d'abord des vapeurs d'eau et de l'acide azotique et plus tard des vapeurs rouges. On obtient vers la fin une masse pâteuse qui, traitée par l'eau, laisse une poudre blanc rougeâtre et cristalline (Marignac).

§ 28. — AZOTATES DOUBLES

Azotate de didyme et d'ammonium ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{AzO}^5, 2 \text{AzH}^4\text{OAzO}^5, 8 \text{HO}$ ou $\text{Di}(\text{AzH}^4)^2\text{AzO}^3, 4 \text{H}^2\text{O}$). — Il forme des prismes rouges et déliquescents, isomorphes avec le sel de lanthane. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

$$m : m = 82^{\circ}, 0'; m : p = 105^{\circ}, 0'; p : d^{1/2} = 82^{\circ}, 20' \quad (\text{Marignac}).$$

Formes : $m, p, d^{1/2}, b^{1/2}, a'$.

Azotate de didyme et de zinc ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{AzO}^5, 3 \text{ZnOAzO}^5, 69 \text{HO}$ ou $\text{Di}^2\text{Zn}^3, 12 \text{AzO}^3, 69 \text{H}^2\text{O}$). — Il forme des cristaux fort déliquescents (Fr. Smith).

Azotate de didyme et de nickel ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{AzO}^5, 3 \text{NiOAzO}^5, 36 \text{HO}$ ou $\text{Di}^2\text{Ni}^3, 12 \text{AzO}^3, 36 \text{H}^2\text{O}$). — Le sel double forme des tables volumineuses d'une couleur verte, qui sont déliquescentes (Fr. Smith).

Azotate de didyme et de cobalt ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{AzO}^5, 3 \text{CoOAzO}^5, 48 \text{HO}$ ou $\text{Di}^2\text{Co}^3, 12 \text{AzO}^3, 48 \text{H}^2\text{O}$). — D'après M. Fr. Smith, ce sel double forme des cristaux très déliquescents, d'une couleur rouge foncé.

§ 29. — PLATINOAZOTITE DE DIDYME ($\text{Di}^2\text{O}^3(2 \text{AzO}^4, \text{Pt}), 18 \text{HO}$ ou $\text{Di}^2\text{O}^3(\text{Az}^4\text{O}^8\text{Pt})18 \text{H}^2\text{O}$).

Il cristallise en hexaèdres jaunâtres (Nilson).

§ 30. — PLATINOIODOAZOTITE DE DIDYME ($\text{Di}^2\text{O}^3(\text{AzO}^4\text{IPt})24 \text{HO}$ ou $\text{Di}^2\text{O}^3(\text{Az}^2\text{O}^4\text{I Pt})24 \text{H}^2\text{O}$).

Il forme une masse déliquescente, jaune verdâtre (Nilson).

§ 31. — PHOSPHITE DE DIDYME ($2 \text{Di}^2\text{O}^3, 3 \text{PHO}^4$ ou $\text{Di}^2\text{O}^3\text{PHO}^3$)

C'est un précipité rouge (Fr. Smith).

§ 32. — ORTHOPHOSPHATE DE DIDYME

Par l'action du sel de phosphore en fusion sur l'oxyde de didyme, M. Wallroth a obtenu l'orthophosphate anhydre $\text{Di}^2\text{O}^2, \text{PO}^5$ ou DiP^4O^4 en aiguilles microscopiques, insolubles dans les acides étendus. Ce sel a été obtenu avec du didyme pur (équiv. Di, 71). L'acide orthophosphorique libre donne avec l'azotate de didyme un précipité amorphe $\text{Di}^2\text{O}^3\text{PO}^5, 2\text{HO}$ ou $\text{DiP}^4\text{O}^4\text{H}^2\text{O}$ (Marignac, Cleve). D'après M. Fr. Smith, l'orthophosphate disodique donne avec les sels de didyme le sel acide $2\text{Di}^2\text{O}^3, 3\text{HO}, 3\text{PO}^5$, ce qui ne peut pas être exact.

§ 33. — PYROPHOSPHATE DE DIDYME

Le pyrophosphate de sodium donne avec l'acétate de didyme le pyrophosphate neutre comme un précipité amorphe et rouge, ayant pour composition $2\text{Di}^2\text{O}^3, 3\text{PO}^5, 6\text{HO}$ ou $\text{Di}^4\text{P}^2\text{O}^7, 6\text{H}^2\text{O}$ (Cleve). M. Fr. Smith prétend avoir obtenu un sel acide $\text{Di}^2\text{O}^3, 3\text{HO}, 3\text{PO}^5$, ce qui est inexact d'après M. Cleve.

M. Smith décrit aussi un métaphosphate de didyme, $\text{Di}^2\text{O}^3\text{PO}^5$, qui constitue une poudre rouge. Il ne dit pas de quelle modification de l'acide métaphosphorique ce sel dérive.

§ 34. — ARSÉNITE DE DIDYME

Par l'ébullition de l'acide arsénieux avec de l'hydrate de didyme, M. Fr. Smith a obtenu un produit, auquel il assigne la formule improbable $2\text{Di}^2\text{O}^3, 3\text{HO}, 3\text{AsO}^3$ ou $\text{Di}^2\text{AsO}^3\text{H}$.

§ 35. — ARSÉNIATE DE DIDYME

D'après M. Marignac, l'acide arsénique donne avec les sels de didyme un précipité amorphe, renfermant 53,56 pour 100 de Di^2O^3 et 4,02 pour 100 d'eau, correspondant sensiblement à la formule $5\text{Di}^2\text{O}^3, 6\text{AsO}^3, 3\text{HO}$. L'arséniate disodique donne, d'après M. Fr. Smith, le sel plus acide $2\text{Di}^2\text{O}^3, 3\text{HO}, 3\text{AsO}^5$, mais cette formule ne paraît pas exacte.

§ 36. — BORATE DE DIDYME

Le précipité amorphe, que donne le borax avec les sels de didyme, renferme, d'après M. Fr. Smith, $\text{Di}^2\text{O}^3, 6\text{BO}^3$. M. Cleve a trouvé que cette formule est

inexacte, ce qui était à prévoir, et que la composition du précipité anhydre s'approche de la formule $\text{Di}^2\text{O}^3\text{2BO}^3$.

§ 37. — CARBONATE DE DIDYME

Le précipité rougeâtre qui se forme par l'addition des carbonates alcalins aux sels de didyme, possède, d'après M. Marignac, la formule $\text{Di}^2\text{O}^3\text{3CO}^2, \text{HO}$ ou $\text{Di}^2\text{3CO}^3, \text{H}^2\text{O}$.

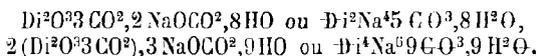
Par l'action de l'acide carbonique sur l'hydrate de didyme, M. Cleve a obtenu un carbonate cristallin de la même composition.

§ 38. — CARBONATES DOUBLES

Carbonate de didyme et de potassium ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{3CO}^2, \text{KOCO}^2, 4\text{HO}$ ou $\text{DiK2CO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$). — Par l'addition d'un sel de didyme à la solution bouillante de bicarbonate potassique on obtient un précipité volumineux et amorphe, qui après quelque temps se change en aiguilles brillantes, couleur de lilas (Cleve).

Carbonate de didyme et d'ammonium ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{3CO}^2, \text{AzH}^4\text{OCO}^2, 3\text{HO}$ ou $\text{DiAzH}^4\text{2CO}^3, 1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$). — Lorsqu'on ajoute la solution d'un sel de didyme à un excès de carbonate d'ammonium, on obtient un précipité volumineux, qui se change après quelque temps en une poudre cristalline.

Carbonate de didyme et de sodium. — Il en existe deux :



Le premier de ces sels a été préparé par l'action d'un très grand excès de carbonate de soude sur le carbonate de didyme, obtenu par l'addition d'un sel de didyme à la solution de carbonate de soude. Après la digestion à chaleur modérée pendant quelques jours, le carbonate amorphe s'est transformé en aiguilles allongées et flexibles du sel double. Le deuxième de ces sels s'est formé par l'action à la température ordinaire d'un excès de carbonate de sodium sur le carbonate de didyme. Il forme une poudre lourde et cristalline, composée d'aiguilles microscopiques (Cleve).

§ 39. — CHROMATE DE DIDYME ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{3CrO}^4, 7\text{HO}$ ou $\text{Di}^2\text{3CrO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$)

Par l'addition du chromate neutre de potassium à un excès d'azotate de didyme, on obtient de petites aiguilles d'une couleur jaune sale (Cleve).

§ 40. — CHROMATE DE DIDYME ET DE POTASSIUM ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{CrO}^3, \text{KOCrO}^3$
ou $\text{DiK}2\text{CrO}^4$)

On l'obtient avec l'azotate de didyme et un excès du chromate neutre de potassium. Il forme un précipité amorphe et jaune. L'eau le décompose; on obtient après un lavage prolongé le sel basique $3\text{Di}^2\text{O}^3, \text{CrO}^3, 18\text{HO}$ (Cleve).

§ 41. — MOLYBDATE DE DIDYME

Le précipité rouge que donne le molybdate d'ammonium dans les sels de didyme, possède, d'après M. Fr. Smith, la formule $\text{Di}^2\text{O}^3, 6\text{MO}^3, 3\text{HO}$.

§ 42. — TUNGSTATE DE DIDYME

M. Fr. Smith a obtenu, au moyen du « tungstate disodique » et du sulfate de didyme, un précipité auquel il assigne la formule $\text{Di}^2\text{O}^3\text{TUO}^3$ ou $\text{Di}^2\text{O}^3\text{TUO}^4$. Par la calcination de ce précipité avec du chlorure de sodium, M. Cossa a obtenu des cristaux jaune rougeâtre, probablement tétragonaux et isomorphes avec la schéelite.

$$b^{1/2} : b^{1/2} = 49^{\circ}, 40'$$
 (Sella).

Densité, 6,69; dureté, 5; chaleur spécifique, 0,0831.

§ 43. — MANGANATE ET PERMANGANATE DE DIDYME

D'après M. Fr. Smith, on obtient le manganate par la fusion de l'azotate de didyme avec du peroxyde de manganèse. Malgré les analyses que M. Smith a publiées, on a toute raison de se méfier de la formule donnée : $\text{Di}^2\text{O}^3\text{MnO}^3$. On peut dire la même chose sur le permanganate de didyme, que M. Smith prétend avoir obtenu des solutions mélangées du permanganate de potassium et du sulfate de didyme. Le produit, analysé par M. Smith, n'est sans doute autre chose qu'un mélange des hydrates de l'oxyde de didyme et du peroxyde de manganèse.

§ 44. — OXALATE DE DIDYME ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{C}^2\text{O}^3, 10$ ou 12HO
ou $\text{Di}^2\text{O}^3\text{C}^2\text{O}^4, 10$ ou $12\text{H}^2\text{O}$)

L'acide oxalique produit avec les solutions des sels de didyme un précipité volumineux et caséux, qui se transforme bientôt en une poudre lourde et

crystalline, couleur de lilas. Le sel est moins soluble dans l'acide azotique que l'oxalate de lanthane.

§ 45. — OXALATE DE DIDYME ET DE POTASSIUM ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{C}^2\text{O}^3, \text{KOC}^2\text{O}^3, 4(?)\text{HO}$
ou $\text{DiK}2\text{C}^2\text{O}^4, 2(?)\text{H}^2\text{O}$)

Une solution concentrée et bouillante d'oxalate neutre de potassium dissout l'oxalate de didyme; on obtient par le refroidissement des croûtes cristallines. Lorsqu'on étend la solution avec de l'eau, il se forme un précipité floconneux, qui se change bientôt en une poudre rougeâtre, lourde et cristalline, ayant la formule indiquée (Cleve).

§ 46. — FORMIATE DE DIDYME ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{C}^2\text{HO}^3$ ou $\text{Di}3\text{CHO}^3$)

Par la dissolution de l'oxyde dans l'acide formique étendu et par l'évaporation de la solution on obtient une poudre, composée d'aiguilles microscopiques. Le même sel se précipite par l'addition du formiate d'ammonium à un sel de didyme en solution concentrée. Il est peu soluble et exige, d'après les déterminations de M. Cleve, 220 parties d'eau pour se dissoudre. D'après M. Maignac, le sel donne aisément des solutions sursaturées; la détermination exacte de la solubilité est en conséquence difficile. Il a trouvé une solubilité de 1/160 à 1/128.

§ 47. — ACÉTATE DE DIDYME ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3, 8\text{HO}$ ou $\text{Di}3\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2, 4\text{H}^2\text{O}$)

L'acétate de didyme forme des cristaux brillants d'une fort belle couleur rouge. Il est assez soluble. Densité, 1,892. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal doublement oblique (Topsøe).

$$p : g^1 = 118^{\circ}, 52'; p : h^1 = 115^{\circ}, 0'; h^1 : g^1 = 106^{\circ}, 53'; p : e^1 = 122^{\circ}, 28;$$

$$p : c^{1/2} = 112^{\circ}, 12'.$$

Formes : $h^1, g^1, t, p, c^{1/2}, o^1, e^1.$

Clivage très facile suivant $h^1, g^1, c^{1/2}$.

§ 48. — PROPIONATE DE DIDYME ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^3, 6\text{HO}$ ou $\text{Di}^2\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^2, 3\text{H}^2\text{O}$)

Il forme des cristaux rouges, bien nets et inaltérables à l'air (Cleve).

§ 49. — TARTRATE DE DIDYME ($2\text{Di}^2\text{O}^3\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}, 12\text{HO}$ ou $\text{Di}^2\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6, 6\text{H}^2\text{O}$)

L'acide tartrique donne avec l'acétate de didyme un précipité grenu de la composition indiquée. Il se dissout aisément dans le tartrate d'ammonium;

cette solution n'est pas précipitée par les alcalis. Par l'évaporation on obtient une masse gommeuse transparente (Clvee).

§ 50. — PICRATE DE DIDYME ($\text{Di}^2\text{O}^3\text{C}^1\text{H}^2(\text{AzO}^4)^3\text{O}, 18 \text{HO}$
ou $\text{Di}^3\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^3\text{O}, 9\text{H}^2\text{O}$)

Il forme de grands prismes striés de couleur jaune (Cleve).

CARACTÈRES DES SELS DE DIDYME

Les sels de didyme sont caractérisés par leur belle couleur rouge violacé ou lilas et par leur spectre d'absorption très intense et très caractéristique.

La saveur des sels solubles est sucrée et en même temps astringente.

Avec les réactifs, les sels de didyme se comportent en général de la même manière que les sels de lanthane. L'oxalate de didyme est moins soluble dans l'acide azotique chaud que l'oxalate de lanthane. Le sulfate de lanthane se sépare lorsqu'on chauffe la solution à 30 degrés, ce qui fournit une méthode dont déjà Mosander s'est servi pour la séparation du didyme et du lanthane. L'hydrate de lanthane est une base beaucoup plus forte que l'hydrate de didyme et on peut précipiter par l'addition d'ammoniaque le didyme avant le lanthane.

Toutes ces méthodes de séparation sont incomplètes et seulement partielles. Pour l'appréciation de la quantité de didyme dans un mélange, on peut comparer l'intensité du spectre d'absorption avec l'intensité du spectre d'une solution, contenant un poids donné de didyme pur.

Au chalumeau, l'oxyde de didyme donne avec le borax et le sel de phosphore des perles d'une couleur d'améthyste.

BIBLIOGRAPHIE

Comprenant le CERIUM, le LANTHANE et le DIDYME

ALEN. — Sels doubles du cyanure de mercure et des chlorures des métaux à terres. *Öfversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1876, n^o 8, 9. *Bull. Soc. chim.* [2], XXVII, 365.

— Sels des acides méthyle-, éthyle- et amyle-sulfuriques. *Öfversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1880, n^o 8, 17, 39, 50.

BECQUEREL. — Mémoire sur l'étude de la radiation infra-rouge au moyen des phénomènes de phosphorescence. *Ann. de ch. et de phys.* [5], XXX, 5, (1883).

- BERGMAN. — Notes minéralogiques. *Kongl. Sv. Vet. Akad. Handlingar*, V, 121 (1784).
- BERINGER. — Contributions à la connaissance du cérium. *Ann. der Chem.*, XLII, 134 (1842).
- BERLIEN. — Sur la séparation des oxydes de la cécrite. (Thèses). *Göttingen*, 1864.
- BERTHEMOT. — Mémoire pour servir à l'histoire des bromures. *Ann. de chim. et de phys.*, XLIV, 393 (1830).
- BERZELIUS et GAHN. — Recherches sur quelques fossiles. *Afhandlingar i fysik, kemi och mineralogi*, IV, 148 (1815) et V, 56 (1818).
- BERZELIUS. — Sur les sulfosels. *Kongl. Sv. Vet. Akad. Handlingar*, 1825 et 1826.
— *Traité de chimie*. Édition allemande, V.
- BONAPARTE. — Sur un moyen de séparer le deutoxyde de cérium. *Comptes rendus*, XVI, 1008 (1843).
- BRAUNER. Contribution à la chimie des métaux de la cécrite. *Monatshefte für Chem.*, III, 1 et 486 (1882). *Journal of the chemical Society*, 1882, 68 et 1883, 278.
- BUNSEN. — Sur la parisite. *Ann. der Chemie*, LIII, 147 (1845).
— Séparation volumétrique des oxydes de cérium et de lanthane. *Ann. der Chemie*, LXXXVI, 285 (1853).
— Préparations de composés purs du cérium. *Ann. der Chem.*, CV, 40 (1858).
— Sur les phénomènes du spectre d'absorption de didyme. *Ann. de Poggend.*, CXXVIII, 109 (1866).
— Recherches spectrales. *Ann. de Poggend.*, CLV, 366 (1875).
- BUHRIG. — La préparation, le poids atomique et la détermination analytique du cérium. *Journ. für prakt. Chem.* CXX, 209 (1875).
- CARIUS. — Notice crystallographique. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXV, 352 (1858).
- CHOUBINE. — Sur le poids atomique du lanthane. *Journ. für prakt. Chem.*, XXVI, 443 (1842).
- CLEVE. — Contributions à la chimie des métaux à terres : II. Lanthane; III. Didyme. *Bihang für Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, II, n^{os} 7 et 8 (1874). *Bull. Soc. chim.* [2], XXI, 196 et 246.
— Sur quelques combinaisons de lanthane et de didyme. *Öfversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1878, n^o 5, 9. *Bull. Soc. chim.* [2], XXIX, 492.
— Sur les chlorostannates des terres rares. *Öfvers. af Kongl. Sv. Vetensk. Förhandlingar*, 1879, n^o 2, 49. *Bull. Soc. chim.*, XXXI, 195.
— Note préliminaire sur le didyme. *Comptes rendus*, XCV, 1528.
— Quelques remarques sur le didyme. *Comptes rendus*, XCV, 33.
— Sur le poids atomique du lanthane. *Öfversigt af kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1883, n^o 2, 15. *Bull. Soc. chim.* [2], XXXIX, 151.
— Sur le poids atomique du didyme. *Öfversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1883, n^o 2, 23. *Bull. Soc. chim.* [2], XXXIX, 289.
- COSSA. — Sur la distribution du cérium, du lanthane et du didyme. *Real. Accadem. dei Lincei*, CCLXXVI, 1879.
— Sur le tungstate de didyme. *Zeitschr für Krystallogr.*, V, 602 (1881).
- CRONSTEDT. — Expériences sur trois espèces de minéraux de fer. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, XII, 227, (1751).
- CZUBNOWICZ. — Contribution à la connaissance des composés cériques. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXX, 16 (1860) et LXXXII, 277 (1861).
- DAMOUR ET DEVILLE. — Nouvelle analyse de la parisite. *Comptes rendus*, LIX, 270 (1864).
- DERRAY. — Note sur la préparation de l'oxyde de cérium. *Comptes rendus*, XCVI, 828 (1883).
- DELAFONTAINE. — Matériaux pour servir à l'histoire des métaux de la cécrite et de la gadolinite. *Arch. des sc. phys. et nat.*, XXI, 97 (1864) et XXII, 38 (1865).
- DEMARÇAY. — Sur la séparation de quelques oxydes à l'aide des sels insolubles. *Ann. der Chem.*, XI, 241 (1834).
- DESCLOIZEAUX. — Sur l'emploi des propriétés optiques pour la détermination des espèces cristallisées. *Ann. des mines* [5], XIV, 347 (1858).
- ERDMANN. — Pour l'analyse spectrale. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXV, 394 (1862).
- ERK. — Sur les métaux de la cécrite. *Zeitschr. für Chemie* [2], VII, 100 (1871).
- FREERICHS. — A la connaissance du lanthane et du didyme. *Deutsch. Gesellsch.*, VII, 798 (1874).
- FREERICHS ET FR. SMITH. — Sur le lanthane et le didyme. *Ann. der Chem.*, CXCI, 331 (1878).
- GIBBS. — Séparation du cérium, du didyme et du lanthane. *Sillim. Americ. Journal.* [2], XXXVII, 352 (1864).
- GLADSTONE. — Spectre du didyme. *Journ. für prakt. Chemie*, LXXIII, 380 (1858).
- GMELIN-KRAUT. — *Handbuch der Chemie* (1878).

- GÖBEL. — L'action de l'acide formique sur quelques oxydes et peroxydes. *Schweigg. Journ.*, LXVII, 78 (1833).
- HARTLEY. — Contributions à la chimie des composés du cérium. *Journal of the chemical Society*, 1882, 202.
- HEEREN. — Recherches sur l'acide hypostulfurique. *Ann. de Poggend.*, VII, 180 (1826).
- HERMANN. — Recherches sur le cérium. *Journ. für prakt. Chem.*, XXX, 184 (1843).
- Recherches sur le didyme, le lanthane, la célite et lanthano-célite. *Journ. für prakt. Chem.* LXXXII, 385 (1861).
- Recherches sur le cérium. *Journ. für prakt. Chem.*, XCII, 113 (1864).
- HILLEBRAND ET NORTON. — Préparation du cérium, du lanthane et du didyme par l'électrolyse. *Ann. de Poggend.*, CLV, 633 (1875).
- Sur le cérium, le lanthane et le didyme métalliques. *Ann. de Poggend.*, CLVI, 466 (1875).
- HISINGER. — Analyse de la célite. *Afhandlingar i fysik, kemi och mineralogi*, III, 283 (1810).
- Détermination de l'oxygène dans les oxydes de cérium. *Afhandlingar i fysik, kemi och mineralogi*, IV, 378 (1815).
- Analyse de quelques minéraux. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, 1838, 187.
- HISINGER ET BERZELIUS. — Cérium, un nouveau métal. *Gehlen allgem. Journ. der Chem.*, II, 397 (1804).
- HOLZMANN. — Sur quelques sels du cérium et du lanthane. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXV, 321 (1858).
- A la connaissance des composés du cérium. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXIV, 76 (1861).
- A la connaissance des métaux de cérium. *Zeitschr. für Chem.*, V, 668 (1862).
- HORNER. — Sur la présence du didyme dans un échantillon de pyromorphite. *Bull. Soc. chim.* [2], XIX, 23 (1873).
- Présence du didyme dans la schéelite. *Bull. Soc. chim.* [2], XXI, 275, (1874).
- JOLIN. — Cérium et ses composés. *Bihang till Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, II, n° 14 (1874). *Bull. Soc. chim.* [2], XXI, 533.
- KJERULF. — Sur la composition de la célite. *Ann. der Chem.*, LXXXVII, 12 (1853).
- KLAPROTH. — Recherche chimique de l'ochroïte. *Gehlen Neues allgem. Journ. der Chem.*, II, 303 (1804).
- *Beitrag zur Kenntniss der Mineralkörper*, IV, 140 (1807).
- LANGE. — Sur quelques nouveaux composés du cérium. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXII, 129 (1861).
- LAUGIER. — Sur la purification et la réduction des oxydes de titane et de cérium. *Ann. de chim. et de phys.*, LXXXIX, 306 (1814).
- LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Spectres lumineux (Paris, 1874), 90.
- MARIGNAC. — Sur les poids atomiques du cérium, du lanthane et du didyme. *Arch. des sc. phys. et nat.*, VIII, 265 (1848). *Ann. de ch. et de phys.* [3], XXVII, 209. *Ann. der Chem.*, LXVIII, 212 et 258.
- Recherches sur le didyme et sur ses principales combinaisons. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXVIII, 148 (1853).
- Recherches sur les formes cristallines et la composition chimique de divers sels. *Ann. des mines* [5], XV, 221 (1859).
- Sur quelques sels de cérium, de lanthane et de didyme. *Arch. des sc. phys. et nat.*, XLVI, 193 (1873).
- MARX. — Sur la forme du sulfate céreux. *Schweigg. Journ. für Chem. und Phys.*, LII, 481 (1828).
- MAYER. — Sur l'oxalate de cérium. *Chemical News*, II, XXVII (1860).
- MENDELEJEV. — Sur la périodicité des éléments chimiques. *Ann. der Chem.*, VIII, suppl., 189 (1872).
- Le lanthane un nouveau métal. *Ann. de Poggend.*, XLVI, 648 (1839).
- MOSANDER. — Sur le cérium. *Kongl. Sv. Vet. Akad. Handlingar*, 1826, 299.
- Notices sur le nouveau métal. *Ann. de Poggend.*, XLVI, 207 (1839).
- Sur le cérium et le lanthane. *Förhandlingar vid skandinaviska naturforskarmöteti*, Stockholm, 1842, 387. *Ann. de Poggend.*, LVI, 503. *Journ. für prakt. Chem.*, XXX, 276.
- NILSON. — Recherches sur les sélénites. *Acta Reg. Soc. Scientiar. Upsaliensis* [3], IX, 2, 1875.
- Recherches sur les chlorosels et azotites doubles de platine. *Acta Reg. Soc. Scientiar. Upsaliensis*, 1877, n° 15.
- Sur les platiniodo-azotites. *Acta Reg. Soc. Scientiar. Upsaliensis* [3], X, 2, n° 16 (1879).
- NILSON ET PETTERSSON. — Sur la chaleur et le volume spécifiques des terres rares et de leurs sulfates. *Öfversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1880, n° 6, 45.

- NORDENSKIÖLD. — Sur les formes cristallines des oxydes. *Öfversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1860, n° 9, 439. *Ann. de Poggend.*, CXIV, 618.
- La vraie composition de l'hydrofluocérite. *Öfversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1868, n° 6, 399.
- Sur la forme cristalline de la cérite. *Öfversigt af kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1873, n° 7, 13.
- ORDWAY. — Recherches sur les sels basiques solubles des sesquioxides. *Sillim. Amer. Journ.*, XXVI, 197 (1858).
- OTTO. — Sulfate céreux. *Ann. de Poggend.*, XL, 404 (1837).
- PATTISON ET CLARKE. — Sur la séparation du cérium, du lanthane et du didyme. *Chemical News*, XVI, 259 (1867).
- PERSOZ. — Sur l'ordre de tendance des oxydes pour les acides. *Ann. de chim. et de phys.*, LVIII, 202 (1835).
- PETTERSSON. — Recherches sur les volumes moléculaires de quelques séries de sels isomorphes, II, *Acta Societ. Scientiar. Upsaliensis* [3], X, 2, 1876.
- POPP. — Séparation du cérium, du lanthane et du didyme. *Ann. der Chemie*, CXXXI, 359 (1864).
- RADOMINSKY. — Sur un phosphate naturel de cérium renfermant du fluor. *Bull. Soc. chim.*, [2], XXI, 293 (1874).
- Mémoire sur la production de la monazite et de la xenotime. *Bull. Soc. chim.* [2], XXI, 175 (1875).
- RAMELSBERG. — Contributions à la connaissance des iodates et periodates. *Ann. de Poggend.*, XLIV, 557 (1838).
- Sur les bromates. *Ann. de Poggend.*, LV, 63 (1842).
- Sur la composition de la cérite. *Ann. de Poggend.*, CVII, 631 (1859).
- Sur les oxydes de cérium et les sulfates céreux-cériques. *Ann. de Poggend.*, CVIII, 40 (1859).
- Sur la forme des azotates doubles des oxydes de cérium et de didyme avec la magnésie. *Ann. de Poggend.*, CVIII, 435 (1859).
- Sur les hypophosphites. *Journ. of the chemical Society*, XI, 9 (1873).
- Sur les poids atomiques des métaux de la cérite. *Deutsch. Gesellsch.*, VI, 84 (1873).
- ROOPE. — Sur le spectre de la solution de l'azotate et didyme. *Sillim. Ann. Journ.* [2], XXXIV, 129 (1862).
- SCHNEBER. — Recherches sur l'allanite, l'orthite, la cérine et la gadolinite. *Ann. de Poggend.*, LI, 468 (1840).
- Recherches sur la gadolinite et l'allanite. *Ann. de Poggend.* LV I, 479 (1842).
- SCHNEIBLER. — Recherches sur les tungstates. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXIII, 273 (1861).
- SCHMIDT. — Séparation des oxydes de cérium du fer. *Ann. der Chem.*, LXXXIII, 329 (1852).
- SEELA. — Sur le tungstate de didyme. *Zeitschr. für Kristallogr.*, III, 631 (1879).
- SMITH W. FRENCH. — Sur le didyme et le lanthane. (Thèses). *Göttingen*, 1876.
- SONNENSCHN. — Remarques sur quelques composés du cérium. *Deutsch. Gesellsch.*, III, 631 (1870).
- SORET. — Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violet. *Arch. des sc. phys. et nat.* [2], LXIII, 57 (1878) et [3], IV, 93 (1880).
- STAPPE. — Quelques observations sur les oxydes de cérium. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXIX, 257 (1860).
- THALÉN. — Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. *Acta Reg. Soc. Scientiar. Upsaliensis* [3], VI, 1868.
- Sur les spectres d'yttrium, d'erbium, de didyme et de lanthane. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, XII, n° 4 (1874).
- Sur les spectres brillants du didyme et du samarium. *Journ. de physique* [2], II, 446 (1883).
- THOMSEN. — La chaleur de neutralisation des oxydes de lanthane, de cérium, de didyme, d'yttrium et d'erbium. *Deutsch. Gesellsch.*, VI, 31 (1873).
- La chaleur de dissolution des dithionates, des azotates et des sulfates. *Deutsch. Gesellsch.*, XI, 1021 (1878).
- *Thermochemische Untersuchungen*, I, 372 (1882).
- TOPPÉE. — Contribution à la connaissance cristallographique des sels des terres rares. *Bihang till Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, II, n° 5 (1874).
- ULLIK. — Sur la préparation du silicium par l'électrolyse et sur un composé de cérium et silicium. *Sitzungsberichte der K. Akad. der Wissensch. Wien*, LII, 2 Abt., 115 (1865).
- WALLROTH. — Sur l'action du sel de phosphore sur les oxydes. *Öfvers. af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1883, n° 3, 21.

- WATTS. — Sur la phosphocérite, etc., et quelques observations sur la séparation du cérium, du lanthane et du didyme. *Journ. of the Chemical Society*, II, 131 (1849).
- VACQUELIN. — Sur un minéral appelé autrefois faux tungsten, aujourd'hui cérite, et dans lequel on a trouvé un métal nouveau. *Ann. de ch. et de phys.*, LIV, 28 (1805).
- VERDET. — Recherches sur les propriétés optiques développées dans les corps transparents par l'action du magnétisme. *Ann. de chim. et de phys.*, LII, 158 (1858).
- WING. — Sur quelques sulfates doubles du groupe de cérium. *Sillim. Amer. Jour.* [2], XLIX, 356 (1870).
- WINKLER. — Sur la séparation du lanthane et du didyme. *Journ. für prakt. Chem.*, XCV, 410 (1865).
- WOLF. — Sur l'équivalent du cérium. *Sillim. Amer. Journ.* [2], XLVI, 53 (1868).
- WÜHLER. — A la connaissance du cérium. *Ann. der Chem.*, CXLIV, 251 (1867).
- WURTZ. — *Dictionnaire de chimie pure et appliquée.*
- ZSCHIESCHE. — Le poids atomique du lanthane. *Journ für prakt. Chem.*, CIV, 174 (1868).
- Quelques expériences sur les sels des bases de la cérite. *Journ. für prakt. Chem.*, CVII, 65 (1869).

LE SAMARIUM

ET SES COMPOSÉS

PAR

P.-T. CLEVE

Professeur à l'Université d'Upsala (Suède)

Équivalent : Sm = 75. Poids atomique : Sm = 150.

§ 1. — HISTORIQUE

En 1878, M. Delafontaine trouva que le didyme impur, extrait de la samarskite, présente des bandes d'absorption nouvelles, qu'il attribua à la présence d'un élément nouveau à équivalent supérieur à celui du didyme. Il appela ce corps *decipium*. Plus tard, M. Lecoq de Boisbaudran a extrait de la samarskite un oxyde à bandes d'absorption caractéristiques, qui était une base moins énergique que le didyme. Il l'appela oxyde de *samarium*. En 1880, M. Delafontaine publia ses recherches sur le *decipium*, dont il avait trouvé l'équivalent égal à 57 (l'oxyde supposé RO). Les sels étaient incolores. Peu après, M. Maignac a décrit ses recherches sur les oxydes qui accompagnent la terbine. Il avait trouvé deux oxydes, provisoirement nommés $Y\alpha$ et $Y\beta$. Le spectre de $Y\beta$ était le même que le spectre du samarium et l'équivalent maximum 49,8 assez différent de l'équivalent du *decipium*. Au surplus, les sels avaient une couleur jaune caractéristique. Dernièrement, M. Delafontaine a trouvé que son *decipium* de 1878 est composé de deux métaux différents. Pour l'un, caractérisé par le spectre d'absorption du samarium, et par le poids atomique 50,5, il adopte le nom de samarium, et pour l'autre, de poids atomique 57, qui ne possède pas de spectre d'absorption, il réserve le nom de *decipium*.

§ 2. — ÉQUIVALENT DU SAMARIUM

M. Cleve est parvenu à obtenir l'oxyde de samarium exempt de didyme et à équivalent constant. Il a trouvé l'équivalent 75 par la synthèse du sulfate à partir de l'oxyde. Ce nombre repose sur la supposition que la formule de l'oxyde de samarium est Sm^2O^3 , ce qui résulte de la composition des composés du samarium.

§ 3. — CARACTÈRES SPECTRAUX

Le samarium est caractérisé par son spectre, qui a été examiné par M. Thalén. Il a enregistré les raies brillantes suivantes (1) :

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
Jaune.....	5551,0	4
	5515,0	3,5
	5493,5	3,5
	5465,5	4
	5452,0	3,5
	5367,5	4
	5340,5	4
	5320,0	4
	5282,0	4
	5271,0	3
Vert.....	5251,0	4
	5200,0	3
	5174,5	4
	5121,5	4 large.
	5117,0	3
	5071,0	4
	5052,5	4
	5044,0	3 large.
	4919,0	4
	4910,5	4
Bleu.....	4883,5	3
	4847,0	4
	4841,0	3 large.
	4815,0	3
	4785,0	4
	4782,5	4
	4759,5	3
	4745,0	4
4728,0	3	
	4703,5	3

(1) Une liste plus complète, comprenant aussi les raies plus faibles, sera publiée dans le *Ofversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1883.

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
	4673,5	4
	4668,5	4
	4648,5	4
Bleu.....	4642,0	4
	4626,5	4
	4615,0	4
	4593,0	4
	4581,0	4
	4567,0	4
	4544,0	4
	4537,5	4
	4524,0	4
	4522,5	4
	4519,5	4
	4511,0	4
	4498,0	4
	4477,5	4
Indigo.....	4466,5	2
	4457,5	4
	4454,0	3
	4452,5	3
	4433,5	2 large.
	4424,5	2
	4420,5	4 large.
	4390,0	3
	4347,0	4
	4318,5	4
	4296,5	4
4280,0	4	
	4256,5	4

Les solutions des sels de samarium sont caractérisées par un spectre d'absorption, qui a été étudié par MM. Lecoq de Boisbaudran, Soret et Thalén. Ils ont trouvé les bandes suivantes :

Couleur.	Longueur d'onde.		
	d'après Lecoq.	d'après Soret.	d'après Thalén.
Jaune.	559	559	556-559
	551-500	500	501,5-497
Bleu.	489 (indistincte).	»	»
	486-474	480 (milieu)	486-472 forte.
	464-463	463,5 (milieu)	466-460 forte.
	»	»	445-437 pas forte.
Violet.	417	419-415	418,5-415
	400,75	408-406	409 (limite invisible)
	(moins réfrangible que H très intense).		
Ultra-violet.	»	375-373	»
	»	364-360	»
	»	344	»

Dans la partie infra-rouge. M. Becquerel a trouvé deux raies très fortes, qui appartiennent au samarium. Leur longueur d'onde est 1145 et 1040.

COMPOSÉS DU SAMARIUM

§ 4. — OXYDE DE SAMARIUM (Sm^2O^3 ou Sm^2O^3)

Il forme une poudre blanc terreux, avec une teinte jaune à peine perceptible. Il est très soluble dans les acides, même après une très forte calcination. Dans le traitement des oxydes de la cériite, cet oxyde suit l'oxyde de didyme, dont il peut être séparé, quoique avec beaucoup de difficulté, par des précipitations partielles et répétées avec de l'ammoniaque. Il se précipite avant l'oxyde de didyme. En même temps que la samarine se séparent de la terbine et de l'oxyde Y_x ou décipine. Pour la séparer de ces derniers oxydes, il faut la précipiter à diverses reprises par du sulfate de potassium. Au début, on emploie des solutions neutres contenant environ 2 pour 100 des oxydes, plus tard des solutions à 1/2 pour 100 seulement. Lorsque l'équivalent de l'oxyde, resté dans la solution, est le même que celui de la terre précipitée, on peut admettre que celle-ci est pure, pourvu qu'elle ne présente plus les raies du didyme.

L'hydrate de samarium est un précipité gélatineux insoluble dans les alcalis.

§ 5. — CHLORURE DE SAMARIUM ($\text{Sm}^2\text{Cl}^3, 12\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{SmCl}^3, 6\text{H}^2\text{O}$)

Il cristallise en grandes tables jaunes et déliquescentes.

§ 6. — CHLOROPLATINATE DE SAMARIUM ($\text{Sm}^2\text{Cl}^3, 2\text{PtCl}^2, 21\text{H}^2\text{O}$
ou $\text{SmCl}^3, \text{PtCl}^2, 10^{1/2}\text{H}^2\text{O}$)

Par l'évaporation sur l'acide sulfurique d'une solution du chlorure de samarium avec du bichlorure de platine, on obtient des prismes allongés, couleur orange foncé. Il est déliquescent et fort soluble.

§ 7. — PLATINOCYANURE DE SAMARIUM ($\text{Sm}^2, 3\text{C}^2\text{Az}, 3\text{PtC}^2\text{Az}, 18\text{H}^2\text{O}$
ou $\text{Sm}^2\text{Pt}^3(\text{CAz})^{12}, 18\text{H}^2\text{O}$)

Il a été obtenu par la double décomposition entre le sulfate de samarium et le platinocyanure de baryum. Il cristallise en beaux prismes jaunes avec un reflet bleuâtre. Le sel est inaltérable à l'air et perd à 110 degrés 14 équiv. HO.

§ 8. — AZOTATE DE SAMARIUM ($\text{Sm}^2\text{O}^33\text{AzO}^5, 12\text{HO}$ ou $\text{Sm}3\text{AzO}^3, 6\text{H}^2\text{O}$)

Il cristallise sur l'acide sulfurique en prismes déliquescents, couleur paille.

§ 9. — SULFATE DE SAMARIUM ($\text{Sm}^2\text{O}^33\text{SO}^3, 8\text{HO}$ ou $\text{Sm}^23\text{SO}^4, 8\text{H}^2\text{O}$)

On l'obtient en cristaux jaunes par l'évaporation au bain-marie de la solution d'azotate de samarium avec de l'acide sulfurique. Il est moins soluble dans l'eau que le sulfate de didyme.

§ 10. — SULFATE DE SAMARIUM ET DE POTASSIUM ($2\text{Sm}^2\text{O}^33\text{SO}^3, 9\text{KOSO}^3, 3\text{HO}$
ou $\text{Sm}^4\text{K}^{18}15\text{SO}^4, 3\text{H}^2\text{O}$)

Il a été obtenu comme une poudre blanche en mélangeant des solutions d'acétate de samarium et de sulfate de potassium. Il est très peu soluble dans une solution concentrée de sulfate de potassium.

§ 11. — SULFATE DE SAMARIUM ET D'AMMONIUM ($\text{Sm}^2\text{O}^33\text{SO}^3, \text{AzH}^4\text{OSO}^3, 8\text{HO}$
ou $\text{SmAzH}^42\text{SO}^4, 4\text{H}^2\text{O}$)

Il cristallise d'une solution contenant un excès de sulfate d'ammonium en petits cristaux jaunes, qui perdent à 110 degrés 6 équiv. HO.

§ 12. — SÉLÉNITE DE SAMARIUM ($\text{Sm}^2\text{O}^34\text{SeO}^2, 5\text{HO}$
ou $\text{Sm}^2\text{O}^34\text{SeO}^2, 5\text{H}^2\text{O}$)

On obtient ce sel, dont la composition caractérise fort bien un oxyde R^2O^3 , par l'addition d'une solution d'acide sélénieux à la solution d'acétate de samarium. Il se forme d'abord un précipité volumineux, qui se change bientôt en aiguilles microscopiques. Chauffé à 110 degrés, le sel perd 3 équiv. HO.

§ 13. — SÉLÉNIATE DE SAMARIUM ($\text{Sm}^2\text{O}^33\text{SeO}^3, 8\text{HO}$
ou $\text{Sm}^23\text{SeO}^4, 8\text{H}^2\text{O}$)

Il ressemble au sulfate, mais est plus soluble.

§ 14. — ACÉTATE DE SAMARIUM ($\text{Sm}^2\text{O}^33\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^2, 8\text{HO}$
ou $\text{Sm}3\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2, 4\text{H}^2\text{O}$)

Il cristallise en prismes courts, assez solubles, d'une couleur jaune.

§ 15. — OXALATE DE SAMARIUM ($\text{Sm}^2\text{O}^3\text{C}^2\text{O}^3, 10\text{HO}$
ou $\text{Sm}^2\text{C}^2\text{O}^4, 10\text{H}^2\text{O}$)

Par l'addition d'une solution d'acide oxalique aux solutions des sels de samarium, on obtient, selon les circonstances, un précipité blanc caséux, visqueux ou cristallin. Il perd par dessiccation à 110 degrés 6 équiv. HO.

CARACTÈRES DES SELS DE SAMARIUM

Les sels de samarium sont caractérisés par leur couleur jaune et par leur spectre d'absorption. Les sels solubles ont une saveur sucrée. Ils paraissent se comporter aux réactifs comme les sels de didyme. Par l'addition d'ammoniaque aux solutions des sels de didyme et de samarium, l'hydrate du dernier métal se précipite le premier.

BIBLIOGRAPHIE

- BECQUEREL. — Mémoire sur l'étude des radiations infra-rouges au moyen des phénomènes de phosphorescence. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXX, 5 (1883).
- CLEVE. — Sur le samarium et ses composés. *Journ. of the chemical Society*, 1883, 362.
- DELAFONTAINE. — Sur le décipium, métal nouveau de la samarskite. *Comptes rendus*, LXXXVII, 632 (1878).
- Remarques sur les métaux nouveaux de la gadolinite et de la samarskite. *Comptes rendus*, LXXX, 221 (1880).
- Sur le décipium et ses principaux composés. *Arch. des sc. phys. et nat.* [3], III, 250 (1880).
- Sur le décipium et le samarium. *Comptes rendus*, XCIII, 63 (1881).
- LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Nouvelles raies spectrales observées dans les substances extraites de la samarskite. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 322 (1879).
- Recherches sur le samarium, radical d'une terre nouvelle, extrait de la samarskite. *Comptes rendus*, LXXXIX, 212 (1879).
- MARIGNAC. — Sur les terres de la samarskite. *Arch. des sc. phys. et nat.* [3], III, 413 (1880).
- SORET. — Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violetts. *Arch. des sc. phys. et nat.* [3], IV, 261 (1880).
- THALÉN. — Sur les spectres brillants du didyme et du samarium. *Journ. de physique* [2], II, 446 (1883).
-

DÉCIPIUM ET TERBIUM

PAR

P.-T. CLEVE

Professeur à l'Université d'Upsale (Suède).

Des trois oxydes que M. Mosander avait trouvés, en 1828, dans l'yttria, il en nomma un, dont les sels étaient incolores, *terre d'erbine*. Cet oxyde était du reste caractérisé par sa couleur jaune, par la propriété de son sulfate de former avec le sulfate de potassium un sel peu soluble. De toutes les terres de l'yttria, l'erbine était la base la plus faible. Plus tard, M. Berlin, ayant trouvé dans l'yttria seulement deux oxydes, appela celui de ces deux oxydes qui était le moins basique : *erbine*, bien que la couleur rose de ces sels fût un caractère de la terbine de Mosander. Depuis, on a pris l'habitude d'admettre le nom d'erbine pour l'oxyde à sels rouges. M. Delafontaine a toujours maintenu l'existence de la troisième terre de Mosander comme oxyde distinct, malgré les recherches de MM. Berlin, Bahr et Bunsen et Cleve.

En 1843, M. Lawrence Smith trouva dans la samarskite de la Caroline du Nord un oxyde, dont il appela le métal *mosandrum*. Immédiatement après, M. Marignac annonçait que l'oxyde de mosandrum était en effet probablement le troisième oxyde de Mosander, et qu'il devait porter le nom de terbine. M. Delafontaine a aussi déclaré que le mosandrum était le troisième métal de Mosander. Il reste toujours quelques doutes sur ce point, parce que l'erbine de Mosander doit être une base plus faible que sa terbine, c'est-à-dire l'erbine de nos jours. En tous cas, l'oxyde dont M. Delafontaine a maintenu l'existence et que M. Smith a appelé l'oxyde de mosandrum, a reçu le nom de terbine. Il n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté, mais il est caractérisé par son équivalent ($Tb = 73,5$ env., l'oxyde étant Tb_2O_3), par sa couleur jaune et par ses sels incolores sans spectre d'absorption. Le spectre d'émission a été étudié par MM. Roscoë et Schuster, mais les raies assignées par ces savants au terbium sont en grand nombre dues au didyme et au samarium. Il est aussi probable que plusieurs de ces lignes appartiennent au décipium.

Il est donc pour le moment impossible de discerner quelles raies sont en vérité dues au terbium, et pour cette raison nous ne croyons pas qu'il soit

nécessaire de reproduire ici la liste qui en a été dressée par MM. Roscoë et Schuster.

Nous avons déjà, à l'article *Samarium*, mentionné que M. Delafontaine a appelé *décipium* d'abord un mélange de samarium et d'un autre métal, mais qu'il a plus tard réservé le nom de *décipium* pour ce dernier métal, dont l'équivalent maximum a été trouvé égal à 57 (ou 85,5, si son oxyde est R^2O^3). Il paraît probable que c'est le même métal que M. Maignac a nommé *Yz*. Il donne des sels incolores sans spectre d'absorption dans la partie visible. On ne l'a pas encore obtenu à l'état de pureté et on n'en connaît pas encore les caractères chimiques.

D'après M. Soret, le *Yz* donne dans la partie ultra-violette du spectre une bande d'absorption, commençant à λ 280 et allant jusqu'à λ 245. La terbine présente dans la partie ultra-violette une bande d'absorption à partir de λ 231.

BIBLIOGRAPHIE

- DELAFONTAINE. — Matériaux pour servir à l'histoire des métaux de la cériite et de la gadolinite, II. *Arch. des sc. phys. et nat.*, XXII, 30 (1865).
 — Sur le mosandrum de M. Lawrence Smith. *Comptes rendus*, LXXXVII, 600 (1878).
 — Sur le *décipium*, métal nouveau de la samarskite. *Comptes rendus*, LXXXVII, 632 (1878).
 — Sur le *terbium* et ses composés et sur l'existence probable d'un nouveau métal. *Arch. sc. phys. et nat.*, LXI, 273 (1878).
 — Sur le *décipium* et ses principaux composés. *Arch. sc. phys. et nat.* [3], III, 250 (1880).
 MARNAC. — Observation sur la découverte, annoncée par M. L. Smith, d'une nouvelle terre appartenant au groupe du cérium. *Comptes rendus*, LXXXVII, 281 (1878).
 — Sur les terres de la gadolinite. *Arch. sc. phys. et nat.*, LXI, 283 (1878).
 — Sur les terres de la samarskite. *Arch. sc. phys. et nat.* [3], III, 413 (1880).
 ROSCOË. — Sur quelques métaux à terre de la samarskite. *Deutsch. Gesellsch.*, XV, 1274 (1882).
 ROSCOË ET SCHUSTER. — Sur le spectre de *terbium*. *Deutsch. Gesellsch.*, XV, 1280 (1882).
 SMITH LAWRENCE. — *Mosandrum*, un nouvel élément. *Comptes rendus*, LXXXVII, 146 (1878).
 — Note au sujet de l'élément appelé *mosandrum*. *Comptes rendus*, LXXXVII, 831 (1878).
-

L'YTRIUM

ET SES COMPOSÉS

PAR

P.-T. GLEVE

Professeur à l'Université d'Upsale (Suède).

Équivalent: Y = 44,5. Poids atomique: Y = 89.

§ 1. — HISTORIQUE

Dans un minéral noir, que M. Arrhenius avait trouvé en 1788 à Ytterby, près Stockholm, et qu'on a appelée plus tard gadolinite, Gadolin découvrit en 1794 une terre nouvelle, qu'on a appelée yttria, du lieu de provenance. Après la découverte de la glucine, Ekeberg, chimiste à Upsale, réexamina le minéral d'Ytterby, et y trouva de la glucine en même temps qu'il constata la différence de la glucine et de l'yttria. Par la même occasion, il trouva l'yttria dans un autre minéral noir d'Ytterby, l'ytrotantalite, où elle est combinée avec l'acide tantalique, découvert par lui.

Plus tard, Berzelius trouva dans l'yttria l'oxyde de cérium. Après que M. Berlin eut examiné les caractères chimiques et les composés de l'yttria, regardée à cette époque comme un composé homogène, M. Scheerer publia, en 1842, quelques observations sur la couleur de l'yttria. Cela donna à Mosander l'occasion de publier les résultats de ses recherches sur l'yttria, qui l'avaient occupé durant plusieurs années. Par des précipitations répétées et partielles des solutions d'yttria, soit par l'ammoniaque, soit par de l'oxalate acide de potasse, il était parvenu à scinder l'yttria en trois oxydes différents. Il les appella *yttria*, *terbine* et *erbine*, noms tous dérivés d'Ytterby, où l'on avait trouvé la gadolinite. De ces trois oxydes, l'yttria était la base la plus énergique, et l'erbine la plus faible. Les sels de l'yttria et de l'erbine étaient incolores, mais

ceux de terbine colorés en rouge. L'erbine était colorée en jaune, et son sulfate donna un sel double peu soluble avec le sulfate de potassium.

Mosander ne publia plus rien sur ces oxydes, et, en 1860, M. Berlin essaya de les séparer. Il se servit le premier de la méthode, depuis tant de fois employée, de décomposition des azotates par la chaleur en reprenant ensuite le résidu par l'eau. Il réussit par cette méthode à séparer l'yttria brute en deux fractions extrêmes. La terre, dont l'équivalent était le plus élevé ($RO = 62$), fut identifiée par lui avec l'erbine de Mosander, bien que cette terre, d'après Mosander, donnât des sels incolores, tandis que celle de Berlin en donnait de rouges comme la terbine de Mosander. De là une confusion. Tous les auteurs suivants ont adopté le nom d'erbine pour l'oxyde à sels rouges. L'autre fraction extrême, Berlin la regarda comme l'yttria pure, d'équivalent 37,85 (l'oxyde étant RO , ou 44,78, le second oxyde étant R^2O^3). Il pouvait diviser toutes les fractions intermédiaires en erbine et en yttria, et ne pouvait trouver le troisième oxyde de Mosander. Quelques années plus tard, M. Popp a maintenu que l'yttria était homogène, et M. Delafontaine que l'yttria contenait les trois oxydes de Mosander.

En 1866, parut le travail classique de Bahr et Bunsen. Ces savants se servirent de la même méthode que Berlin, mais avec une modification. Lorsqu'on chauffe les azotates des terres de l'yttria, on obtient par le refroidissement de la masse, un peu après que le dégagement des vapeurs rouges est commencé, un verre transparent, qui, dissous dans l'eau bouillante, donne une solution parfaitement claire. Par refroidissement de la solution, on obtient des cristaux de sels basiques. Si l'on pousse davantage la décomposition, on obtient une masse pâteuse, qui est en partie insoluble. Bahr et Bunsen essayèrent la séparation à l'aide de la cristallisation des azotates basiques solubles, et par des opérations répétées, ils arrivèrent à deux fractions extrêmes : l'yttria à équivalent 38,9, et l'erbine (de Berlin) à équivalent 64,3 et à sels rouges. Ils n'ont pas obtenu la troisième terre de Mosander. Ils ont décrit en détail le spectre d'absorption de l'erbine, découvert par Bahr en 1862, et aussi le spectre curieux que donne l'erbine, lorsqu'on la chauffe avec du borax au bec de Bunsen, spectre des bandes lumineuses correspondant exactement aux bandes noires du spectre d'absorption.

MM. Bahr et Bunsen avaient examiné seulement un nombre limité de composés d'yttria et d'erbine. L'examen des sels de ces oxydes fut, pour MM. Cleve et Högglund, en 1873, le but principal de leurs recherches. Ils ne réussirent pas à trouver la troisième terre de Mosander. Ils trouvèrent une ressemblance presque complète entre les sels d'yttria et d'erbine. Les derniers avaient seulement une couleur rouge, tandis que les premiers étaient incolores. L'équivalent trouvé pour l'yttria était 37,85 et l'équivalent de l'erbine 64,85 (les oxydes étant RO). Cependant M. Delafontaine défendait l'existence de la terbine, caractérisée par la faible solubilité de son sulfate double potassique et par l'équivalent 47,7.

En 1878, MM. Lawrence Smith, Marignac et Delafontaine trouvèrent, chacun de son côté, dans la samarskite, la troisième terre, dont M. Delafontaine avait toujours maintenu l'existence, et qui, depuis, a été nommée la terbine. Mais, en même temps, MM. Marignac et Delafontaine trouvaient des raisons pour admettre dans l'yttria encore d'autres oxydes.

Ainsi M. Delafontaine croyait qu'il se trouve, dans les fractions intermédiaires

entre l'yttria et la terbine, un oxyde qu'il appela *philippine*, d'équivalent 45 à 48,5 (RO) caractérisé surtout par une bande d'absorption dans la partie bleue du spectre (longueur d'onde 450) et par son formiate, qui forme des cristaux nets. Plus tard, il reconnut que la philippine ne possède pas de spectre d'absorption, et que la bande 450 appartient à un oxyde noté par M. Soret α , et appelé par M. Cleve holmine. Au surplus, il trouva l'équivalent plus élevé qu'il n'avait supposé (49-50). Dernièrement M. Roscoë a prouvé que la philippine n'est qu'un mélange d'yttria et de terbine.

M. Marignac avait, pendant ses recherches sur la terbine, trouvé un oxyde jaune, caractérisé d'après M. Soret par un spectre tout particulier. M. Soret le désigna par α .

Pour examiner la philippine de M. Delafontaine, Marignac soumit l'erbine au traitement de son azotate par la chaleur, d'après la méthode de Berlin, c'est-à-dire en chauffant l'azotate jusqu'à une décomposition telle, qu'il se forme au traitement par l'eau des sels basiques insolubles. Il trouva alors que l'erbine, jusqu'à cette époque admise comme un corps homogène, était susceptible de se scinder. Il réussit à séparer un nouvel oxyde blanc à sels incolores, appelé l'*ytterbine*. Lorsque plus tard, en 1879, M. Nilson, en possession d'une quantité considérable d'erbine, répéta les opérations de M. Marignac, il trouva une nouvelle terre, la *scandine*.

M. Cleve, de son côté, essaya d'isoler la vraie erbine, l'oxyde à spectre d'absorption, et il trouva, avec l'aide de M. Thalén, que le reste de l'erbine, l'*ytterbine* et la *scandine* étant séparées, pouvait être scindé en trois oxydes, qu'il appela *thuline*, *erbine* et *holmine*.

Peu après, M. Soret prouva que l'holmine de M. Cleve n'était que son α , les deux oxydes ayant les mêmes spectres. Il avait aussi déjà remarqué que la bande d'absorption de la thuline n'appartenait pas à l'erbine.

Par ces recherches laborieuses, il était alors prouvé que l'ancienne yttria était un mélange très complexe d'*yttria vraie*, de *terbine*, d'*holmine*, d'*erbine vraie*, de *thuline*, d'*ytterbine* et de *scandine*, sans y compter la *samarine* et la *décipine*, que nous avons déjà traitées. Parmi ces oxydes, on ne connaît pas à présent à l'état de pureté la terbine, l'holmine, la thuline et la décipine.

§ 2. — ÉTAT NATUREL

L'yttria, qui se trouve dans la nature en plus grande abondance que les terres du même groupe, se rencontre dans un grand nombre de minéraux rares, les silicates de gadolinite et d'orthite, l'eudialyte, le silicotitanate de keilhaüite, les tantalates et niobates d'euxénite, l'yttrorantale, la samarskite et la fergusonite, le phosphate de xénotime.

§ 3. — EXTRACTION

Parmi les minéraux contenant de l'yttria, on se sert généralement pour la

préparation des terres d'yttria de la gadolinite et de l'euxénite ou de la samarskite.

La gadolinite renferme 45 à 50 pour 100 de terres de l'yttria. Elle est facilement décomposée par l'acide chlorhydrique. On chauffe le minéral porphyrisé avec un mélange des acides chlorhydrique et azotique, on évapore à siccité et on reprend le résidu par l'eau. On précipite la solution filtrée avec de l'acide oxalique. Il se forme ainsi un précipité abondant d'oxalates des terres de l'yttria et de la cérîte. Dans la solution restent de l'alumine, de la glucine et du fer. On calcine les oxalates et on précipite la solution des oxydes restants dans l'acide azotique étendu, par un excès de sulfate de potassium. Les oxydes de la cérîte se séparent alors comme sels doubles. On précipite la solution, séparée des sulfates doubles, avec de l'acide oxalique et l'on obtient ainsi des oxalates doubles des oxydes d'yttria et de potassium. On calcine le précipité et on soumet le résidu à des lavages à l'eau chaude, qui dissout du carbonate de potasse, formé pendant la calcination. — La précipitation avec du sulfate de potassium doit être effectuée à la température ordinaire. Si l'on chauffe beaucoup, les oxydes d'yttria se séparent comme sels doubles. Du reste on doit répéter l'opération à quelques reprises, parce que la séparation n'est jamais complète.

Pour la décomposition de la samarskite et de l'euxénite, il faut fondre dans une capsule de platine les minéraux bien porphyrisés avec quatre fois leur poids de bisulfate de potassium. Après le refroidissement, on réduit la masse fondue en poudre et on la traite avec de l'eau froide à extraction complète. On ajoute de l'ammoniaque en excès et on lave le précipité, qu'on dissout plus tard dans l'acide azotique. On chauffe la solution et on la tient en ébullition pendant un temps considérable. Les acides du niobium et du tantale se séparent alors. Lorsqu'on n'obtient plus de ces acides, on précipite avec de l'acide oxalique. On lave les oxalates et on les calcine après dessiccation. Lorsqu'on dissout les oxydes, ainsi obtenus et débarrassés de la potasse par des lavages à l'eau, on obtient une solution contenant des oxydes d'yttria, de la cérîte et de la thoria. On évapore à siccité et on chauffe le résidu jusqu'à commencement de dégagement de vapeurs rouges. En reprenant par l'eau on obtient des sels basiques de cérium et de thorium à l'état insoluble. On peut ensuite précipiter la solution avec de l'acide oxalique et on obtient ainsi, après calcination, de l'yttria contenant du lanthane et du didyme, qu'on peut soumettre aux opérations décrites dans la suite. On peut aussi séparer immédiatement ces oxydes par du sulfate de potassium.

Pour la séparation des terres de l'yttria brute on évapore les solutions dans l'acide azotique à siccité et on chauffe le résidu jusqu'à dégagement des vapeurs rouges abondantes. On obtient vers la fin une masse pâteuse, qu'on traite, après le refroidissement, par l'eau. Il se sépare des sels basiques insolubles et il reste une grande partie des terres dans la solution. On répète le traitement décrit avec ces deux parties et on obtient ainsi des séries de fractions. Dans les parties séparées comme sels basiques se concentrent les terres à spectre d'absorption, l'ytterbine et la scandine. Dans les dernières fractions, on obtient de l'yttria, du lanthane et du didyme, si les oxydes en contenaient. C'est une opération très longue et très laborieuse, qui ne donne que très peu de terres pures et beaucoup de fractions intermédiaires. Il est nécessaire d'examiner de temps en temps

l'équivalent des fractions et de suivre le progrès de la séparation avec le spectroscopie. La scandine, qui ne se trouve qu'en quantités très faibles, se sépare la première ; après viennent l'ytterbine, la thuline, l'erbine et l'holmine. Les solutions qui ne présentent plus les bandes d'absorption des trois dernières terres contiennent généralement du didyme, du lanthane, du samarium, du décipium, du terbium et beaucoup d'yttrium. On les traite par le sulfate de potassium et on obtient ainsi sous forme de sulfate double les oxydes des quatre premiers métaux, contenant beaucoup de terbine et de l'yttria. On les traite comme il a été dit à propos du samarium. On transforme les oxydes restant dans la solution en oxalates, en oxydes et en azotates, et on soumet la solution chauffée, contenant un excès d'acide azotique, aux précipitations avec de l'acide oxalique en quantité insuffisante pour précipitation complète. On obtient ainsi vers la fin des fractions, qui donnent par calcination des oxydes jaunes de l'équivalent plus élevé et riches en terbine, et d'un autre côté des fractions à équivalent moins élevé et contenant de l'yttria. Il faut répéter ces opérations bien des fois. La terbine se sépare la première et l'yttria se précipite la dernière. Pour l'épuration de la terbine on la dissout dans l'acide formique bouillant et étendu. Il se sépare alors du formiate impur de terbine. Bien que l'yttria paraisse se trouver en abondance dans les terres brutes, il est cependant difficile de l'obtenir à l'état de pureté parfaite et le rendement est toujours faible. Cela tient peut-être à la présence d'un oxyde intermédiaire entre l'yttria et la terbine, mais pour le moment on ne peut rien affirmer. Pour prouver la présence ou l'absence d'un tel oxyde, il reste à préparer la terbine à l'état de pureté et à étudier ses caractères, qu'on ne connaît pas actuellement.

M. Auer von Welsbach a proposé une nouvelle méthode pour la séparation. Au lieu de décomposer les azotates par fusion et de diviser ainsi les matériaux en sels basiques et sels neutres, il chauffe la solution neutre des azotates et ajoute à la solution bouillante des oxydes en suspension dans l'eau. Il se forme alors des sels basiques peu solubles comme dans le procédé décrit.

§ 4. — CARACTÈRES SPECTRAUX

M. Thalén a examiné en 1873 le spectre brillant de l'yttrium. Il a trouvé les raies suivantes :

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
—	—	—
Rouge	{ 6613,0	3
	{ 6434,5	2
	{ 6313,0	6
	{ 6296,0	6
	{ 6273,0	6

ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE.

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
	6236,0	5
	6224,5	5
	6217,5	4
	6205,0	6
	6199,2	4
	6190,5	1
	6181,0	3
	6163,5	2
	6149,0	2
	6137,0	6
	6131,0	1
	6126,0	6
Orange.....	6114,0	5
	6106,5	5
	6095,0	5
	6088,0	5
	6074,0	5 large.
	6053,0	5
	6036,0	4
	6022,5	6
	6018,5	3
	6008,5	6
	6002,5	2
	5986,5	1
	5970,5	1
	5774,0	4
	5742,5	5
	5727,5	4
	5705,5	6
	5674,0	6
	5662,0	1
	5647,0	5
	5643,0	5
	5629,0	3
	5604,5	3
	5580,5	2
	5576,0	3
	5566,5	5
	5555,5	5
Jaune.....	5544,5	3
	5543,0	3
	5526,5	2
	5520,0	3
	5512,0	6
	5509,0	2
	5502,5	4
	5496,0	1
	5479,5	3
	5473,0	3
	5468,0	6
	5466,0	2
	5437,0	4
	5423,5	5
	5416,0	6

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
Vert.	5402,0	1
	5379,0	5
	5320,0	5
	5288,0	4
	5239,5	4
	5205,0	1
	5199,5	1
	5195,5	4
	5134,5	4
	5122,5	2
	5118,0	3
	5087,5	1
	4981,5	4
	4973,0	6
Bleu	4899,5	1
	4881,0	1
	4859,0	5
	4854,0	1
	4852,0	5
	4844,0	5
	4838,5	5
	4822,0	4
	4799,0	5
	4785,8	3
	4760,5	4
	4751,0	4
	4732,0	6
	4728,0	5
	4681,5	4
	4673,5	3
4657,5	6	
4643,0	2	
Indigo	4526,5	3
	4505,0	4
	4486,0	5
	4464,5	6
	4422,0	2
	4397,0	4
	4374,0	1
4359,0	5	
4309,0	1	
Violet.....	4236,5	4
	4176,5	2
	4167,0	3
	4142,5	4
	4127,0	4
	4102,5	5

Les solutions des sels d'yttrium ne présentent aucun phénomène d'absorption dans la partie visible du spectre, mais dans la partie ultra-violette M. Soret indique une bande d'absorption entre les longueurs d'onde 275 et 227.

La solution du chlorure d'yttrium présente une fluorescence très légère, d'une couleur indécise (Soret).

§ 5. — ÉQUIVALENT

La constitution de beaucoup de composés de l'yttria et l'isomorphisme de l'yttrium avec le didyme prouvent que l'yttria a pour formule Y^2O^3 . Les déterminations de l'équivalent ont été réalisées par l'analyse de l'oxalate. Berlin a ainsi trouvé, en 1860, le nombre 44,775 et Delafontaine 43,695. Bahr et Bunsen ont dosé la quantité de sulfate formé par un certain poids d'yttria avec de l'acide sulfurique. Ils ont ainsi trouvé les nombres 46,2 et 46,35. Cleve a obtenu par la même manière, en 1873, la moyenne 44,775, et plus tard, en 1882, le nombre 44,5. Il n'était pas possible d'obtenir un équivalent plus bas par des fractionnements réitérés avec de l'acide oxalique. Au surplus, ce nombre a été trouvé constant pour les diverses fractions, dans lesquelles on avait divisé l'yttria.

§ 6. — OXYDE D'YTTRIUM OU YTTRIA

Oxyde anhydre (Y^2O^3 ou Y^2O^3). — On l'obtient par la calcination de l'oxalate, de l'hydrate et de plusieurs sels. C'est une poudre blanche de densité 5,028 à 5,046, infusible et inaltérable par la chaleur, irréductible. Chaleur spécifique, 0,1026 (Nilson et Pettersson). Les acides la dissolvent avec facilité en donnant des sels incolores d'yttria. L'oxyde ne s'unit pas directement à l'eau.

Lorsqu'on chauffe l'oxyde avec du borax dans un four à porcelaine, on obtient une masse qui, traitée avec de l'acide chlorhydrique, laisse une poudre cristalline, composée d'aiguilles brillantes et microscopiques, presque insolubles dans les acides.

Hydrate d'yttria. — On l'obtient, comme un précipité gélatineux et blanc, par l'addition des alcalis aux sels d'yttria. Il attire l'acide carbonique de l'air et il se dissout avec dégagement d'ammoniaque dans les solutions de sels ammoniacaux. La chaleur de neutralisation est, d'après M. Thomsen, pour l'acide sulfurique 37,605 cal. et pour l'acide chlorhydrique 35,355 cal.

§ 7. — SULFURE D'YTTRIUM

Par la calcination de l'yttria dans un courant d'hydrogène saturé de sulfure de carbone, on obtient une masse grisâtre, contenant du sulfure d'yttria. Lorsqu'on chauffe le chlorure anhydre dans un courant d'hydrogène sulfuré, on obtient une masse jaune, qui donne de l'hydrogène sulfuré lorsqu'on l'humecte d'eau. C'est probablement un sulfochlorure.

§ 8. — CHLORURE D'YTTRIUM

Sel anhydre (Y^2Cl^3 ou YCl^3). — On l'obtient par l'évaporation d'une solution d'yttria dans l'acide chlorhydrique, mélangée de sel ammoniac. Par la fusion du résidu, on obtient une masse blanche de prismes aplatis. Il n'est pas volatil.

Sel cristallisé ($Y^2Cl^3, 12 HO$ ou $YCl^3, 6 H^2O$). — D'une solution sirupeuse, on obtient de grands prismes déliquescents. Chauffé, le sel dégage de l'acide chlorhydrique et laisse, lorsqu'on traite le résidu par l'eau, une poudre blanche d'un oxychlorure.

§ 9. — CHLORURES DOUBLES

Chloroplatinate d'yttrium ($2 Y^2Cl^3, 5 PtCl^2, 51 HO$ ou $4 YCl^3, 5 PtCl^4, 51 H^2O$). — Il se forme par l'évaporation spontanée et cristallise en grands cristaux, bien formés, d'un jaune-orange foncé, très déliquescents. Par dessiccation sur l'acide sulfurique le sel perd 18 HO (Cleve, Nilson).

Chloroplatinite d'yttrium ($Y^2Cl^3, 3 PtCl, 24 HO$ ou $2 YCl^3, 3 PtCl^2, 24 H^2O$). — Il forme des prismes obliques, rouges, déliquescents, perdant 10 équiv. HO à 100 (Nilson).

Chlorostannate d'yttrium ($Y^2Cl^3, 2 SnCl^2, 16 HO$ ou $YCl^3, SnCl^4, 8 H^2O$). — Il forme des cristaux volumineux et déliquescents (Cleve).

Chloraurate d'yttrium ($Y^2Cl^3, 2 AuCl^3, 32 HO$ ou $YCl^3, 2 AuCl^3, 16 H^2O$). — Ce sel double forme de grands cristaux, très solubles, perdant sur l'acide sulfurique 10 équiv. HO (Cleve).

Chlorure d'yttrium et cyanure de mercure ($Y^2Cl^3, 6 HgC^2Az, 16 HO$ ou $YCl^3, 3 Hg(CAz)^2, 8 H^2O$). — Il forme de petites aiguilles (Alén).

§ 10. — BROMURE D'YTTRIUM ($Y^2Br^3, 18 HO$ ou $YBr^3, 9 H^2O$)

Par l'évaporation de la solution de l'yttria dans l'acide bromhydrique, on obtient des prismes déliquescents, aisément solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

§ 11. — IODURE D'YTTRIUM

Il forme des aiguilles minces, très déliquescentes, qui se colorent en brun à l'air.

§ 12. — FLUORURE D'YTTRIUM (Y^2F^{13},HO ou $2 YF^{13},H^2O$)

L'acide fluorhydrique donne avec les sels d'yttria un précipité transparent et amorphe, peu soluble dans l'eau et dans les acides étendus. L'acide hydrofluosilicique dissout aisément l'hydrate d'yttria. La solution dépose bientôt une gelée, probablement du fluorure impur.

§ 13. — CARBURE D'YTTRIUM

Il a été obtenu par M. Delafontaine de la même façon que le carbure de cérium, auquel il ressemble.

§ 14. — CYANURE D'YTTRIUM

On connaît les sels doubles suivants :

Ferrocyanure d'yttrium et de potassium ($Y^23C^2Az, KC^2Az, 2 FeC^2Az, 4 HO$ ou $YK(CAz)^6Fe, 2H^2O$). — Il forme un précipité blanc verdâtre, qu'on obtient par l'addition du ferrocyanure de potassium à la solution de l'azotate d'yttrium (Cleve).

Cobalticyanure d'yttrium ($Y^23C^2Az, Co^23C^2Az, 5HO$ ou $Y(CAz)^6Co, 2^{1/2}H^2O$). — Le cobalticyanure de potassium ne produit aucun précipité avec l'azotate d'yttrium, mais par l'addition d'alcool on obtient un précipité blanc et amorphe (Cleve).

Platinocyanure d'yttrium ($Y^23C^2Az, 3PtC^2Az, 21HO$ ou $Y^2(CAz)^{12}Pt^3, 21H^2O$). — Il se dépose d'une solution incolore en cristaux volumineux d'une beauté extraordinaire. Les cristaux sont rouge-cerise, avec un reflet vert métallique et violet. Le sel est très soluble. Chauffé à 100-120 degrés, il perd 18 équiv. HO et devient jaune. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit.

$$m : m = 83^{\circ}, 28'; p : b^{1/2} = 42^{\circ}, 40' \quad (\text{Topsøe}).$$

Macles fréquentes : plan d'assemblage parallèle à m .

Formes : $p, m, b^{1/4}, b^{1/2}$.

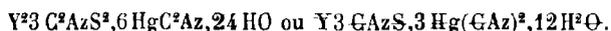
Clivage très facile suivant p .

Densité, 2,376.

§ 15. — SULFOCYANATE D'YTTRIUM ($Y^23C^2AzS^2, 12HO$ ou $Y^3CAzS, 6H^2O$)

Il cristallise sur l'acide sulfurique en prismes incolores et allongés, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il est inaltérable à l'air.

Il se combine avec le cyanure de mercure et forme un sel double :



Le sel double cristallise en tables incolores, qui perdent par dessiccation sur l'acide sulfurique 14 équiv. HO, et la totalité de l'eau à 100 et 110 degrés. La forme cristalline appartient au système du prisme rhomboïdal doublement oblique :

$$\begin{aligned} p : g^1 &= 79^{\circ}, 8'; & p : h^1 &= 76^{\circ}, 46'; & h^1 : g^1 &= 85^{\circ}, 56'; \\ p : t &= 75^{\circ}, 2'; & h^1 : t &= 62^{\circ}, 47' \quad (\text{Topsöe}). \\ \text{Formes : } & p, h^1, g^1, m, t, o^1, a^1. \end{aligned}$$

Macles avec plan d'assemblage parallèle à p .

Clivage suivant p, m .

Densité, 2,544.

SELS OXYGÉNÉS D'YTTRIUM

§ 16. — SULFITE D'YTTRIUM ($Y^2O^33SO^2, 3HO$ ou $Y^23SO^3, 3H^2O$)

L'hydrate de l'yttria se dissout dans l'eau saturée d'acide sulfureux, et la solution se trouble par l'addition d'alcool ou lorsqu'on la chauffe. Il se dépose une poudre blanche, composée d'aiguilles, qui, séchées dans le vide, possèdent la formule donnée.

§ 17. — SULFATE D'YTTRIUM

Sel anhydre ($Y^2O^33SO^3$ ou Y^23SO^4). — C'est une poudre blanche, terreuse, qui ne subit aucun changement au-dessous du rouge naissant. Densité, 2,612. Chaleur spécifique, 0,1319 (Nilson et Pettersson). Il se dissout aisément dans l'eau refroidie, et 100 parties d'eau dissolvent environ 15 parties de sulfate. La solution commence à déposer des cristaux lorsqu'on la chauffe à 50 degrés.

Sel cristallisé ($Y^2O^33SO^3, 8HO$ ou $Y^23SO^4, 8H^2O$). — Il est isomorphe avec le sulfate de didyme et cristallise dans le système du prisme rhomboïdal oblique.

$$\begin{aligned} p : d^{1/2} &= 65^{\circ}, 13'; & p : a^3 &= 99^{\circ}, 45'; & o^1 : d^{1/2} &= 29^{\circ}, 4' \quad (\text{Topsöe}). \\ \text{Formes habituelles : } & o^1, h^1, p, d^{1/2}, a^3. \end{aligned}$$

Clivages suivant o^4 et h^4 .

Les cristaux sont inaltérables à l'air et moins solubles que le sel anhydre. La chaleur de dissolution est, d'après M. Thomsen, +5,340 cal. Densité, 2,540 et chaleur spécifique 0,2257 (Nilson et Pettersson).

Sel basique. — L'ammoniaque donne avec la solution de sulfate neutre un précipité d'un sel basique, qui correspond à la formule $2 Y^2O^3, SO^3, 10 HO$. La composition varie sans doute selon les circonstances.

§ 18. — SULFATES DOUBLES

Sulfates doubles d'yttrium et de potassium. — Le sel $Y^2O^3 3 SO^3, 4 KOSO^3$ ou $Y^2K^6 7 SO^4$ se dépose par l'évaporation à la température ordinaire des solutions mélangées des sulfates d'yttrium et de potassium. Il forme des croûtes blanches et cristallines, et il est soluble dans une solution saturée de sulfate de potassium.

Lorsqu'on chauffe la solution, on obtient des aiguilles minces de composition $2 Y^2O^3 3 SO^3, 3 KOSO^3$ ou $Y^4K^6 9 SO^4$.

Sulfate double d'yttrium et d'ammonium ($Y^2O^3 3 SO^3, 2 AzH^4OSO^3, 9 HO$ ou $Y^2(AzH^4)^5 SO^4, 9 H^2O$). — On l'obtient en cristaux tabulaires par l'évaporation spontanée de la solution des poids équivalents des sels simples.

Sulfate double d'yttrium et de sodium ($Y^2O^3 3 SO^3, NaOSO^3, 2 HO$ ou $YNa_2 SO^4, H^2O$). — On l'obtient par l'évaporation spontanée de la solution des poids équivalents des sels simples. Il cristallise d'abord du sulfate de sodium, et il se sépare ensuite une poudre amorphe et soluble dans l'eau.

Sulfate double d'yttrium et de méthyle ($Y^2O^3 3 SO^3 3 C^2H^3OSO^3, 18 HO$ ou $Y(C^2H^3)^3 3 SO^4, 9 H^2O$). — Il cristallise en aiguilles fragiles et allongées, solubles dans l'alcool (Alén).

Sulfate double d'yttrium et d'éthyle ($Y^2O^3 3 SO^3, 3 C^4H^5OSO^3, 18 HO$ ou $Y(C^2H^5)^3 3 SO^4, 9 H^2O$). — Il forme des cristaux fort bien développés, qui appartiennent au système hexagonal.

$$b^4 : b^1 = 130^{\circ}, 52' \quad (\text{Topsöe}).$$

Formes : $h^4, a^4 b^4, m$.

Clivage très faible suivant m .

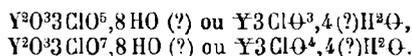
§ 19. — HYPOSULFATE D'YTTRIUM ($Y^2O^3 3 S^2O^5, 18 HO$ ou $Y^2 3 S^2O^6, 18 H^2O$)

On l'obtient en prismes inaltérables à l'air, lorsqu'on évapore dans le vide la

solution, obtenue par la double décomposition entre l'hyposulfate de baryum et le sulfate d'yttrium.

§ 20. — CHLORATE ET PERCHLORATE D'YTTRIUM

Par la double décomposition entre le chlorate ou le perchlorate de baryum et le sulfate d'yttria, on obtient des solutions qui déposent, par l'évaporation dans le vide, des aiguilles minces, fort déliquescentes, correspondant aux formules :



§ 21. — BROMATE D'YTTRIUM ($\text{Y}^2\text{O}^3\text{BrO}^5,18\text{HO}$ ou $\text{Y}^3\text{BrO}^3,9\text{H}^2\text{O}$)

Il forme des aiguilles incolores, aisément solubles dans l'eau.

§ 22. — IODATE D'YTTRIUM ($\text{Y}^2\text{O}^3\text{IO}^5,6\text{HO}$ ou $\text{Y}^3\text{IO}^3,3\text{H}^2\text{O}$)

L'acide iodique donne avec les sels d'yttrium un précipité caséeux, qui devient bientôt pulvérulent et lourd.

§ 23. — PERIODATE D'YTTRIUM

Sel ($\text{Y}^2\text{O}^3\text{IO}^7,8\text{HO}$ ou $\text{Y}^3\text{IO}^5,4\text{H}^2\text{O}$). — Lorsqu'on ajoute de l'acide periodique libre à la solution d'acétate d'yttria, il se forme un précipité qui se dissout dans un excès d'acide periodique. Après quelque temps, il se dépose des cristaux microscopiques et bien formés, qui ne perdent leur eau de cristallisation ni à 100 degrés, ni par dessiccation sur l'acide sulfurique. Calcines, ils dégagent de l'oxygène et des vapeurs d'eau et d'iode et laissent un résidu d'oxyde d'yttria.

Sel ($3\text{Y}^2\text{O}^3,2\text{IO}^7,6\text{HO}$ ou $3\text{Y}^3\text{O}^3,2\text{IO}^7,6\text{H}^2\text{O}$). — Le précipité qu'on obtient par l'acide periodique et par l'acétate d'yttria est blanc, volumineux, et forme après dessiccation des fragments vitreux.

§ 24. — SÉLÉNITES D'YTTRIUM

Sel neutre ($\text{Y}^2\text{O}^3\text{SeO}^2,12\text{HO}$ ou $\text{Y}^3\text{SeO}^3,12\text{H}^2\text{O}$). — Le sélénite de sodium ¹ donne avec le sulfate d'yttria un précipité blanc et non cristallin (Nilson).

Sel acide ($Y^2O^3 4 SeO^2, 5 HO$ ou $Y^2O^3 4 SeO^2, 5 H^2O$). — Ce sel se forme lorsqu'on dissout l'hydrate d'yttria dans l'acide sélénieux, et il se dépose bientôt comme une poudre blanche, composée d'aiguilles microscopiques. On l'obtient aussi par la précipitation de l'azotate d'yttria avec du sélénite acide de potassium, et lorsqu'on chauffe le sel neutre avec de l'acide sélénieux libre en solution. Le sel est peu soluble dans l'eau. Il se dissout aisément dans les acides chlorhydrique et azotique. Chauffé à 110 degrés, il perd 4 équiv. HO.

§ 25. — SÉLÉNIATES D'YTTRIUM

Sel ($Y^2O^3 3 SeO^2, 8 HO$ ou $Y^2O^3 3 SeO^2, 8 H^2O$). — Il cristallise par l'évaporation à douce chaleur de la solution de l'yttria dans l'acide sélénique. Les cristaux sont volumineux, éclatants et incolores, appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique.

$$h^1 : p = 119^{\circ}, 29'; a^1 : p = 139^{\circ}, 9'; p : b^{1/2} = 109^{\circ}, 44' \quad (\text{Topsøe}).$$

Formes observées : $p, h^1, a^1, a^3, b^{1/2}$.

Macles fréquentes; plan d'assemblage parallèle à h^1 .

Densité, 2,895 (Topsøe), 2,915 (Pettersson). Il est inaltérable à l'air et aisément soluble dans l'eau.

Sel ($Y^2O^3 3 SeO^2, 9 HO$ ou $Y^2O^3 3 SeO^2, 9 H^2O$). — Il cristallise à la température ordinaire en tables hexagonales, qui perdent de l'eau à l'air, et deviennent opaques. Il perd par dessiccation sur l'acide sulfurique 3 HO et à 100 et 120 degrés 4 HO. Densité, 2,661 (Pettersson) à 2,78 (Topsøe). Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit.

$$g^1 : \alpha = 98^{\circ}, 9'; \alpha : \alpha = 126^{\circ}, 0' \quad (\text{Topsøe}).$$

Formes habituelles : $g^1, b^{1/2}, b^{1/2} h^{1/4} h^{1/3} = \alpha, h^5, a^1, b^{1/2} b^{1/8} g^{1/3}$.

Clivages suivant g^1 et h^2 . Macles fréquentes avec le plan d'assemblage parallèle à g^1 .

§ 26. — SÉLÉNIATES DOUBLES

Séléniate d'yttrium et de potassium ($Y^2O^3 3 SeO^2, KOSeO^3, 6 HO$ ou $YK_2 SeO^4, 3 H^2O$). — Il cristallise à la température ordinaire des solutions mélangées des sels composants en aiguilles réunies en mamelons. Il est très soluble dans l'eau et perd à 185 degrés 5 équiv. HO.

Séléniate d'yttrium et d'ammonium ($Y^2O^3 3 SeO^2, AzH^4 OSeO^3 6 HO$ ou $YAzH^4 2 SeO^4 3 H^2O$). — Il forme de petites aiguilles, réunies en mamelons, inaltérables à l'air et très solubles dans l'eau. Le sel ne perd rien par dessiccation sur l'acide sulfurique. Chauffé à 100 degrés, il perd 2 équiv. HO, et à 150 encore 2 équiv. HO.

§ 27. — AZOTATE D'YTTTRIUM

Sel neutre ($Y^2O^3 3AzO^3, 10HO$ ou $Y^3AzO^3, 5H^2O$). — Il forme des cristaux volumineux, incolores, déliquescents. Le sel perd à 100 degrés ou par dessiccation sur l'acide sulfurique 6 équiv. HO.

Sel basique ($2Y^2O^3, 3AzO^5, 9HO$ ou $2Y^2O^3, 3Az^2O^5, 9H^2O$). — Lorsqu'on fond le sel neutre, il se dégage d'abord de l'eau et de l'acide azotique, et plus tard des vapeurs rouges. La masse refroidie à cette époque forme un verre transparent, qui se dissout aisément dans l'eau bouillante. La solution saturée à chaud dépose, par refroidissement, des prismes (Bahr et Bunsen). L'eau pure décompose le sel en précipitant des sels basiques insolubles.

§ 28. — PLATINOAZOTITE D'YTTTRIUM ($Y^2 3Az^2 O^3 Pt, 9$ et $21HO$ ou $Y^2 3Az^4 O^8 Pt, 9$ et $21H^2O$)

M. Nilson a obtenu le sel à 9HO en prismes obliques, jaune-citron, inaltérables à l'air et aisément solubles dans l'eau. Le sel à 21HO forme des cristaux volumineux incolores ou faiblement jaunes et inaltérables à l'air. Chauffé à 100 degrés, il perd 18HO.

§ 29. — PLATINOIODOAZOTITE D'YTTTRIUM ($Y^2 3AzO^4 IPt, 27HO$ ou $Y^2 3Az^2 O^4 I^2 Pt, 27H^2O$)

Il forme une masse cristalline, jaune verdâtre (Nilson).

§ 30. — ORTHOPHOSPHATE D'YTTTRIUM

Sel neutre ($Y^2O^3PO^5$ ou YPO^4). — Il se trouve dans la nature à l'état de *xénotime*, qui cristallise dans le système tétragonal.

$$b^{1/2} : b^{1/2} = 82^{\circ}, 0'.$$

Formes : $b^{1/2}, m$.

Clivage suivant m .

Densité, 4,45-4,56 ; dureté, 5. Infusible. Couleur rougeâtre. Par la fusion du chlorure d'yttrium avec le phosphate hydraté, M. Radominsky a obtenu le xénotime artificiel. Par l'addition d'acide phosphorique libre à la solution de l'azotate d'yttrium, on obtient d'abord un précipité blanc et amorphe, qui, en contact avec la solution d'une chaleur douce, se change bientôt en une poudre blanche et cristalline ayant pour composition $Y^2O^3, P^2O^3, 4HO$ ou $YPO^4, 2H^2O$.

§ 31. — PYROPHOSPHATE D'YTTRIUM ($Y^2O^3HO_2PO^5, 7HO$ ou $YHP^2O^7, 3^{1/2}H^2O$)

L'acide pyrophosphorique dissout l'hydrate d'yttrium, et la solution dépose après quelques jours des globules blancs, assez durs et infusibles. Par dessiccation sur l'acide sulfurique le sel perd 6 équiv. HO.

§ 32. — PYROPHOSPHATE D'YTTRIUM ET DE SODIUM ($Y^2O^3NaO_2PO^5$ ou $YNaP^2O^7$)

Par l'action du sel de phosphore en fusion sur l'oxyde d'yttria, M. Wallroth a obtenu ce sel en prismes microscopiques, infusibles sur la lame de platine et très solubles dans les acides.

§ 33. — MÉTAPHOSPHATE D'YTTRIUM ($Y^2O^3PO^5$ ou Y_3PO^3)

On l'obtient par la calcination au rouge du résidu laissé par l'évaporation de l'azotate d'yttrium avec de l'acide phosphorique. En traitant la masse fondue par l'eau, il se sépare une poudre insoluble, blanche et cristalline.

§ 34. — SILICATE D'YTTRIUM

Il rentre en abondance dans la composition de la gadolinite, minéral noir à l'éclat résinoïde, quelquefois cristallisé. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

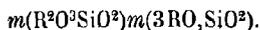
$$m : m = 116^{\circ}, 0'; b^{1/2} : b^{1/2} = 120^{\circ}, 56'; d^{1/2} : d^{1/2} = 121^{\circ}, 10' \quad (\text{Waage}).$$

Formes : $m, b^{1/2}, d^{1/2}, e^1, e^2$ et plusieurs autres.

Dureté, 6,5-7 ; densité, 4-4,3.

La gadolinite est facilement attaquée par les acides, avec séparation de silice gélatineuse. Quelques variétés présentent, lorsqu'on les chauffe, un phénomène particulier d'ignition, après lequel elles ne fondent plus au chalumeau. D'autres variétés se boursoufflent.

La composition de la gadolinite paraît être :



§ 35. — SILICO-TITANATE D'YTTRIUM

Il se trouve dans la nature comme *ytrotitanite* ou *keilhauite*, cristallisé

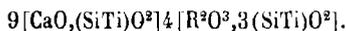
dans le système du prisme rhomboïdal oblique, isomorphe avec la titanite.

$$m : m = 114^{\circ}, 0'; m : b^{1/2} = 135^{\circ}, 0'; m : d^{1/2} = 151^{\circ}, 0' \quad (\text{Forbes et Dahll}).$$

Formes : $m, b^{1/2}, d^{1/2}, b^1, p, h^1.$

Dureté, 6-7 ; densité, 3,51-3,72.

La couleur est brune. Chauffé au chalumeau, le minéral fond assez facilement. Il est complètement décomposable par les acides. L'yttrötitanite consiste en un mélange isomorphe de silicates et titanates de calcium et d'yttrium, etc. :



§ 36. — TANTALO-NIOBATES D'YTTRIUM

Dans la nature on trouve au nombre des minéraux rares renfermant des mélanges complexes de tantalates, niobates et souvent de titanates des terres d'yttria et de la célite :

1° La *fergusonite* [$m(3\text{RO}, \text{Nb}^2\text{O}^5) n(\text{R}^2\text{O}^3, \text{Nb}^2\text{O}^5) x\text{HO}$]. Ce minéral forme des cristaux appartenant au système tétragonal, isomorphes avec la schééelite.

$$b^{1/2} : b^{1/2} = 128^{\circ}, 28' \quad (\text{Miller}).$$

Formes : $b^{1/2}, h^5, p, a^5.$

Clivage suivant $p^{1/2}$. Dureté, 5,5-6 ; densité, 5,6-5,9.

2° L'*yttrötantale* [$5(2\text{RO}, \text{Ta}^2\text{O}^5, 3\text{HO}) 2(2\text{R}^2\text{O}^3, 3\text{Ta}^2\text{O}^5, 3\text{HO})$]. Elle cristallise dans le système du prisme rhomboïdal droit.

$$m : m = 121^{\circ}, 48'; e^{1/2} : p = 103^{\circ}, 26' \quad (\text{Nordenskiöld}).$$

Formes : $m, p, e^{1/2}, g^1.$

Clivage suivant g^1 . Dureté, 5-5,5 ; densité, 5,39-5,67.

3° L'*euxénite* $\left\{ \begin{matrix} \text{RO}, \text{Nb}^2\text{O}^5 \\ \text{R}^2\text{O}^3, 3\text{Nb}^2\text{O}^5 \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} \text{RO}, \text{TiO}^2 \\ \text{R}^2\text{O}^3, 3\text{TiO}^2 \end{matrix} \right\} + x\text{HO}$. Elle cristallise dans le système du prisme rhomboïdal droit.

$$m : m = 126^{\circ}; a^{1/2} : h^1 = 154^{\circ}, 30' \quad (\text{Dahll}).$$

Densité, 4,6-4,99 ; dureté, 6,5.

4° Le *polykras*. Ce minéral paraît avoir la même formule générale que l'euxénite. Il cristallise dans le système du prisme rhomboïdal droit :

$$m : m = 140^\circ; b^{1/2} : b^{1/2} = 152^\circ, 0'.$$

Formes : $g^1, m, b^{1/2}, a^{1/2}$.

Dureté, 5-6; densité, 5-5,15.

5. La *samarските* $8[(2R^2O^3, 3Nb^2O^5)(2R^2O^3, 5UO^3)]$. — Elle appartient au système du prisme rhomboïdal droit.

$$m : m = 122^\circ, 46'; a^1 : a^1 = 93^\circ, 0' \quad (\text{Edw. Dana}).$$

Formes : $g^1, h^1, a^1, g^3, b^{1/2}, m, e^3$.

Clivage suivant g^1 . Dureté, 5-6; densité, 5,614-5,76.

§ 37. — CARBONATE D'YTRIUM ($Y^2O^3CO^2, 3HO$ ou $Y^23CO^3, 3H^2O$)

Il se trouve souvent comme une pellicule blanche sur la gadolinite. Il a été obtenu par l'action de l'acide carbonique sur l'hydrate en suspension dans l'eau. C'est une poudre blanche en cristaux indistincts et assez lourde. Le précipité qu'on obtient dans les sels d'yttrium avec des carbonates alcalins est, après dessiccation, une poudre blanche. Le carbonate d'yttrium est soluble dans la solution des carbonates alcalins.

§ 38. — CARBONATES DOUBLES

Carbonate d'yttrium et d'ammonium ($Y^2O^3CO^2, AzH^4OCO^2, 2HO$ ou $YAzH^42CO^3, H^2O$). — Lorsqu'on ajoute goutte à goutte de l'azotate d'yttrium dans un excès de carbonate d'ammonium, on obtient un précipité volumineux, qui, soumis à la digestion avec un excès de carbonate d'ammonium, devient au bout de quelques jours lourd et cristallin. Très peu d'yttria reste dans le liquide.

Carbonate d'yttrium et de sodium ($Y^2O^3CO^2, NaOCO^2, 12HO$ ou $YNa2CO^3, 6H^2O$). — Lorsqu'on ajoute du chlorure d'yttria à un excès de carbonate de soude, on obtient un précipité blanc et volumineux qui, par digestion à douce chaleur avec une solution de carbonate de soude, se transforme en aiguilles minces et flexibles. Par dessiccation sur l'acide sulfurique, le sel double perd 8 équiv. HO.

§ 39. — FORMIATE D'YTRIUM ($Y^2O^3C^2HO^3, 4HO$ ou $Y3CHO^3, 2H^2O$)

Il est très soluble et se dépose d'une solution sirupeuse en masses mamelonnées, composées d'aiguilles serrées. Le sel ne s'altère pas par dessiccation sur l'acide sulfurique, mais il perd à 100-110 degrés la totalité de son eau de cristallisation. Par la calcination il se boursoufle énormément et donne un résidu d'yttria très volumineux (Cleve).

Le formiate d'yttrium cristallise, d'après M. Roscoë, avec le formiate de terbium, qui à l'état de pureté est une poudre peu soluble. Les cristaux renfermant de l'yttria et de la terbine sont assez larges et bien formés, incolores. Ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit.

$$m : m = 97^{\circ}, 10'; e^t : e^t = 67^{\circ}, 30' \quad (\text{Roscoë}).$$

Formes : m, e^t, o^t .

§ 40. — ACÉTATE D'YTRURIUM ($Y^2O^33C^4H^3O^3, 8HO$
ou $Y3\epsilon^2H^3\theta^2, 4H^2\theta$)

La solution de l'yttria dans l'acide acétique dépose, par refroidissement, des petits cristaux, assez solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. Ils exigent pour se dissoudre environ 10 parties d'eau à la température ordinaire (Cleve). Le sel cristallise dans le système du prisme rhomboïdal doublement oblique.

$$p : g^t = 68^{\circ}, 30'; p : h^t = 74^{\circ}, 21'; h^t, g^t = 106^{\circ}, 53';$$

$$p : e^t = 57^{\circ}, 32'; p : c^{1/2} = 67^{\circ}, 48' \quad (\text{Topsöe}).$$

Formes : $p, h^t, g^t, t, c^{1/2}, o^t, e^t$.

Clivage très facile suivant $h^t, g^t, c^{1/2}$.

Densité, 1,696.

§ 41. — PROPIONATE D'YTRURIUM ($Y^2O^33C^6H^5O^3, 6HO$ ou $Y3\epsilon^3H^5\theta^2, 3H^2\theta$)

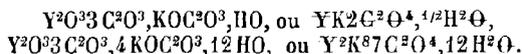
Il forme de petits cristaux tabulaires bien nets (Cleve).

§ 42. — OXALATE D'YTRURIUM ($Y^2O^33C^2O^3, 3HO$ ou $Y^23\epsilon^2\theta^4, 3H^2\theta$)

Il se précipite comme une poudre blanche et cristalline par l'addition d'acide oxalique aux solutions des sels d'yttrium. L'oxalate, séché à 130 degrés, possède la formule donnée. Il est presque insoluble dans l'eau pure et exige pour se dissoudre plus de 7000 parties d'eau. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau acidulée. Une partie exige 495 parties d'eau, contenant 3,7 pour 100 HCl. Il est peu soluble dans une solution bouillante d'oxalate d'ammonium et aisément soluble dans une solution neutre et bouillante d'oxalate de potassium.

§ 43. — OXALATES DOUBLES D'YTRURIUM ET DE POTASSIUM

Il en existe deux :



Le premier de ces deux sels se dépose comme une poudre amorphe lorsqu'on précipite un sel d'yttrium avec du bioxalate potassique. Séché à 120 degrés, le précipité possède la formule donnée.

Le deuxième sel se forme par l'addition d'oxalate d'yttrium à une solution bouillante d'oxalate de potassium. Par le refroidissement le sel double se sépare en petits cristaux tabulaires. L'eau le décompose.

§ 44. — SUCCINATE D'YTTRIUM ($2\text{Y}^2\text{O}^3, 3\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^6, 8\text{HO}$
ou $\text{Y}3\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4, 4\text{H}^2\text{O}$)

Le succinate d'ammonium ne produit aucun précipité dans la solution froide d'azotate d'yttrium ; mais, lorsqu'on chauffe, il se forme un dépôt considérable d'aiguilles blanches et microscopiques. Séché sur l'acide sulfurique, le sel possède à peu près la formule donnée (Cleve).

§ 45. — TARTRATE D'YTTRIUM ($\text{Y}^2\text{O}^3, \text{HO}, 2\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}, 6\text{HO}$
ou $\text{YH}2\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6, 3\text{H}^2\text{O}$)

L'acide tartrique donne avec l'acétate d'yttrium un précipité peu soluble composé de petits prismes courts (Cleve).

§ 46. — PICRATE D'YTTRIUM ($\text{Y}^2\text{O}^33\text{C}^{12}\text{H}^2(\text{AzO}^2)^3\text{O}, 18\text{HO}$
ou $\text{Y}3\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^3\text{O}, 9\text{H}^2\text{O}$)

Il forme des prismes allongés, aplatis et striés, d'une couleur jaune. Chauffé avec de l'eau, le sel fond en huile avant de se dissoudre.

CARACTÈRES DES SELS D'YTTRIUM

Les sels d'yttrium sont incolores, en partie solubles dans l'eau. Leurs solutions ne présentent aucun spectre d'absorption. Leur saveur est très sucrée et astringente.

La *potasse* et la *soude caustiques* donnent avec les sels d'yttrium un précipité blanc et volumineux d'hydrate insoluble dans un excès d'alcali.

L'*ammoniaque* précipite des sels basiques. En présence de l'acide tartrique, on obtient avec ce réactif une précipitation qui devient complète après quelques jours.

Le *sulfure d'ammonium* donne un précipité d'hydrate.

Les *carbonates alcalins* précipitent du carbonate d'yttria, peu soluble dans un excès des réactifs.

Le *carbonate de baryum* précipite l'yttria déjà à la température ordinaire ; complètement, lorsqu'on chauffe.

Les *sulfates de potassium et de sodium* donnent, avec des solutions concentrées, des sels doubles, qui se séparent surtout lorsqu'on chauffe la solution. Dans les solutions diluées, aucun précipité ne se forme même à saturation complète de la solution avec les sulfates alcalins.

L'*acide oxalique* précipite des solutions, même assez acidulées, l'oxalate comme une masse blanche et caséuse, qui se change bientôt en une poudre cristalline. L'oxalate d'yttria est soluble dans les acides concentrés et plus soluble que les oxalates de didyme et de terbium. Il ne se dissout que très peu dans une solution bouillante d'oxalate d'ammonium.

Les *oxalates alcalins* donnent, avec les sels d'yttrium, un précipité pulvérulent de sels doubles, qui, calcinés, laissent un résidu contenant beaucoup d'alcali.

RÉACTIONS DES COMPOSÉS DE L'YTTRIUM AU CHALUMEAU

L'yttria donne, avec le borax et le sel de phosphore, des perles transparentes, qui après saturation deviennent opaques.

DOSAGE ET SÉPARATION DE L'YTTRIUM

On dose l'yttrium comme oxyde, infusible et inaltérable même au blanc. On peut précipiter l'yttria comme oxalate par l'addition d'acide oxalique aux solutions presque neutres, concentrées et exemptes de sels alcalins. Par une forte calcination, on obtient au moyen de l'oxalate d'yttria pure. On peut aussi précipiter l'yttria comme hydrate avec un excès de soude caustique à l'ébullition. Avec de l'ammoniaque, on n'obtient que des sels basiques, qui renferment beaucoup d'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique, etc.

On peut séparer l'yttria des autres oxydes à l'aide de l'hydrogène sulfuré, qui ne précipite pas les sels d'yttria, et des alcalis et terres alcalines par l'ammoniaque. De l'alumine, du fer, de la glucine et de la zircone, on peut séparer l'yttria à l'aide de l'acide oxalique. Des oxydes du groupe du cérium, on la sépare à l'aide du sulfate potassique. Pour la séparation des terres d'yttria, il n'y a pas de méthodes analytiques. S'il s'agit de l'analyse des minéraux, contenant l'yttria, il faut déterminer l'équivalent de l'oxyde par sa transformation en sulfate.

BIBLIOGRAPHIE

- ALÉN. — Sels doubles de cyanure de mercure et des chlorures des métaux à terres. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1876, n° 8, 9. *Bull. Soc. chim.* [2], XXVII, 365.
- Sels des acides méthyl-, éthyl- et amyl-sulfuriques. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar* 1880, n° 8, 17, 39, 50.
- AUER VON WELSBACH. — Sur les terres de la gadolinite d'Ytterby. *Monatshefte für Chemie*, IV, 630 (1883).
- BAHR ET BUNSEN. — Sur l'erbine et l'yttria. *Ann. der Chem.*, CXXXVII, 1 (1866).
- BERLIN. — Contribution à la connaissance de l'yttria et de ses composés. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, 1835, 209.
- Sur les oxydes dans l'yttria brute. *Förhandlingar oïd naturforskaremötet i Kiöbenhavn*, 1860, 448.
- BERZELIUS. — Recherches sur la composition de la gadolinite. *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi*, IV, 217 (1815).
- CLEVE. — Contribution à la chimie des métaux à terres. Yttrium et erbium. *Bihang till Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, II, n° 12 (1874). *Bull. Soc. chim.* [2], XXI, 344.
- Sur les chlorostannates des terres des rares. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1879, n° 2, 49. *Bull. Soc. chim.*, XXXI, 195.
- Sur le poids atomique de l'yttrium. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1882, n° 9, 3. *Bull. Soc. chim.*, XXXIX, 120.
- CLEVE ET HÖGLUND. — Sur les composés d'yttrium et d'erbium. *Bihang till Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, I, n° 18 (1873). *Bull. Soc. chim.* [2], XVIII, 193 et 289.
- DELAFONTAINE. Matériaux pour servir à l'histoire des métaux de la cériite et de la gadolinite. *Arch. des sc. phys. et nat.*, XXI, 97 (1864) et XXII, 30 (1865).
- Sur un nouveau métal, le philippium. *Comptes rendus*, LXXXVII, 559 (1878).
- EKEBERG. — Sur les propriétés de l'yttria, comparée à la glucine, etc. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, 1802, 68.
- GADOLIN. — Recherches sur un minéral noir et lourd de la carrière d'Ytterby en Roslagen. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, 174, 137.
- GEMELIN-KRAUT. — Handbuch (1878).
- MENDELEJEV. — Sur la périodicité des éléments chimiques. *Ann. der Chem.*, VIII, suppl. 1872 133.
- MOSANDER. — Sur les nouveaux métaux lanthane et didyme, qui accompagnent le cérium, et sur l'erbium et terbium, qui accompagnent l'yttrium. *Journ. für prakt. Chemie*, XXX, 27 *London Edinburgh and Dublin philosophical Magazine*, oct. 1843, 251.
- NILSON. — Recherches sur les sélénites. *Acta Reg. Soc. Scientiar. Upsaliensis* [3], IX, 2, 1875.
- Recherches sur les chlorosels et azotites doubles de platine. *Acta Reg. Soc. Scientiar. Upsaliensis*, 1877, n° 15.
- Sur les plato-iodo-azotites. *Acta Reg. Soc. Scientiar. Upsaliensis* [3], X, 2, n° 16 (1879).
- NILSON ET PETERSSON. — Sur la chaleur et le volume spécifiques des terres rares et de leurs sulfates. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1880, n° 6, 45.
- POPP. — Sur la terre d'yttria. Göttingen, 1864 (Thèses). *Ann. der Chem.*, CXXXI, 179 (1864).
- RADOMINSKY. — Mémoire sur la production de la monazite et de la xénotime. *Bull. Soc. chim.* [2], XX, III, 177.
- ROSCOE. — Sur quelques terres de la samarskite. *Deutsch. Gesellsch.*, XV, 1274 (1882).
- SCHERRER. — Recherches sur l'allanite, l'orthite, la cériite et la gadolinite. *Ann. de Poggend.*, LI, 468 (1840).
- Recherches sur la gadolinite, l'allanite, etc. *Ann. de Poggend.*, LVI, 479 (1842).
- SORET. — Sur les spectres d'absorption du didyme et de quelques autres substances extraites de la samarskite. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 422 (1879).
- Sur les spectres des terres faisant partie du groupe de l'yttria. *Comptes rendus*, LXXXIX, 521 (1879).

- SORET. — Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violet. *Arch. des sc. phys. et nat.* [3], IV, 261.
- THALÉN. — Sur les spectres de l'yttrium, de l'erbium, du didyme et du lanthane. *Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, XII, n° 4, 1874.
- THOMSEN. — La chaleur de neutralisation des oxydes de lanthane, de cérium, d'yttrium et d'erbium. *Deutsch. Gesellsch.*, VI, 31 (1873) *Thermochemische. Untersuchungen*, I, 372 (1882).
- TOPSÖE. — Contributions à la connaissance cristallographique des sels des terres rares. *Bihang till Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*, II, n° 5 (1874).
- WALLROTH. — Sur l'action du sel de phosphore sur les oxydes. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1883, n° 3, 21.
- WURTZ. — Dictionnaire de chimie pure et appliquée.
-

L'HOLMIUM

PAR

P.-T. CLEVE

Professeur à l'Université d'Upsale (Suède)

Nous avons déjà mentionné que M. Soret a le premier remarqué dans le spectre de l'ancienne erbine des raies d'un oxyde, noté par lui x. Plus tard, M. Cleve a appelé le métal de cet oxyde holmium, nom qui a été adopté par M. Soret. On n'a pas encore isolé la holmine. Elle paraît être jaune et donner des sels orangés. Le poids atomique doit être un peu inférieur au poids atomique de l'erbium.

Le spectre d'absorption des sels de l'holmium est caractérisé, d'après M. Soret, par les bandes suivantes :

Couleur.	Longueur d'onde
Rouge	{ 804 (?) très forte. 753,5 assez faible. 640,4 } très caractéristique.
Vert	{ 536,3 } 485,5 assez faible.
Bleu	{ 474,5 très faible. 453 à 449 large et intense, coïncidant avec une bande de l'erbine.
Indigo (?)..	430 douteuse.
Violet	414,5 bande se dégradant du côté le moins réfrangible.
Ultra-violet solaire.	{ 389-387 assez forte. 368-360 très forte, maximum d'intensité vers 364, se dégradant des deux côtés. 347-353 large et forte. 340-336 beaucoup moins apparente, maximum à 337. 332,5 bande plus pâle. 327 très noire, se dégradant surtout du côté le moins réfrangible.
Ultra-violet extrême.	{ 270-240. 219,5.

BIBLIOGRAPHIE

- CLEVE. — Sur deux nouveaux éléments dans l'erbinc. *Comptes rendus*, LXXXIX, 478 (1879).
— Sur l'erbinc. *Comptes rendus*, LXXXIX, 708 (1879).
SORET. — Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violet. *Arch. des sc. phys. et nat.*,
LXIII, 99 et 100 (1878) et [3] IV, 261 (1880).
-- Sur les spectres des terres faisant partie du groupe de l'yttria. *Comptes rendus*, LXXXIX,
521 (1879) et XCI, 378 (1880).
-

L'ERBIUM

ET SES COMPOSÉS

PAR

P.-T. CLEVE

Professeur à l'Université d'Upsala (Suède)

Équivalent: Er = 83. Poids atomique: Er = 166.

Nous avons déjà, à propos de l'yttrium, fait voir que l'ancienne erbine est un mélange complexe. Par cette raison, nous croyons inutile de résumer les recherches sur les composés de l'ancienne erbine. Du reste, la composition et la forme cristalline de la plupart des sels de l'ancienne erbine sont analogues avec celles des composés correspondants de l'yttrium. Leur couleur est rose et leur solubilité en général plus grande que celle des composés de l'yttrium. Nous nous bornerons enfin à décrire ici seulement les composés de l'erbium pur.

§ 1. — CARACTÈRES SPECTRAUX DE L'ERBIUM

Les sels d'erbium sont remarquables par leur spectre d'absorption, découvert par Bahr.

Ce spectre est composé, d'après M. Thalén, des bandes suivantes :

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
Rouge.....	{ 666-668 651,5-654,5 47,5-651,5	faible. forte. demi-forte.
Jaune.....	540,0-541,6	demi-forte

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
Vert.....	{ 522,5-523,5	très forte.
	{ 518,5-522,5	forte.
Bleu.....	486,5-487,7	forte.
Indigo.....	447,5-451,5	demi-forte.

M. Soret indique encore deux bandes, l'une dans l'indigo, de longueur d'onde 442,5, et l'autre dans le bleu, de longueur d'onde 468.

Dans la partie ultra-violette du spectre il y a, d'après M. Soret, les bandes suivantes :

408-404,5,
380-378,5,
365-363,5.
357.

Chauffée avec du borax dans un bec de gaz, l'erbène donne un beau spectre de bandes lumineuses, correspondant aux bandes noires d'absorption.

Les raies de l'erbium à l'étincelle sont en général très faibles. M. Thalén a enregistré les suivantes :

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
Orange.....	{ 6076,0	4
	{ 6044,0	5
	{ 6014,5	5
	{ 5881,0	4
	{ 5871,0	4
Jaune.....	{ 5854,0	5
	{ 5850,0	6
	{ 5826,0	2
	{ 5762,0	3
	{ 5756,0	4
	{ 5738,0	5
	{ 5732,0	5
	{ 5626,0	6
Vert.....	{ 5485,0	4
	{ 5456,0	5
	{ 5343,5	3
	{ 5256,0	2
	{ 5217,0	3
	{ 5188,0	3
	{ 5164,0	4
	{ 5133,0	5
Vert.....	{ 5070,0	5
	{ 5041,5	5
	{ 4951,0	2
	{ 4951,0	2

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
	4899,0	2
	4871,5	3
	4830,0	4
	4819,0	3
	4794,5	4
	4762,0	5
Bleu.	4758,0	5
	4750,0	6
	4678,0	5
	4674,0	2
	4605,5	2
	4565,5	6
	4562,5	5
	4552,5	5
	4500,5	3
	4474,5	6
Indigo.	4458,5	5 large.
	4419,0	4
	4409,0	5
	4326,0	6

§ 2. — ÉQUIVALENT

En 1880, M. Cleve a déterminé l'équivalent de l'erbium pur par la synthèse du sulfate d'une quantité déterminée d'erbine. Il trouva comme moyenne de trois expériences le nombre 83,08, qui n'a pas subi de changement par le fractionnement de l'azotate.

COMPOSÉS DE L'ERBIUM

§ 3. — OXYDE D'ERBIUM OU ERBINE (Er^2O^3 ou $\text{Er}^2\text{O}^{3'}$)

C'est une poudre terreuse, infusible, de la couleur rose la plus pure. La lumière réfléchie par l'oxyde sec présente des bandes d'absorption. La densité est 8,64. Chaleur spécifique, 0,065 (Nilson et Pettersson). Il se dissout avec difficulté dans les acides étendus, mais aisément dans les acides concentrés.

SELS DE L'ERBIUM

Ils sont d'une couleur rose plus ou moins foncée. Les solutions sont aussi rouges, d'une intensité assez grande. Une solution de l'azotate, contenant 1 pour 100 de l'oxyde, est encore rose. Les bandes d'absorption sont visibles même dans les solutions presque incolores. Dans une couche de 5 centimètres, on voit

distinctement les bandes 522,5-523,5 et 486-487,7, lorsque la solution renferme seulement 0,08 pour 100 d'erbine.

§ 4. — SULFATE D'ERBIUM ($\text{Er}^2\text{O}^3\text{3SO}^3, 8\text{HO}$ ou $\text{Er}^2\text{3SO}^4, 8\text{H}^2\text{O}$)

Il forme des cristaux éclatants, d'une belle couleur rose. 100 parties d'eau bouillante dissolvent 4,73 parties de sel cristallisé. Densité, 3,180; chaleur spécifique, 0,1808. Le sulfate anhydre possède la densité 3,678 et la chaleur spécifique 0,104 (Nilson et Pettersson).

§ 5. — SULFATES DOUBLES

Sulfate double d'erbium et de potassium ($\text{Er}^2\text{O}^3\text{3SO}^3, \text{KOSO}^3, 4\text{HO}$ ou $\text{ErK2SO}^4, 2\text{H}^2\text{O}$). — D'une solution, contenant du sel potassique en excès, il se dépose d'abord du sulfate potassique, et ensuite des croûtes rouges et cristallines, qui sont très solubles.

Sulfate double d'erbium et d'ammonium ($\text{Er}^2\text{O}^3\text{3SO}^3, \text{AzH}^4\text{OSO}^3, 8\text{HO}$ ou $\text{ErAzH}^2\text{2SO}^4, 4\text{H}^2\text{O}$). — Il forme des mamelons rouges d'aiguilles serrées.

§ 6. — AZOTATE D'ERBIUM ($\text{Er}^2\text{O}^3\text{3AzO}^5, 10\text{HO}$ ou $\text{Er3AzO}^3, 5\text{H}^2\text{O}$)

Il forme des cristaux rouges, non déliquescents.

§ 7. — PYROPHOSPHATE D'ERBIUM ET DE SODIUM ($\text{Er}^2\text{O}^3, \text{NaO2PO}^5$
ou ErNaP^2O^7)

Il se forme par l'action du sel de phosphore en fusion sur l'erbine. C'est une poudre rose, composée d'aiguilles microscopiques (Wallroth).

§ 8. — SÉLÉNITE D'ERBIUM ($\text{Er}^2\text{O}^3\text{4SeO}^2, 5\text{HO}$ ou $\text{Er}^2\text{Se}^4\text{O}^{11}, 5\text{H}^2\text{O}$)

La solution d'azotate d'erbium n'est pas précipitée par l'acide sélénieux, mais en ajoutant de l'alcool jusqu'à ce que le liquide se trouble, il se forme des aiguilles microscopiques réunies en masses arrondies. Le sel perd 4 équiv. HO à 115 degrés.

§ 9. — OXALATE D'ERBIUM ($\text{Er}^2\text{O}^3\text{3C}^2\text{O}^3, 9\text{HO}$ ou $\text{Er}^2\text{3C}^2\text{O}^4, 9\text{H}^2\text{O}$)

Par l'addition d'acide oxalique aux sels d'erbium, on obtient, suivant les

circonstances, un précipité caséeux, visqueux ou pulvérulent et composé de cristaux microscopiques. Le sel séché à 115 degrés renferme 5 équiv. HO.

§ 10. — FORMIATE D'ERBIUM ($\text{ErO}^2\text{3C}^2\text{HO}^2, 4\text{HO}$ ou $\text{Er3ErHO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$)

Il forme par l'évaporation spontanée de la solution des cristaux nets et éclatants d'une belle couleur rouge. Lorsqu'on met l'oxyde anhydre dans l'acide formique dilué et bouillant, il ne paraît subir aucun changement, mais il s'est néanmoins transformé en sel anhydre, qui, laissé longtemps en contact avec de l'eau, s'hydrate et se dissout complètement. Cette solution donne, par l'évaporation à la température ordinaire, soit de beaux cristaux, soit un sirop, qui se solidifie en une masse radiée.

§ 11. — PLATINOCYANURE D'ERBIUM ($\text{Er}(\text{C}^2\text{Az})^3\text{PtC}^2\text{Az}, 21\text{HO}$
ou $\text{Er}^2(\text{CAz})^{12}\text{Pt}^2, 21\text{H}^2\text{O}$)

On l'obtient par la double décomposition entre le sulfate d'erbiurn et le platino-cyanure de baryum. La solution rose pâle dépose par l'évaporation lente des cristaux brillants d'une couleur rouge foncé, reflétant sur certaines faces de la lumière verte, sur d'autres de la lumière vert métallique. Il est inaltérable à l'air, assez soluble. Séché à 150 degrés, ce sel forme une poudre jaune, qui renferme 2 équiv. HO.

BIBLIOGRAPHIE

- CLEVE. — Sur l'erbine. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1880, n° 7, 3. *Comptes rendus*, XCI, 381 (1800).
- NILSON ET PETTERSSON. — Sur la chaleur et le volume spécifiques des terres rares et de leurs sulfates. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1880, n° 5, 45.
- SORET. — Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violet. *Arch. des sc. phys. et nat.* [2], LXIII, 41, 1878 et [3] IV, 261 (1880).
- THALÉN. — Recherches sur les spectres du scandium, de l'ytterbium, de l'erbiurn et du thulium. *Oefversigt af Kongl. Sv. vetensk. Akad. Förhandlingar*, 1881, n° 6, 13.
- WALLROTH. — Sur l'action du sel de phosphore sur les oxydes. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhanlingar*, 1883, n° 3, 40.

LE THULIUM

PAR

P.-T. CLEVE

Professeur à l'Université d'Upsale (Suède)

Dans les fractions intermédiaires entre l'ytterbine et l'erbine, qu'on obtient par des décompositions partielles des azotates des terres d'yttria, il se trouve un oxyde, qu'on n'a pas encore pu isoler à l'état de pureté, mais qui est caractérisé par ses spectres.

Les sels de thulium présentent un spectre d'absorption composé d'une bande très intense dans la partie rouge, de longueur d'onde 680-707, et d'une autre dans la partie bleue, longueur d'onde 465. Cette dernière bande est visible seulement dans les solutions riches en thuline, et elle est alors assez large, mais peu intense. Lorsqu'on chauffe au bec de gaz l'oxyde de thulium avec du borax, on obtient un spectre d'émission composé d'une bande lumineuse, correspondant exactement à la bande d'absorption dans la partie rouge du spectre, et d'une autre bleue, de longueur d'onde 476, qui manque dans le spectre d'absorption de la thuline. On ne voit pas trace, dans le spectre de la thuline, d'une bande lumineuse correspondant à la bande d'absorption 465, mais bien dans le spectre de l'erbine.

Le spectre d'émission à l'étincelle est, d'après M. Thalén, très faible. Il contient seulement une ligne orangée assez forte. M. Thalén a enregistré les raies suivantes :

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
Orange.	5961,5	6
	5896,0	2
Jaune.	5675,0	4
Vert.	5305,7	2
	5033,5	3
Bleu.	4733,0	6
	4615,0	5

ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE.

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
Indigo.	{ 4522,0	4
	{ 4481,0	5
	{ 4386,5	4
	{ 4359,5	4
Violet.	{ 4241,5	5
	{ 4204,0	5
	{ 4187,5	5
	{ 4106,5	6
	{ 4093,0	6

BIBLIOGRAPHIE

- CLEVE. — Sur le thulium. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1880, n° 7, 9.
 THALÉN. — Recherches sur les spectres du scandium, etc. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1881, n° 6, 13.
-

L'YTTERBIUM

ET SES COMPOSÉS

PAR

P.-T. CLEVE

Professeur à l'Université d'Upsala (Suède).

Équivalent : Yb = 86,5. Poids atomique : Yb = 173.

§ 1. — HISTORIQUE ET ÉQUIVALENT

En 1878, M. Marignac trouva que l'ancienne erbine était un mélange, et qu'elle renferme un oxyde inconnu, qu'il appela ytterbine. Il trouva l'équivalent du radical métallique de cet oxyde (supposé Yb^2O^3) égal à 86,25. Plus tard, M. Nilson a trouvé le nombre 86,5, comme moyenne de sept déterminations avec un oxyde ne donnant pas de raies d'absorption.

§ 2. — CARACTÈRES SPECTRAUX

Les solutions des sels d'ytterbium sont incolores et ne produisent aucun spectre d'absorption dans la partie visible du spectrum. Dans l'ultra-violet extrême, le spectre se distingue facilement à la longueur d'onde 275, où on aperçoit un affaiblissement. Il y a aussi des affaiblissements à 257-252, 232-231 et à 227. On ne distingue rien au delà (Soret).

Le spectre à l'étincelle est composé d'un grand nombre de raies fort brillantes. Il a été examiné par M. Thalén et par M. Lecoq de Boisbaudran, mais le dernier savant, qui n'a pas employé un courant de la même tension que M. Thalén, a trouvé un spectre tout différent.

Nous donnons ici la liste des raies électriques d'après Thalén.

ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE.

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
Rouge.....	6489,0	5
	6463,0	5
	6274,0	5
	6261,0	6
	6221,0	1
	6199,0	6
	6159,5	4
Orange.....	6151,5	4
	6054,0	6
	6004,0	3
	5990,0	4
	5983,5	3
	5944,0	4
	5907,0	6
	5836,0	3
	5818,0	3
	5770,0	4
	5766,0	5
	5749,5	6
	5736,0	5
	5729,5	5
	5718,5	4
	5651,0	4
	5630,5	6
	5619,5	5
	5587,5	4
	5580,0	6
Jaune.....	5559,5	6
	5555,5	1
	5536,0	5
	5528,5	5
	5476,0	1
	5453,0	5
	5447,5	4
	5431,7	4
	5426,5	5
	5414,0	5
	5389,0	6
	5367,0	6
	5363,0	6
	5352,0	1
	5346,5	2
	5345,0	2
	5334,0	1
	5300,0	4
Vert.....	5279,0	4
	5276,0	5
	5257,0	4
	5243,0	5
	5239,5	5
	5226,0	6

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
Vert.....	5217,5	6
	5183,5	5
	5134,7	5
	5085,0	5
	4993,5	4
	4936,5	5
Bleu.....	4935,0	3
	4785,5	2
	4725,0	2
	4682,5	5
	4597,5	6
	4582,0	6
Indigo.....	4575,5	4
	4518,0	4
	4513,0	5
	4493,0	6
Violet.....	4438,5	5
	4346,5	6
	4218,0	6
	4183,0	6
	4180,0	5

Les bandes trouvées par M. Lecoq de Boisbaudran, avec la solution aqueuse du chlorure d'ytterbium, sont presque toutes ombrées de gauche (rouge) à droite.

POSITIONS APPROCHÉES

3	103 ^{2/3}	Bord gauche, nébuleux, d'une bande bien marquée et légèrement dégradée de gauche à droite.
	104 ^{4/5}	Milieu apparent.
	107 ^{1/3}	Milieu apparent d'une assez faible bande, un peu dégradée de gauche à droite.
α	109 ^{1/2}	Bord gauche, presque net, d'une bande très bien marquée et fortement dégradée de droite à gauche.
	110 ^{4/3}	Milieu apparent.
	vers 111 ^{4/5}	Bord droit très indécis.
δ ₁	113 ^{1/4}	Bord gauche, peu nébuleux, d'une bande assez bien marquée et notablement dégradée de gauche à droite.
	114 ^{3/7}	Milieu apparent.
	vers 115 ^{3/4}	Bord droit très indécis.
δ ₂	vers 116 ^{2/3}	Commencement très nébuleux d'une bande portant deux maxima et dont l'ensemble est assez bien marqué.
	118 environ	Commencement du principal éclairage.
	119 environ	Milieu du premier et plus fort maximum.
	121 ^{1/4} envir.	Milieu du second maximum.
	vers 122 ^{1/3}	Fin, très indécise de la bande, laquelle se relie à la suivante par un léger fond lumineux.

}	123 ^{1/5}	Bord gauche, peu nébuleux, d'une bande un peu plus faible que 107 ^{1/3} et notablement dégradée de gauche à droite.
	124 ^{1/3} vers 126	Milieu apparent. Bord droit très nébuleux.
γ	126 ^{1/3}	Bord gauche, assez net, d'une bande bien marquée (un peu plus forte que δ ₁ 114 ^{1/7}) et assez fortement dégradée de gauche à droite.
	127 ^{1/20} vers 129	Milieu apparent. Bord droit très indécis.
ε	130 ^{1/20}	Bord gauche assez nébuleux, d'une bande sensiblement dégradée de gauche à droite. Très facilement visible, mais sensiblement plus faible que δ ₁ 114 ^{1/7} .
	131 vers 132 ^{3/4}	Milieu apparent. Bord droit très indécis.
	134	Milieu apparent d'une faible bande, un peu plus nébuleuse à droite qu'à gauche et reliée à la suivante par un léger fond lumineux.
	135 ^{1/2}	Milieu apparent et maximum de lumière d'une bande très nébuleuse à droite et à gauche, large de 2 divisions environ, notablement plus marquée que 134, un peu plus forte que 107 ^{1/3} . Les bandes 134 et 135 ^{1/2} forment un ensemble facilement visible.
	138 environ	Milieu d'une très faible bande nébuleuse, large de 1 div. 5 environ.

COMPOSÉS DE L'YTTERBIUM

§ 3. — OXYDE D'YTTERBIUM OU YTTERBINE (Yb²O³ ou Yb²O³)

C'est une poudre blanche, infusible, de densité 9,175 et de chaleur spécifique 0,0646. Les acides l'attaquent à la température ordinaire, aisément à l'ébullition. Les solutions sont incolores.

Hydrate. — C'est un précipité volumineux et transparent, qui attire de l'acide carbonique à l'air.

OXYSELS DE L'YTTERBIUM

§ 4. — SULFATE D'YTTERBIUM

Sel anhydre (Yb²O³3SO³ ou Yb²3SO⁴). — C'est une poudre blanche et terreuse, de densité 3,793 et de chaleur spécifique 0,1039. Il se dissout avec facilité dans l'eau.

Sel cristallisé (Yb²O³3SO³8HO ou Yb²3SO⁴,8H²O). — Il forme des prismes volumineux, incolores et inaltérables à l'air. Il se dissout avec difficulté dans l'eau, plus facilement dans une solution de sulfate de potassium.

§ 5. — PYROPHOSPHATE D'YTTERBIUM ET DE SODIUM ($Y^2O^3NaO_2PO^5$
ou $YbNaP^2O^7$)

Par l'action du sel de phosphore en fusion sur l'ytterbine, il se forme des prismes rhombiques du sel double, qui est insoluble dans l'acide acétique, mais très soluble dans les acides plus forts (Wallroth).

§ 6. — AZOTATE D'YTTERBIUM

Il forme des prismes volumineux, très solubles. Chauffé, il dégage de l'eau, de l'acide azotique et des vapeurs rouges. Le résidu est aisément soluble dans l'eau bouillante, pourvu que la décomposition ne soit pas poussée trop loin.

§ 7. — SÉLÉNITE D'YTTERBIUM ($Yb^2O^3_4SeO^2,5HO$ ou $Yb^2Se^4O^{11},5H^2O$)

Une solution de séléniate neutre de sodium donne avec le sulfate d'ytterbium un précipité volumineux et blanc, qui, traité à 60 degrés par une solution d'acide sélénieux, se transforme en petits prismes de la composition donnée plus haut.

§ 8. — OXALATE D'YTTERBIUM ($Yb^2O^3_3C^2O^3,10HO$ ou $Yb^2_3C^2O^4,10H^2O$)

Poudre blanche, composée d'aiguilles microscopiques, peu soluble même dans l'eau acidulée. Chauffé à 100 degrés, le sel perd 7 équiv. HO.

BIBLIOGRAPHIE

- DELAFONTAINE. — Sur la présence de l'ytterbium dans la sipylite d'Amherst *Comptes rendus*, LXXXVII, 933 (1878).
- LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Examen spectral de l'ytterbine. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 1342 (1879).
- MARIGNAC. — Sur l'ytterbine, terre nouvelle, contenu dans la gadolinite. *Arch. des sc. phys. et nat.*, LXIV, 97 (1878). *Comptes rendus*, LXXXVII, 578 (1878).
- NILSON. — Sur la nouvelle terre d'ytterbine de Marignac. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1879, n° 3, 41.
- Sur le poids atomique de l'ytterbium. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1880, n° 6, 3.
- THALÉN. — Recherches sur les spectres du scandium, etc. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1881, n° 6, 13.
- WALLROTH. — Sur l'action du sel de phosphore sur les oxydes. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1883, n° 3, 40.

LE SCANDIUM

ET SES COMPOSÉS

PAR

P.-T. CLEVE

Professeur à l'Université d'Upsala (Suède)

Equivalent: Sc = 22,25. Poids atomique: Sc = 44,5.

§ 1. — HISTORIQUE

En 1879, M. Nilson trouva dans l'erbène, extraite de l'euxénite et de la gadolinite, un oxyde nouveau, caractérisé par sa faible énergie basique, par son équivalent peu élevé et par son spectre bien caractéristique. Il appela le radical métallique de cet oxyde *scandium*.

M. Cleve trouva ensuite le même oxyde dans la gadolinite et dans la keilhaute. Il prouva que l'oxyde de scandium a pour formule Sc^2O^3 , et que le scandium est l'élément dont M. Mendelejeff a prévu l'existence et qu'il a appelé l'ékabore.

M. Nilson a plus tard vérifié les résultats obtenus par M. Cleve et étudié plusieurs composés du scandium.

§ 2. — CARACTÈRES SPECTRAUX

Les sels de scandium ne présentent aucun spectre d'absorption dans la partie visible du spectre. M. Thalén a enregistré les raies suivantes du spectre à étincelles:

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
—	6304,0	1
—	6279,0	5
—	6258,0	5
—	6246,0	3
—	6238,0	3
—	6210,0	2
—	6192,5	5
—	6153,0	3
—	6145,0	5
—	6140,0	4
—	6115,0	2
—	6109,5	3
—	6100,5	3
—	6079,0	1
—	6071,5	2
—	6064,0	2
Orange.....	6037,0	1
—	6016,0	4
—	5918,0	5
—	—	Min.
—	5886,5	Max.
—	—	Min.
—	5877,0	Max.
—	5848,5	Max.
—	—	Min.
—	5842,0	Max.
—	5809,0	Max.
—	—	Min.
—	5801,5	Max.
—	5772,0	Max.
—	—	Min.
—	5836,5	Max.
—	—	Min.
—	5723,5	4
—	5716,0	4
—	5710,5	2
—	5707,5	4
—	5699,5	2
—	5686,0	2
—	5683,2	4
Jaune.....	5671,0	2
—	5667,5	4
—	5665,7	4
—	5656,5	2
—	5640,0	3
—	5590,5	5
—	5564,0	5
—	5526,0	1 (4)
—	5519,5	3

(1) Lignes élargies vers le rouge.

(2) Lignes faibles élargies vers le rouge.

(3) Groupe très caractéristique.

(4) Très forte.

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
	5513,5	3
	5484,0	3
	5481,0	3
	5451,0	6
Jaune.....	5445,5	4
	5391,3	3
	5374,5	4
	5355,0	3
	5348,5	3
	5541,5	6
	5340,0	6
	5339,0	6
	5317,5	5
	5284,5	4
	5257,5	4
	5239,0	2
	5218,5	5
	5210,0	5
	5117,0	5
	5100,5	6
	5098,5	4
Vert.....	5086,4	6
	5089,5	6
	5086,5	4,5
	5085,0	4
	5083,0	3,5
	5081,0	3
	5075,5	6
	5070,0	4
	5063,5	5
	5030,5	1
	4991,0	6
	4979,5	6
	4973,0	6
	4953,5	5
	4921,5	6
	4908,5	6
	4838,0	6
	4833,0	6
	4827,0	6
	4753,0	6
	4743,0	3
Bleu.....	4739,5	3
	4737,0	4
	4733,2	4
	4728,5	4
	4669,5	2
	4572,5	6
	4556,0	6

(5 et 7) Lignes très faibles.
 (6 et 8) Groupe très caractéristique.

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
Indigo	4415,0	1
	4400,0	1
	4385,0	6
	4374,0	1
	4354,5	6 ⁽⁹⁾
	4324,5	1
	4320,0	1
	4314,0	1
	4306,0	6
	4295,0	6
	4248,5	1

§ 3. — ÉQUIVALENT

Par la synthèse du sulfate de scandium à partir de l'oxyde, M. Cleve a obtenu, comme moyenne de deux déterminations, le nombre 22,5, et M. Nilson, comme moyenne de quatre déterminations, le nombre 22,01. On peut donc admettre pour le moment, comme le plus vraisemblable, le nombre 22,25.

§ 4. — ÉTAT NATUREL

La scandine accompagne les oxydes d'yttria en très faibles quantités dans les minéraux gadolinite, keilhauite ou yttrötitanite, euxénite et peut-être orthite.

COMPOSÉS DU SCANDIUM

§ 5. — OXYDE DE SCANDIUM OU SCANDINE (Sc^2O^3 ou Sc^3O^3)

On l'obtient, par la calcination de l'oxalate, comme une poudre blanche, terreuse et infusible. Densité, = 3,8 (Cleve), 3,864 (Nilson et Pettersson). Chaleur spécifique, 0,1530 (Nilson et Pettersson). Les acides attaquent l'oxyde lentement, plus facilement cependant que l'alumine.

Hydrate. — Il forme un précipité volumineux et blanc, insoluble dans les alcalis, très soluble dans les acides.

Extraction de la scandine. — On obtient, par le procédé ordinaire pour la séparation des terres d'yttria, c'est-à-dire par la fusion des azotates, la scandine parmi l'erbine, l'ytterbine et les terres à équivalent élevé. On peut la séparer de ces oxydes par des décompositions ménagées de l'azotate, le sel de scandium étant décomposé le premier. Le scandium reste insoluble comme sel basique, lorsqu'on traite la masse chauffée avec de l'eau. Il faut répéter cette opération bien des fois.

(9), Ligne double (?).

§ 6. — CHLORURE DE SCANDIUM

Il se dépose d'une solution sirupeuse en aiguilles radiées, peu déliquescentes. Chauffé, il dégage des vapeurs d'acide chlorhydrique et donne un sel basique qui forme une poudre fine, passant avec facilité à travers le filtre (Cleve).

OXYSELS DE SCANDIUM

§ 7. — SULFATE DE SCANDIUM

Sel anhydre ($\text{Sc}^2\text{O}^3\text{SO}^3$ ou Sc^2SO^4). — On l'obtient par la calcination modérée du sel hydraté. Il forme une poudre blanche, terreuse, de densité 2,579 et de chaleur spécifique 0,1639 (Nilson). Il se dissout aisément dans l'eau, mais avec quelque lenteur. Il forme avec l'eau un liquide opalescent qui bientôt devient clair.

Sel hydraté ($\text{Sc}^2\text{O}^3\text{SO}^3,6\text{HO}$ ou $\text{Sc}^2\text{SO}^4,6\text{H}^2\text{O}$). — Il cristallise, d'une solution sirupeuse, en écailles minces et mal développées, réunies en mamelons (Nilson).

§ 8. — SULFATES DOUBLES DE SCANDIUM

Sulfates doubles de scandium et de potassium. — *a.* $\text{Sc}^2\text{O}^3\text{SO}^3,3\text{KOSO}^3$ ou ScK^6SO^4 . — Il a été obtenu d'une solution neutre de sulfate de scandium, dans laquelle on a dissous du sulfate de potassium à saturation. On obtient le sel double en mamelons arrondis, composés d'aiguilles minces. Il est peu soluble dans l'eau pure et insoluble dans une solution saturée de sulfate de potassium (Nilson).

b. $\text{Sc}^2\text{O}^3\text{SO}^3,2\text{KOSO}^3$ ou $\text{Sc}^2\text{K}^4\text{SO}^4$. — Il a été obtenu par l'évaporation à une douce chaleur de la solution acidulée de chlorure de scandium avec du sulfate de potassium. Il forme des croûtes blanches, qui adhèrent fortement au verre. Des solutions acidulées des sels de scandium, le sulfate de potassium ne précipite le scandium qu'incomplètement (Cleve).

Sulfate double de scandium et de sodium ($\text{Sc}^2\text{O}^3\text{SO}^3,3\text{NaOSO}^3,12\text{HO}$ ou $\text{ScNa}^3\text{SO}^4,6\text{H}^2\text{O}$). — C'est une poudre blanche, composée de prismes microscopiques (Cleve).

Sulfate double de scandium et d'ammonium ($\text{Sc}^2\text{O}^3\text{SO}^3,\text{AzH}^4\text{OSO}^3$ ou $\text{ScAzH}^4\text{SO}^4$). — C'est une poudre blanche et cristalline (Cleve).

§ 9. — AZOTATE DE SCANDIUM

De la solution de l'oxyde dans l'acide azotique, on obtient après concentration des prismes aplatis et radiés, qui sont déliquescents. Chauffé, le sel se décompose et dégage des vapeurs d'acide azotique en laissant un sel basique, qui forme une poudre fine et insoluble, difficile à séparer par filtration. L'azotate de scandium se décompose plus facilement que les azotates des autres métaux du groupe de l'yttrium.

§ 10. — SÉLÉNITES DE SCANDIUM

Sel neutre. — En précipitant le sulfate de scandium par une quantité équivalente de sélénite de sodium, M. Nilson a obtenu un précipité blanc et amorphe qu'il regarde comme le sel neutre.

Sels acides. — Lorsqu'on ajoute un excès d'acide sélénieux à la solution d'acétate de scandium, on obtient, d'après M. Cleve, un précipité amorphe et blanc, dont la composition peut être représentée par la formule $3\text{Sc}^2\text{O}^3 \cdot 10\text{SeO}^2, 4\text{HO}$. Tandis qu'on obtient, avec les autres terres, les sels caractéristiques $\text{R}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{SeO}^2$, on n'obtient avec la scandine qu'un mélange de ce sel avec du sel neutre ou peut-être un sel beaucoup moins acide que celui-là.

Par l'évaporation d'une solution d'acide sélénieux avec le sel supposé neutre, M. Nilson a obtenu le sel acide $\text{Sc}^2\text{O}^3 \cdot 6\text{SeO}^2, 3\text{HO}$ ou $\text{Sch}^3 \cdot 3\text{SeO}^3$. Il forme des prismes microscopiques groupés en masses arrondies.

CARACTÈRES ANALYTIQUES DES COMPOSÉS DU SCANDIUM

Les sels de scandium sont, en général, incolores et en partie solubles. Leurs solutions ont une saveur fortement astringente.

La *potasse caustique* et l'*ammoniaque* donnent, avec le chlorure de scandium, un précipité volumineux insoluble dans un excès des réactifs. L'acide tartrique empêche la précipitation par l'ammoniaque à la température ordinaire, mais on obtient un précipité volumineux lorsqu'on chauffe.

Le *carbonate de soude* produit un précipité volumineux qui se dissout dans un excès de réactif.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les sels de scandium; mais avec du *sulfure d'ammonium*, on obtient un précipité d'hydrate.

Le *phosphate de sodium* produit un précipité volumineux.

L'*acide oxalique* donne un précipité caséux, qui se transforme en petits cristaux. L'oxalate est plus soluble dans les acides que les oxalates insolubles des autres terres.

Le *sulfate potassique* donne un précipité de sulfate double, insoluble dans une solution neutre et saturée de sulfate de potassium.

L'*hyposulfite de sodium* précipite à l'ébullition les sels de scandium, mais non d'une manière complète.

L'*acétate de sodium* précipite les solutions neutres et étendues à l'ébullition, mais la précipitation ne paraît pas être complète.

Le chlorure de scandium, chauffé au bec de gaz, ne donne aucun spectre.

BIBLIOGRAPHIE

- CLEVE. — Sur le scandium. *Bull. Soc. chim.*, XXXI, 486 (1879).
— Sur le scandium. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1879, n° 7, 3; *Comptes rendus*, LXXXIX, 419.
NILSON. — Scandium, un nouveau métal. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar* 1879, n° 3, 47; *Comptes rendus*, LXXXVIII, 645.
— Sur le poids atomique du scandium et sur quelques composés caractéristiques du scandium. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1880, n° 6, 15; *Comptes rendus*, XCI, 118.
THALEN. — Sur les raies brillantes spectrales du métal scandium. *Comptes rendus*, XCI, 45.
— Recherches sur les spectres du scandium, etc. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandlingar*, 1881, n° 6, 13.
-

GALLIUM

PAR

M. LECOQ DE BOISBAUDRAN

Ga = 69,9.

Ce métal a été découvert en 1875 par M. Lecoq de Boisbaudran dans la blende de Pierrefite (Hautes-Pyrénées); il n'existe pas en quantité appréciable dans toutes les blendes, mais seulement dans un grand nombre d'entre elles.

Les zincs métalliques du commerce sont généralement extrêmement pauvres en gallium; plusieurs n'en contiennent pas la moindre trace. En dehors des blendes, la présence du gallium n'a été constatée que dans un échantillon de peroxyde de manganèse de provenance inconnue. La richesse des minerais varie beaucoup; la blende qui a donné le meilleur rendement est celle de Bensberg (Rhin), mine Lüdrich, galerie Franzisca; MM. Lecoq de Boisbaudran et Jungfleisch ont retiré de 4300 kilogrammes, 62 grammes environ de gallium impur représentant au moins 55 grammes de métal pur; mais ils pensent qu'en évitant certaines pertes inséparables d'une première opération en grand, on arriverait à un rendement d'à peu près 2 centigrammes par kilogramme de blende crue.

Le gallium a été ainsi nommé en l'honneur de la France ou Gaule (*Gallia*).

Les auteurs qui se sont occupés du nouveau métal sont: Lecoq de Boisbaudran, *Comptes rendus*, 1875, 2^e sem., p. 493 et 4100; 1876, 1^{er} sem., p. 468, 1036 et 1098; 2^e sem., p. 611, 636, 663, 824 et 1044; 1878, 1^{er} sem., p. 756, 941 et 1240; 1881, 2^e sem., p. 294, 329 et 815; 1882, 1^{er} sem., p. 695, 1154 et 1227; *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. X, 1877; Lecoq de Boisbaudran et Jungfleisch, *Comptes rendus*, 1878, 1^{er} sem., p. 475 et 577; Jungfleisch, *Bull. Soc. Chim.*, 1879, t. I, p. 50; Dupré, *Comptes rendus*, 1878, 1^{er} sem., p. 720; Berthelot, *Comptes rendus*, 1878, 1^{er} sem., p. 786; Mendeleeff, *Nouvelle Chimie* (en russe), t. II, p. 926; *Comptes rendus*, 1875, 2^e sem., p. 909; Nilson et Petersson, *Comptes rendus*, 1880, 2^e sem., p. 232.

EXTRACTION

La blende est attaquée à chaud par l'eau régale de telle façon qu'à la fin de chaque opération il reste un petit excès de blende, ce qui assure l'absence de l'acide nitrique dans la liqueur ; on filtre et on réduit par le zinc. Dès que les métaux, tels que plomb, cuivre, cadmium, etc., se sont en majeure partie déposés, le liquide est de nouveau filtré ; il faut néanmoins que le dégagement d'hydrogène soit alors encore notable, même à froid, car autrement l'oxyde de gallium aurait déjà commencé à se précipiter. La liqueur est ensuite bouillie en présence de zinc, jusqu'à formation d'un trouble blanchâtre assez abondant : le dépôt contient tout le gallium mêlé à l'alumine, à l'oxyde de chrome et à beaucoup de sous-sels de zinc ; la présence de ces derniers est d'ailleurs nécessaire pour la conduite ultérieure de l'opération. On fait passer du gaz sulfhydrique dans la solution chlorhydrique acide du dépôt blanc ; on filtre, puis on ajoute de l'acétate d'ammoniaque (ou de soude) contenant un excès d'acide acétique ; on fait de nouveau passer l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de zinc entraîne le gallium, tandis que l'alumine et le chrome sont retenus dans la liqueur acétique. Il est bon de fractionner la précipitation du sulfure de zinc de façon à fixer, par des examens spectraux, l'instant où il ne reste plus de gallium dans la solution. Si le dernier sulfure de zinc donnait encore la principale raie du gallium, il faudrait ajouter un sel de zinc et continuer l'opération.

Les sulfures de zinc gallifères, bien lavés, sont repris par l'acide chlorhydrique ; on chasse l'hydrogène sulfuré par l'ébullition et on traite par le zinc métallique de la même façon qu'il est dit plus haut, en s'abstenant cependant de provoquer la formation d'une aussi forte proportion de sous-sels de zinc.

On peut aussi séparer le gallium de la masse considérable du zinc, en fractionnant au moyen d'ammoniaque (ou de carbonate de soude) la solution chlorhydrique du sulfure de zinc gallifère ; toutefois après élimination de l'hydrogène sulfuré par l'ébullition. Les produits sont classés au spectroscope, les premiers dépôts étant les plus riches.

Enfin les carbonates de baryte et de chaux peuvent être utilisés pour précipiter le Ga^2O^3 en laissant la majeure partie du zinc dans la solution.

L'oxyde brut, ainsi obtenu, est repris par l'acide chlorhydrique (lorsqu'on s'est servi de $BaO.CO^2$, on sépare la baryte par l'acide sulfurique) ; la liqueur, additionnée d'un peu de sulfite de soude, est maintenue pendant quelques minutes à l'ébullition ; on ajoute alors un petit excès de carbonate de chaux et l'on filtre rapidement, en évitant autant que possible le trop libre accès de l'air. La majeure partie du zinc et du fer est séparée. Ce traitement se répète deux ou trois fois. L'oxyde de gallium, mêlé de carbonate de chaux, est dissous dans l'acide chlorhydrique ; on sursature par un léger excès d'ammoniaque et on fait bouillir jusqu'à ce qu'un papier de tournesol, placé d'avance dans le liquide, ait acquis une teinte bien nettement rouge. Il faut remplacer l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Le dépôt est repris par de l'acide sulfurique et les sulfates sont évaporés jusqu'à l'apparition des vapeurs blanches. Les dernières traces de

chlore se trouvent ainsi éliminées, ce qui est essentiel, afin d'éviter l'attaque des électrodes de platine lors de l'électrolyse. Les sulfates sont sursaturés à chaud par un excès assez notable de potasse caustique exempté de chlorure. On filtre pour séparer les oxydes de fer et d'indium; ce dernier se précipiterait très mal à froid.

Enfin la solution potassique, aussi concentrée que possible, est électrolysée. Pour de petites quantités (quelques centigrammes de gallium), deux ou trois éléments Bunsen moyen modèle suffisent, mais l'opération est toujours longue et il reste du gallium dans la liqueur potassique; on l'en retire en sursaturant d'abord par l'acide sulfurique, puis par l'ammoniaque et faisant longuement bouillir. Les électrodes, en platine, ne doivent pas présenter des surfaces égales; il est nécessaire, pour une bonne réussite, que la positive soit la plus grande (6 à 10 fois plus large que la négative). Le gallium se détache de la lame de platine en pressant celle-ci entre les doigts sous l'eau tiède.

Une modification économique et assez avantageuse de ce procédé d'extraction consiste à opérer la réduction de la liqueur provenant de l'attaque des blendes, non plus par le zinc, mais par le fer; il se dépose alors extrêmement peu de métaux ultérieurement attaquables par l'acide chlorhydrique, tels que plomb, cadmium, etc.; on n'a donc pas besoin d'opérer une première filtration; on fait bouillir immédiatement et longtemps (la réaction du fer est moins rapide que celle du zinc) jusqu'à ce qu'un léger trouble blanchâtre se manifeste. On ajoute alors un petit excès de carbonate de chaux et on filtre rapidement. La liqueur est suffisamment basique lorsqu'elle devient opacifiée à la surface par suite de la peroxydation du persel de fer au contact de l'air. Il est avantageux de répéter une seconde fois cette opération sur la solution chlorhydrique du mélange de Ga^2O^3 et $CaO.CO^2$ en obtenant toutefois la réduction du persel de fer au moyen de sulfite de soude et non plus par le fer métallique. On enlève ensuite la chaux par dissolution dans l'acide chlorhydrique, sursaturation ammoniacale et longue ébullition. La séparation des oxydes de chrome et d'aluminium ne se fait plus au moyen du sulfure de zinc; on l'obtient de deux façons, savoir:

A. La solution chlorhydrique est sursaturée par l'ammoniaque, après addition d'acide tartrique et d'un sel de manganèse; ce mélange étant traité par le sulfure d'ammonium, donne du sulfure de manganèse qui entraîne le gallium en laissant l'alumine et l'oxyde de chrome dans la liqueur. Ce traitement est renouvelé jusqu'à complète séparation du gallium. Le sulfure de manganèse, *bien lavé*, est repris par l'acide chlorhydrique; on laisse digérer à froid avec du carbonate de chaux en excès et on suit dès lors la marche indiquée ci-dessus à partir de la séparation de Ga^2O^3 et $CaO.CO^2$.

B. La solution chlorhydrique *très acide* (contenant $1/4$ à $1/3$ de son volume d'acide chlorhydrique concentré) est additionnée de ferrocyanure jaune de potassium. On laisse le précipité se rassembler, on filtre et on lave avec de l'eau contenant $1/4$ à $1/3$ de HCl concentré. Le cyanoferrure insoluble, bien sec, est calciné. Les oxydes de fer et de gallium sont fondus avec du bisulfate de potassium et la masse est reprise par l'eau; on sursature cette liqueur par l'ammoniaque et on fait longuement bouillir. Le fer est ensuite séparé du gallium; d'abord la

majeure partie en traitant par le sulfite de soude et le carbonate de chaux; puis le reste, au moyen de la potasse bouillante.

La séparation de l'oxyde de gallium d'avec l'alumine et l'oxyde de chrome peut encore s'effectuer en additionnant la liqueur d'acétate acide d'ammoniaque (ou de soude) et d'acide arsénieux. Un courant d'hydrogène sulfuré précipite du sulfure d'arsenic gallifère. Ce sulfure est attaqué par de l'eau régale contenant un excès d'acide chlorhydrique; on concentre à chaud pour détruire l'acide nitrique et on traite le liquide *très acide* par l'hydrogène sulfuré, après avoir réduit l'acide arsénique au moyen de l'acide sulfureux. Dans ces conditions, le sulfure d'arsenic n'entraîne plus de gallium; celui-ci se retrouve par simple évaporation de la liqueur.

Au lieu d'attaquer la blende par l'eau régale, on peut la griller sur les tablettes d'un four à combustion de pyrites; le produit de la calcination, étant lessivé, abandonne beaucoup de sulfate de zinc et laisse un résidu basique qui contient tout le gallium; on le dissout dans un acide et on traite ensuite par les procédés indiqués ci-dessus.

RECHERCHE RAPIDE DU GALLIUM DANS LES BLENDES

Pour essayer une blende, il suffit de l'attaquer par de l'eau régale, de chasser l'acide nitrique par l'ébullition et de traiter à froid par du zinc métallique exempt de gallium. On filtre alors que le dégagement d'hydrogène est encore notable. La liqueur est ensuite bouillie avec du zinc jusqu'à faible trouble blanchâtre. Ce précipité est lavé et dissous dans l'acide chlorhydrique. La solution, aussi concentrée que possible, est examinée au spectroscope. Au besoin, on répète l'opération sur le premier dépôt blanc obtenu. Pour une blende moyennement riche, 10 grammes de minerai permettent d'obtenir très nettement la principale raie du gallium.

PURIFICATION DU GALLIUM.

Le métal obtenu ainsi qu'il vient d'être dit, contient souvent encore des traces de corps étrangers; ordinairement zinc, chrome, indium. On diminue notablement la proportion de ces impuretés en maintenant le gallium pendant plusieurs heures à 50 ou 60 degrés, d'abord sous une couche d'eau acidulée par HCl, puis dans de la potasse étendue. Cependant il peut être parfois utile de redissoudre le métal et de faire subir à la solution un ou plusieurs des traitements ci-dessus indiqués.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU GALLIUM MÉTALLIQUE

Le gallium est assez dur, cristallin et cassant; il s'aplatit cependant sous le marteau et possède une certaine flexibilité, surtout en feuilles minces. On l'ob-

tient sous cette dernière forme en le coulant entre des lames de verre parallèles chaudes et refroidissant par l'eau glacée. La couleur du métal solide est le gris avec reflets bleu-verdâtre devenant très marqués quand la lumière s'est réfléchi plusieurs fois entre deux plaques inclinées. En fondant, le gallium perd sa teinte grise et ses reflets bleu-vert, pour acquérir une belle couleur blanc d'argent avec reflets rosés moins prononcés que les reflets bleu-vert de l'état solide.

Peu de métaux cristallisent aussi facilement que le gallium. Quand les cristaux se forment rapidement (en quelques secondes), ils offrent l'aspect d'octaédres un peu allongés, à peine ou point modifiés par les facettes de la base P. Si la solidification est lente, les faces P se développent au point de produire de larges tables sur le bord desquelles on voit les faces de l'octaèdre réduites à de très petites dimensions. M. de Boisbaudran avait cru trouver dans ces cristaux une légère obliquité; M. des Cloizeaux, sans être absolument affirmatif, pense néanmoins qu'ils sont droits et se rapportent au système quadratique; leurs faces étant toujours légèrement courbes se prêtent d'ailleurs assez mal à des mesures précises.

Le gallium fond à $30^{\circ},15$ et se maintient en surfusion avec une facilité extrême. Certains échantillons, placés en tubes clos, ont conservé l'état liquide pendant plusieurs années, bien qu'exposés aux froids de l'hiver et fréquemment agités. La surfusion du gallium cesse immédiatement au contact d'une trace de ce métal solide, mais n'est pas affectée par la présence d'aucun des autres métaux qui ont été essayés.

Le métal ne paraît pas se volatiliser sensiblement à la température du rouge-blanc.

La densité du gallium à l'état solide est $5,96$ à la température de $24^{\circ},5$ et relativement à l'eau à $24^{\circ},5$. On a trouvé pour le gallium liquide (en surfusion) $D=6,07$ à la température de $24^{\circ},7$, toujours relativement à l'eau à $24^{\circ},7$. Les cristaux de gallium flottent à la surface du métal fondu.

Bien que relativement assez dur, le gallium donne par frottement sur le papier des traces gris-bleuâtre.

La chaleur spécifique du gallium est $0,0802$ à l'état liquide (chaleur spécifique atomique, $5,59$) et $0,079$ à l'état solide (chaleur spécifique atomique, $5,52$). La chaleur de fusion a été trouvée égale à $19^{\text{cal}},11$, ce qui rapporté au poids atomique $69,9$ devient $1^{\text{cal}},33$.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU GALLIUM MÉTALLIQUE

Fondu à 40 degrés en présence de l'air, le métal se recouvre aussitôt d'une mince pellicule qui n'augmente pas sensiblement d'épaisseur, même au bout d'un temps fort long; chauffé au rouge-blanc, il s'oxyde un peu plus, mais toujours très lentement, protégé qu'il se trouve par la couche d'oxyde déjà formée. L'oxygène pur et sec n'exerce pas d'action sensible à 260 degrés. Au rouge naissant, le métal commence à perdre son brillant et se recouvre d'une très

mince pellicule gris-bleuâtre ; au rouge vif, la couche d'oxyde devient plus distincte, mais alors elle empêche l'action ultérieure de l'oxygène.

Le gallium a paru d'abord rester plus longtemps brillant dans l'eau bouillante placée en tube scellé que sous l'eau aérée, mais dans les deux cas il a fini par donner lieu à la formation de flocons blancs d'oxyde, et au bout de quatre ans et demi l'attaque, bien que toujours très faible, était même sensiblement plus considérable dans le tube scellé. Il faut toutefois observer que cette expérience a été faite sur un métal qui contenait encore de faibles traces de corps étrangers, de zinc en particulier.

Le chlore attaque très facilement le gallium à froid ; le métal s'échauffe beaucoup et brûle avec une flamme livide très pâle. Le brome et l'iode se combinent aisément aussi avec le gallium, mais moins énergiquement que le chlore. Dans le cas de l'iode, il faut même chauffer légèrement pour provoquer la réaction qui se continue d'elle-même avec faible explosion, si la masse est un peu notable.

Quand il est pur et en fusion, le gallium n'est que lentement attaqué par les acides ; il faut des heures pour dissoudre un mince globule dans l'acide chlorhydrique, mais l'attaque est énergique, avec vif dégagement d'hydrogène si le globule touche au fil de platine. Le gallium solide est beaucoup plus rapidement attaqué par l'acide chlorhydrique que le métal fondu. L'acide azotique a peu de prise à froid sur le métal ; à chaud, la dissolution s'opère avec dégagement de vapeurs rutilantes. L'eau régale est le plus énergique dissolvant du gallium, encore son action n'est-elle pas très rapide. La potasse aqueuse dissout lentement le métal en mettant de l'hydrogène en liberté.

Quand on porte au rouge une lame de platine recouverte d'une couche de gallium, les deux métaux s'allient, car le gallium n'est plus enlevé par l'acide chlorhydrique, mais l'eau régale le dissout en même temps qu'un peu de platine.

Le gallium, s'allie très aisément à l'aluminium, qu'il dissout au-dessus de 30°, 45 et même plus bas s'il est en surfusion. L'alliage ainsi obtenu est liquide à la température ordinaire. Si l'on veut introduire une plus forte proportion d'aluminium, il devient nécessaire de chauffer ; on prépare ainsi des alliages solides, cassants et peu résistants.

Tous ces alliages de Ga et Al sont peu oxydables à l'air, même à chaud, mais ils décomposent vivement l'eau avec un dégagement d'hydrogène qui pour les alliages liquides approche parfois d'avoir la violence de celui qui résulte de l'action du sodium sur l'eau ; en même temps il se forme d'abondants flocons bruns qui blanchissent à l'air. Presque tout le gallium se retrouve à l'état métallique et exempt d'aluminium. La décomposition des alliages solides Ga-Al en présence de l'eau est activée par le contact d'un globule d'alliage liquide. On voit quelquefois une gouttelette d'alliage liquide rester inerte au fond de l'eau, mais elle s'attaque vivement dès qu'un globule du même alliage, déjà en voie de décomposition, vient à la frôler en passant. Il se forme évidemment ici des couples électriques dans lesquels l'aluminium joue le rôle du métal oxydable. Au contact d'une trace de gallium solide, l'alliage Ga-Al liquide laisse déposer des cristaux de gallium possédant les formes ordinaires et ne décomposant plus l'eau. L'activité de l'alliage restant est diminuée.

Si lors de la préparation du gallium par électrolyse d'une solution potassique

de Ga^2O^3 , la température est maintenue au-dessous de 30 degrés, le métal réduit (qui affecte fréquemment la forme de longues aiguilles) possède ordinairement la propriété de décrépiter et de dégager des gaz quand on le fond sous l'eau ; il se résout alors en une masse butyreuse qui reprend sa fluidité après malaxation sous l'eau tiède. Il est possible qu'une petite quantité de métal alcalin soit réduite en même temps que le gallium et forme un alliage avec lui.

Lorsque la solution potassique électrolysée contient de l'oxyde de chrome, celui-ci paraît se réduire et le chrome s'allier au gallium.

POIDS ATOMIQUE

Il a été trouvé égal à 69,865, moyenne des deux expériences suivantes :

1° On a dissous du gallium dans l'eau régale, évaporé plusieurs fois en présence d'un excès d'acide nitrique et calciné le sel au rouge-blanc. Poids atomique obtenu : 69,698.

2° De l'alun de gallium et d'ammonium a été fortement calciné, ce qui a conduit à la valeur 70,032.

Les analyses de chlorures anhydres ont confirmé le poids atomique 69,9, lequel toutefois ne doit être considéré que comme une première approximation paraissant seulement être peu éloignée de la vérité.

L'atomicité du gallium est comparable à celles de l'aluminium et du fer, ainsi qu'il ressort de l'existence d'un alun gallo-ammoniacal et de la densité de vapeur du perchlorure (voy. plus loin). L'oxyde ordinaire doit s'écrire Ga^2O^3 et le perchlorure Ga^2Cl^6 .

Il existe un protoxyde non analysé et un protochlorure de la formule brute GaCl^2 , dont la densité de vapeur n'a pas encore été mesurée.

SPECTRE

Les composés du gallium, le chlorure en particulier, donnent au spectroscope deux raies très caractéristiques, dont l'une surtout est assez brillante pour révéler la présence de faibles traces du nouveau métal. Le chlorure hydraté ne produit dans la flamme du gaz d'éclairage qu'un spectre très faible et fugitif.

Pour obtenir la réaction sensible, il est donc nécessaire d'avoir recours à l'étincelle d'induction qu'on tire à la surface de la solution. On ne doit pas se servir d'une étincelle trop courte, mais d'une distance interpoilaire d'environ 1^{mm},5 à 2 millimètres de longueur.

Position sur le micromètre de M. de Boisbaudran.	λ	Observations.
129,75 environ commencement. Vers 133,00 maximum de lumière. Vers 136,50 fin.	509,0	Bande nébuleuse, à bords vagues, ayant son maximum d'intensité placé vers centre. Intensité modérée. Ne se voit qu'avec une solution de Ga^2Cl^6 assez concentrée. Cette bande porte plusieurs raies généralement peu distinctes.
α 193,72.....	417,0	Raie étroite <i>forte</i> .
β 208,90.....	403,1	Raie étroite. Bien marquée, mais beaucoup moins que α 193,72.

PROTOXYDE

Cet oxyde prend naissance lors de la réduction ménagée du Ga^2O^3 par l'hydrogène au rouge; il se forme aussi quand on traite par l'eau le protochlorure (voy. plus loin); il n'a pas été analysé.

SESQUIOXYDE (Ga^2O^3)

Il est blanc, fixe et infusible, du moins au rouge-blanc. A l'état hydraté, il est très notablement soluble dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque aussi; ces réactifs en excès ne le précipitent pas d'une solution étendue; il est extrêmement soluble dans la potasse. L'acide tartrique empêche la précipitation de Ga^2O^3 par l'ammoniaque. Le sesquioxyde de gallium est précipité par les carbonates ou bicarbonates alcalins dont un excès en redissout une notable proportion; il est très complètement séparé par le zinc métallique, ainsi que par l'hydrate cuivrique, à chaud ou à froid. Quand il a été très fortement calciné, le Ga^2O^3 ne se dissout plus dans HCl , non plus que dans l'acide sulfurique ou la potasse aqueuse, mais il est aisément attaqué par la fusion avec le bisulfate de potasse ou avec la potasse caustique.

Chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène, le sesquioxyde de gallium paraît se sublimer un peu avec réduction partielle manifestée par l'augmentation de poids d'un tube à ponce sulfurique. Au rouge-cerise, l'hydrogène donne une matière frittée d'un gris bleuâtre, semblable à la pellicule qui se forme par l'oxydation du métal. Cet oxyde bleuâtre ne paraît pas contenir de métal libre; avec l'acide nitrique il ne donne pas de vapeurs nitreuses et il se dissout dans l'acide sulfurique étendu sans dégagement gazeux; la solution sulfurique réduit le permanganate de potasse. Au rouge très vif, l'hydrogène réduit le Ga^2O^3 en partie à l'état métallique.

La chaleur spécifique du Ga^2O^3 anhydre a été trouvée égale à 0,1062, ce qui donne 19,54 pour la chaleur spécifique moléculaire.

SULFURE

L'hydrogène sulfuré ne précipite ni les solutions acétiques, ni les solutions potassiques (ou ammoniacales) de gallium ; cependant l'existence du sulfure de gallium est rendue probable par l'entraînement considérable du gallium de la part des sulfures métalliques qui prennent naissance au sein de liqueurs acétiques ou alcalines chargées d'acide tartrique ; conditions dans lesquelles l'aluminium et le chrome ne sont pas précipités. Le gallium est plus abondant dans les premiers sulfures de zinc, formés par précipitation fractionnée, quand la liqueur est acide ; il se concentre au contraire dans les derniers sulfures lorsqu'on opère en milieu ammoniacal. En présence de beaucoup d'ammoniaque, les premiers sulfures de zinc ne contiennent même pas du tout de gallium et à la fin de l'opération il reste dans la liqueur notablement de zinc et de gallium. Dans une solution chlorhydrique fortement acide, l'entraînement du gallium par les sulfures métalliques n'a plus lieu ; mais lorsque du sulfure de zinc se sépare d'une liqueur chlorhydrique légèrement acide, le gallium est contenu dans le précipité. M. de Boisbaudran a cependant obtenu une substance qui paraît consister en sulfure de gallium, par le traitement sulfhydrique d'une solution concentrée de chlorure de gallium dans l'ammoniaque en excès additionnée de tartrate d'ammoniaque ; il se forme un précipité floconneux blanc. Cette réaction réclame de nouvelles études.

CHLORURES

Le gallium possède deux degrés de chloruration : GaCl^2 et Ga^2Cl^6 qu'on obtient à l'état anhydre en attaquant le métal par le chlore dont un excès est employé quand on désire avoir le perchlorure ; il suffit de distiller ce composé une ou deux fois dans l'azote pour l'obtenir pur. Le protochlorure se prépare aisément en chauffant le produit brut de l'attaque du gallium par le chlore, pendant quelques heures, en présence d'un excès de métal. Le perchlorure hydraté se forme quand on dissout du gallium dans l'eau régale ou dans l'acide chlorhydrique à l'air.

PROTOCHLORURE

L'analyse de ce composé conduit à la formule centésimale GaCl^2 . Le sel offre l'aspect de cristaux blancs fusibles à environ 164 degrés ; il bout vers 535 degrés. Le GaCl^2 se maintient en surfusion avec une facilité extrême ; à l'intérieur de tubes scellés, on voit souvent des gouttelettes rester liquides pendant des années entières. Le protochlorure de gallium se colore parfois en gris et prend un aspect demi-opaque tirant sur celui de la plombagine. Ce chlorure gris fond en un liquide incolore et limpide, lequel se remplit d'abord de cristaux blancs par le refroidis-

sement; la masse n'acquiert la teinte grise qu'un peu après la solidification et par une sorte de recuit, car en refroidissant rapidement le sel fondu on l'obtient tout à fait incolore.

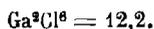
Placé avec ménagement au contact de l'eau, le protochlorure de gallium se dissout en un épais sirop d'où se dégagent lentement des bulles de gaz. L'addition d'une plus grande quantité d'eau rend le dégagement de gaz tumultueux; en même temps il se dépose un corps brun ou gris (évidemment un oxyde inférieur), lequel, abandonné sous l'eau, dégage lentement du gaz à froid et se dissout dans les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique étendus, en produisant une vive effervescence. La solution récente dans l'acide chlorhydrique réduit énergiquement le permanganate potassique, comme le fait le précipité gris lui-même, mais non l'eau qui le baigne. L'oxyde gris ou brun n'a pas été analysé. Exposé à l'air en présence de son eau mère, le précipité gris (ou brun), après avoir blanchi, se redissout presque totalement à froid, complètement à 100 degrés; cette liqueur n'est pas troublée par un excès d'eau à chaud ou à froid; l'ammoniaque y produit un abondant précipité blanc paraissant être du sesquioxyle. Il semble donc qu'il existe une modification soluble de l'oxychlorure de gallium se comportant tout différemment que les oxychlorures insolubles dont la formation est si facile au sein des solutions neutres ou peu acides du sesquichlorure ordinaire (voy. plus loin).

Le gaz dégagé par l'action de l'eau sur le GaCl^3 possède une forte odeur voisine de celle de l'hydrogène sulfuré, mais tirant cependant aussi sur celle de l'hydrogène préparé au moyen du zinc ordinaire. Ce gaz brunit un peu les papiers d'argent, de plomb et de cuivre, mais la liqueur d'où il provient n'a pas cette propriété, il ne contient donc pas d'hydrogène sulfuré. Une faible partie de l'hydrogène ainsi dégagé paraît être combinée au gallium. Avec l'acide azotique un peu fort, le GaCl^3 ne brunit presque pas et ne met en liberté que peu ou point de gaz; il y a seulement production de quelques vapeurs nitreuses.

PERCHLORURE

Ce corps, à l'état anhydre, a pour formule Ga^2Cl^6 ; il cristallise admirablement tant par fusion que par sublimation; il fond à peu de chose près à 75°,5 et bout vers 215-220 degrés, c'est-à-dire dans un bain porté de 215 à 220 degrés; mais la vapeur dégagée est sans doute un peu moins chaude. Il se produit aisément des retards d'ébullition allant jusqu'au delà de 240 degrés. Le Ga^2Cl^6 présente le phénomène de la surfusion, bien qu'à un degré moins prononcé que le protochlorure; sa densité à l'état liquide est environ 2,36 à la température de 80 degrés et relativement à l'eau considérée également à 80 degrés.

La densité de vapeur du perchlorure de gallium, prise à une soixantaine de degrés au-dessus du point d'ébullition (à 273 degrés), a été trouvée égale à 11,9. Théorie pour 2 volumes :



A des températures supérieures, les effets de dissociation s'accroissent rapidement; ainsi, à 357 degrés, on a obtenu $D = 10,00$, et à 447 degrés $D = 7,8$. Observée à faible distance du point d'ébullition, la densité de vapeur s'est montrée notablement supérieure à la densité théorique. A 247 degrés, on a trouvé $D = 13,4$. Toutes ces densités ont été recherchées par la méthode Dumas; avec l'appareil Meyer, on arrive à des nombres beaucoup plus faibles. Liquéfié par la chaleur, le Ga^2Cl^6 absorbe abondamment et très rapidement les gaz, les mettant en liberté au moment de la cristallisation. L'azote est de cette façon largement absorbé, mais le chlore l'est encore davantage; avec ce dernier gaz, le perchlorure fondu devient d'un jaune d'or foncé et abandonne beaucoup de chlore gazeux pendant sa solidification. Cette faculté d'absorber les gaz n'existe pas chez le protochlorure; cela peut expliquer comment le gallium, chauffé avec du Ga^2Cl^6 , dégage continuellement des bulles de gaz pendant son attaque, en même temps que s'opère la transformation de Ga^2Cl^6 en GaCl^3 .

Lors de la préparation du perchlorure de gallium, le mélange gazeux (azote et chlore) qui traverse l'appareil, bien que ne laissant plus rien se déposer sur les tubes de verre, donne à l'air d'épaisses fumées qui ne perdent qu'une faible partie de leur intensité si les gaz ont traversé de l'eau ou de l'acide chlorhydrique étendu; mais, après leur passage au travers d'une solution de potasse diluée, les gaz ne fument plus à l'air. On retrouve des quantités notables de gallium dans la liqueur potassique.

Mis en présence de l'eau, le Ga^2Cl^6 dégage beaucoup de chaleur et se dissout sans coloration; exposé à l'air libre, il tombe en déliquium; la liqueur évaporée à une douce chaleur se dessèche en masse amorphe absorbant de l'eau à l'air et se transformant alors en une gelée qui ressemble à la silice précipitée d'un silicate alcalin par un acide. Cette gelée ne se liquéfie pas à l'air, mais elle est entièrement soluble dans l'eau froide; la solution, abandonnée à l'air, perd son excès d'eau et reprend la forme de gelée. Placé en vase mal fermé, le perchlorure anhydre attire lentement l'humidité et se prend directement en gelée sans liquéfaction ni dessiccation préalables. Au début de ses recherches sur le gallium, M. de Boisbaudran avait obtenu par évaporation lente d'une solution acide de Ga^2Cl^6 , des aiguilles actives sur la lumière polarisée; il lui a été impossible de réussir de nouveau cette préparation.

Des évaporations répétées avec un excès d'acide chlorhydrique ou d'eau régale ne paraissent occasionner aucune perte sensible de gallium par volatilisation de chlorure.

Il s'est produit quelquefois, dans des conditions encore mal définies, une modification très volatile du perchlorure de gallium, laquelle se déplace assez rapidement d'un point à un autre du récipient à la simple chaleur de la main; l'aspect des nouveaux cristaux est tout différent de celui des cristaux ordinaires, ces derniers étant beaucoup plus allongés. Le point de fusion de cette modification paraît être le même que celui du chlorure ordinaire; mais, si l'on chauffe brusquement une portion du tube, on voit se former, même à distance du point chauffé, quelques cristaux de forme ordinaire qui envahissent et détruisent rapidement les autres. Il ne se manifeste ni vide ni pression sensibles lors de ces changements isomériques.

OXYCHLORURES

Les solutions neutres ou très légèrement acides de sesquichlorure de gallium se troublent spontanément au bout de quelque temps en abandonnant un sel blanc qui paraît bien être de l'oxychlorure. Les mêmes solutions se troublent fortement par l'ébullition, mais s'éclaircissent après le refroidissement, sauf à se troubler ensuite lentement d'elles-mêmes à froid.

Quand on évapore à chaud une solution de perchlorure de gallium, il arrive un instant où le sel devient basique ; si alors on étend d'eau, il se dépose un sous-sel blanc, lequel, préparé dans de certaines conditions, ne se dissout qu'assez difficilement dans l'acide chlorhydrique. Le seul oxychlorure bien défini qui ait été analysé s'était formé spontanément, au bout de plusieurs années, dans un tube scellé renfermant du perchlorure hydraté gélatineux ; ce sel s'était transformé en un amas de très petits cristaux isolés, baignés d'un liquide très acide. Les cristaux affectent la forme d'octaèdres modifiés par des facettes cubiques ; ils n'agissent pas sur la lumière polarisée ; ils sont insolubles dans l'eau et dans l'acide nitrique étendu, assez lentement solubles dans l'acide chlorhydrique concentré et rapidement dans la potasse ; leur analyse conduit à la formule brute $\text{Ga}^6\text{O}^6\text{Cl}^6 + 14 \text{Aq.}$, qu'on pourrait écrire :



On a vu plus haut que le protochlorure de gallium traité par l'eau en présence de l'air donne naissance à une liqueur paraissant contenir un oxychlorure soluble.

BROMURES

Le gallium donne deux bromures anhydres qui se préparent exactement comme les chlorures en remplaçant le chlore par la vapeur de brome ; ils sont incolores et cristallisent aisément ; leur étude est peu avancée, mais ils se rapprochent beaucoup des chlorures par l'ensemble de leurs propriétés ; ils sont un peu moins fusibles et moins volatils que les chlorures, et, de même que ces derniers composés, se maintiennent aisément en surfusion ; ils n'ont pas été analysés.

IODURES

Il existe deux iodures anhydres de gallium qu'on obtient en chauffant ensemble le métal et l'iode. La combinaison s'effectue avec déflagration, mais les vases ne sont pas brisés quand on opère sur quelques centigrammes de matière. Les iodures de gallium sont moins fusibles et moins volatils que les bromures ; on

les a peu étudiés. Le protoiodure, qui n'a encore été obtenu qu'à l'état impur, paraît consister en une masse cristalline jaunâtre donnant par la fusion un liquide rouge extrêmement peu volatil. Le periodure offre l'aspect de cristaux transparents incolores ou d'un jaune-citron pâle; sa couleur se fonce notablement par la fusion, mais il n'est pas démontré que cet effet ne soit pas dû à des substances étrangères; il est peu volatil, tout en se sublimant néanmoins facilement dans un tube de verre; il paraît dissoudre la vapeur d'iode lorsqu'il est fondu et devient alors d'un rouge très foncé. Ces iodures n'ont pas été analysés; ils se maintiennent assez facilement en surfusion.

CYANOFERRURE

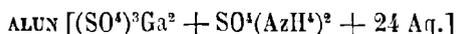
Ce composé, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'acide chlorhydrique, se précipite quand on ajoute du prussiate jaune de potasse à une solution chlorhydrique acide de Ga^2Cl^6 ; à l'état de pureté il est blanc, mais ordinairement un peu de bleu de Prusse se forme en même temps que lui et le teinte; par la calcination, il laisse un mélange d'oxydes de gallium et de fer.

SULFATES

En attaquant le sous-oxyde de gallium par l'acide sulfurique, on obtient un sel incolore qui réduit le permanganate de potasse et ne fournit pas d'alun en présence du sulfate ammonique; il paraît donc constituer un sulfate de protoxyde.

Le sulfate de sesquioxyde de gallium est incolore, limpide, très soluble dans l'eau, hygrométrique même, mais cristallise très aisément en lamelles dures au toucher; sa forme n'a pas été déterminée. La solution neutre (ou légèrement acide) et étendue se trouble abondamment par l'ébullition pour s'éclaircir après le refroidissement. Cette propriété a quelquefois été mise à profit dans la purification du gallium. La solubilité du sous-sulfate à la température de l'ébullition n'est cependant pas négligeable. La présence d'une quantité considérable d'acide acétique libre empêche la décomposition du sulfate de gallium par l'eau bouillante. Les solutions un peu étendues de sulfate de gallium se troublent spontanément à froid au bout d'un certain temps, avec formation d'un dépôt blanc pulvérulent. Le sulfate neutre ou acide se dissout dans l'alcool à 60 pour 100. En chauffant le sulfate acide jusqu'à presque disparition des vapeurs sulfuriques, on obtient un sel blanc qui paraît être anhydre et se dissout néanmoins dans une petite quantité d'eau; chauffé davantage, le sulfate perd de l'acide, et au rouge vif se transforme en oxyde.

La chaleur spécifique du sulfate anhydre a été trouvée égale à 0,1460, ce qui donne 61,90 pour la chaleur spécifique moléculaire.



Ce composé s'obtient aisément en mélangeant les sulfates de gallium et d'ammonium ; en solution, il possède les propriétés du sulfate simple et laisse de l'oxyde par calcination. Son aspect, sa solubilité dans l'eau, etc., le rapprochent tout à fait de l'alun alumino-ammoniacal avec lequel il cristallise isomorphiquement.

AZOTATE

Il se présente sous la forme d'une masse cristalline blanche, très déliquescente. Chauffé à 200 degrés dans un courant d'air sec, ce sel perd 63,8 pour 100 de son poids ; il se résout en oxyde par la calcination.

ACÉTATE

Une solution acide et étendue de Ga^2Cl^6 n'est pas précipitée à froid par l'acétate d'ammoniaque un peu acide. En liqueur concentrée, une partie du Ga^2O^3 se sépare même à basse température. Les solutions étendues d'acétate acide de gallium, modérément riches en acétate d'ammoniaque, se troublent à chaud, abandonnent la plus grande partie de l'oxyde dont il reste cependant toujours des traces sensibles dans la liqueur. Celle-ci, légèrement sursaturée par l'ammoniaque et longuement bouillie, ne laisse déposer que la majeure partie du Ga^2O^3 qu'elle avait retenu lors de l'ébullition en présence de l'acétate acide d'ammoniaque. S'il existe dans une liqueur peu de gallium et un grand excès d'acétate acide d'ammoniaque ou de soude, l'ébullition ne provoque pas le dépôt de Ga^2O^3 , ou n'en sépare qu'une faible portion, même après dilution de la liqueur.

RÉACTIONS DES SELS DE GALLIUM

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les solutions chlorhydriques, sulfuriques, acétiques, ammoniacales ou potassiques du gallium. On a cependant vu plus haut qu'une solution alcaline concentrée peut donner lieu à un précipité blanc, même en présence de tartrate d'ammoniaque ; mais cet effet se produit dans des conditions exceptionnelles qu'on ne rencontre guère en pratique. En présence d'autres sels métalliques, les composés de gallium se comportent tout différemment. Quand la liqueur contient une proportion notable d'acides minéraux puissants, les sulfures étrangers n'entraînent pas de gallium ; c'est le contraire qui arrive lorsque l'acidité, même très forte, est due à l'acide acétique ou lorsque la liqueur est alcaline ; on obtient alors des sulfures de zinc, argent, cuivre,

manganèse, fer, arsenic, etc., chargés de gallium. Cette réaction, très sensible, est précieuse pour l'extraction et pour la séparation du gallium. Il faut observer que dans une liqueur chlorhydrique ou sulfurique faiblement acide, le sulfure de zinc qui se forme entraîne le gallium.

Le *sulphhydrate d'ammoniaque* ne précipite pas les solutions alcalines de gallium moyennement riches, mais en présence d'autres métaux il se dépose des sulfures qui entraînent le gallium. Les tartrates alcalins n'entravent pas la réaction.

La *potasse caustique* précipite Ga^2O^3 , que le moindre excès du réactif redissout avec une facilité extrême. Quand la liqueur contient des sels de calcium, fer, indium, etc., les oxydes de ces métaux retiennent, malgré l'excès de potasse, des quantités sensibles de gallium, qu'on retire en reprenant les précipités par l'acide chlorhydrique et répétant plusieurs fois l'opération.

L'*ammoniaque libre* ou *carbonatée* précipite les solutions de gallium. Un excès de réactif redissout une forte quantité de Ga^2O^3 .

Les *carbonates et bicarbonates de soude et de potasse* précipitent Ga^2O^3 , mais un excès de réactif en redissout des quantités notables.

Les *carbonates de baryte et de chaux* séparent l'oxyde de gallium à froid et à chaud. Il reste néanmoins en solution de faibles traces de gallium.

Le *ferrocyanure jaune de potassium* précipite les sels de gallium surtout en solution chlorhydrique très acide, telle, par exemple, que la liqueur contienne $1/4$ à $1/3$ de son volume d'acide HCl concentré. Cette réaction est très sensible. $1/205000$ de gallium est facilement reconnu, et avec quelque précaution on peut aller plus loin encore. Pour de très faibles quantités de gallium, le précipité n'apparaît qu'au bout de quelque temps; il est souvent coloré par du bleu de Prusse.

Le *ferricyanure rouge de potassium* n'a pas d'action sur les solutions gallifères.

Le *zinc métallique* ne précipite pas le Ga^2O^3 , tant que la liqueur est légèrement acide; mais, dès qu'elle devient basique, tout l'oxyde de gallium se sépare sous forme de flocons n'adhérant pas aux lames de zinc. Cette réaction est de la plus grande sensibilité. Les métaux qui sont réduits par le zinc au sein d'une liqueur acide riche en gallium entraînent, mécaniquement ou autrement, des traces de gallium, qu'on retrouve en reprenant ces métaux par un acide et le réprecipitant par le zinc.

Le *fer métallique* sépare à la longue le Ga^2O^3 ; mais, les protosels de fer devant difficilement basiques, il faut une ébullition très prolongée pour obtenir une séparation complète du Ga^2O^3 .

Le *cadmium métallique pur* ne précipite que lentement Ga^2O^3 . Même après une ébullition prolongée, il reste des traces de gallium assez notables dans la liqueur.

ANALYSE QUANTITATIVE DU GALLIUM

On a vu plus haut, à l'occasion de l'extraction du métal, comment on peut le

séparer des impuretés qui l'accompagnent dans la blende. Les procédés quantitatifs sont encore à l'étude et incomplets ; voici cependant l'indication des réactions qui paraissent être les meilleures.

1° *Zinc métallique.* — L'action ménagée de ce réactif permet d'abord d'éliminer plusieurs métaux qui sont réduits alors que la liqueur est encore au moins un peu acide, savoir : Cu, Pb, Ag, Bi, Au, Se, Hg, In en partie, Sb, As, Sn, Pt, Pd, Tl en partie, etc. On filtre, puis la liqueur est bouillie avec du zinc jusqu'à trouble blanchâtre ; à cet instant l'oxyde de gallium est précipité en même temps que l'alumine, l'oxyde de chrome, le reste de l'oxyde d'indium, une certaine quantité de sous-sels de zinc et d'autres impuretés. En répétant l'opération, on arrive à ne laisser avec l'oxyde de gallium que fort peu de corps étrangers en en dehors du zinc, de l'alumine, du chrome et de l'indium. 1/6 de milligramme de gallium se retrouve aisément et rapidement dans 1 litre de liquide contenant des masses considérables d'autres substances.

2° *Ébullition en présence de l'ammoniaque.* — La solution chlorhydrique ou sulfurique est sursaturée par un léger excès d'ammoniaque et l'on fait bouillir jusqu'à ce qu'un papier de tournesol, placé d'avance dans la liqueur, ait acquis une teinte franchement rouge. Il est essentiel de ne pas laisser le liquide se concentrer et de remplacer l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Ce procédé peut notamment servir à la séparation d'avec les alcalis et les alcalino-terreux ; sa sensibilité est assez grande, quoique inférieure à celle de la précipitation par le zinc métallique ; la perte paraît s'élever de 1 milligramme à 1^{mg},5 par litre de liquide ébullitionné.

3° *Carbonates de baryte et de chaux.* — Ces carbonates précipitent fort bien l'oxyde de gallium à froid, après contact de vingt-quatre à quarante-huit heures, et beaucoup plus rapidement à chaud. Le carbonate de baryte offre cet avantage que la baryte s'élimine par l'acide sulfurique, mais l'entraînement de certains autres oxydes (celui de ZnO en particulier) est quelquefois plus considérable que par le carbonate de chaux ; quand on emploie ce dernier réactif, on reprend l'excès de carbonate, mêlé de Ga²O³, par l'acide chlorhydrique ; on sature au moyen d'ammoniaque et on fait bouillir en suivant le procédé n° 2. La perte pour le traitement par CaO.CO², puis ébullition ammoniacale sur un petit volume, s'élève à environ 1^{mg},5 par litre de liquide primitif soumis à l'action du CaO.CO².

4° *Réduction par les sulfites et précipitation par CaO.CO² à chaud.* — La liqueur chlorhydrique un peu acide est additionnée de sulfite de soude (ou traversée par un courant d'acide sulfureux) et maintenue pendant quelques minutes à l'ébullition ; on ajoute alors un petit excès de carbonate de chaux et au bout de quelques instants on filtre rapidement, autant que possible à l'abri de l'air. Cette opération, répétée deux ou trois fois, permet de se débarrasser de quantités considérables de fer. Le zinc se sépare en même temps et très rapidement. Le mélange de CaO.CO² et de Ga²O³ est traité comme dans le procédé n° 3. Les dernières traces de fer sont enlevées par la potasse (procédé n° 6). La perte s'élève environ 1^{mg},5 par litre de liquide primitif traité par SO² + CaO.CO².

5° *Cyanoferrure jaune de potassium.* — La précipitation des sels de gallium par ce réactif offre l'avantage de s'effectuer en liqueur très acide, ce qui élimine

plusieurs substances, mais elle a l'inconvénient d'introduire du fer, dont la séparation ultérieure devient nécessaire.

Les cyanoferrures de zinc et d'indium étant insolubles dans l'acide chlorhydrique, la présente réaction ne peut pas servir à la séparation de Ga d'avec Zn ou In ; en revanche, elle est précieuse pour doser très exactement le Ga^2O^3 mélangé de beaucoup de sels de chrome, aluminium, glucinium, cérium, didyme, lanthane, samarium, yttrium, erbium, holmium, thulium, thorium, etc., etc.

Le cyanoferrure de gallium, presque toujours souillé d'un peu de bleu de Prusse, est séché et calciné ; il faut éviter la présence des chlorures, qui produiraient pendant la calcination une perte par sublimation de chlorure de gallium. Les oxydes sont fondus avec du bisulfate de potasse ; on reprend par l'eau et la solution est traitée par le procédé n° 2 ; on obtient de cette façon un mélange de Ga^2O^3 et Fe^2O^3 attaquant par HCl. Ainsi qu'il a déjà été dit, la réaction du cyanoferrure est très sensible.

6° *Potasse caustique.* — Ce réactif bouillant sépare le gallium d'avec plusieurs métaux tels que Fe, In, Cr en grande partie, Ce, Di, La, Sm, Yt, Er, Ho, Tu, Th, etc. ; il faut néanmoins répéter plusieurs fois le traitement, car les oxydes de ces divers métaux entraînent des quantités sensibles de Ga^2O^3 qui vont en décroissant à chaque nouvelle opération. Quand il y a beaucoup de fer, on commence par en éliminer la majeure partie au moyen des procédés n° 4 ou n° 10. L'oxyde de gallium dissous par la potasse retient un peu d'oxyde d'indium, tandis que le In^2O^3 , précipité plusieurs fois, ne retient pas sensiblement de Ga^2O^3 . On sursature donc la solution potassique gallifère par l'acide chlorhydrique, puis par l'acétate acide d'ammoniaque et on fait passer de l'hydrogène sulfuré ; il se forme un peu de sulfure d'indium, qui entraîne une certaine proportion de gallium ; ce mélange, repris par HCl, est de nouveau traité par la potasse bouillante. En renouvelant ces opérations, on arrive à une séparation assez satisfaisante.

7° *Sulfures métalliques précipités d'une solution acétique acide.* — L'entraînement par ces sulfures est un excellent moyen de recueillir, dans un état de pureté déjà avancé, des traces de gallium mêlées de masses considérables d'autres substances. On commence par traiter la liqueur chlorhydrique acide par l'hydrogène sulfuré ; on filtre, puis on ajoute de l'acétate acide d'ammoniaque et un sel métallique ; enfin on fait de nouveau passer l'hydrogène sulfuré. Ce traitement est renouvelé jusqu'à ce que les précipités soient bien exempts de gallium. Le *sulfure d'arsenic* gallifère est simplement repris par l'eau régale ; l'acide azotique se détruit pendant l'ébullition et la liqueur très acide (dans laquelle l'acide arsénique a préalablement été réduit par SO^2) est traitée par l'hydrogène sulfuré, qui cette fois précipite du sulfure d'arsenic exempt de gallium. On n'a plus qu'à évaporer le liquide filtré. Le *sulfure d'argent* est attaqué par l'eau régale et le chlorure d'argent séparé par le filtre.

Quand on emploie le *sulfure de zinc*, on le reprend par l'acide chlorhydrique, on chasse l'hydrogène sulfuré ; on fait deux ou trois petites précipitations successives par l'ammoniaque (ou autre alcali), ne s'arrêtant qu'après certitude acquise d'avoir insolubilisé tout le gallium. La masse principale du zinc reste en solution. La petite quantité d'oxydes ainsi obtenue est reprise par l'acide chlor-

hydrique et traitée suivant les cas, par les procédés n° 2, n° 3, n° 4 ou n° 10. La réaction des sulfures étrangers, dans une solution acétique, est fort sensible; le mieux est d'employer le sulfure d'arsenic. L'alumine et les oxydes de chrome, glucinium, didyme, cérium, lanthane, samarium, yttrium, erbium, holmium, thulium, thorium, etc., sont ainsi nettement séparés; mais il faut laver très complètement les sulfures. Il est quelquefois nécessaire de renouveler le traitement pour se débarrasser des dernières traces d'oxydes étrangers retenus dans les précipités par défaut de lavage.

8° *Sulfures métalliques précipités d'une solution alcaline.* — On ajoute de l'acide tartrique à la liqueur potassique ou ammoniacale gallifère; on sursature par un excès de sulfure d'ammonium. Ici les lavages *très complets* sont de rigueur, car la moindre trace de tartrates suffirait à entraver les réactions ultérieures nécessaires pour la séparation du Ga^2O^3 ; il faut donc malaxer avec soin les sulfures deux ou trois fois dans l'eau bouillante et laver à l'eau chaude chargée d'un peu de sulfhydrate. La réaction des sulfures métalliques dans une solution alcaline est très sensible, car 1/6 de milligramme de gallium se reconnaît facilement dans 1 litre de liquide, mais celle du sulfure d'arsenic est encore un peu préférable.

Parmi les sulfures précipitables en solution alcaline, celui de manganèse est particulièrement à recommander; il est repris par HCl et on traite la dissolution par les procédés n° 2 ou n° 3. Lors de l'emploi du procédé n° 2 et afin d'éviter la précipitation de beaucoup d'oxydes supérieurs de manganèse, on doit faire bouillir pendant quelques minutes la solution chlorhydrique acide et ajouter l'excès d'ammoniaque dans la liqueur bouillante; il ne se dépose ainsi, avec le Ga^2O^3 , que de faibles quantités d'oxyde brun de manganèse, qu'on élimine en répétant une fois l'opération.

9° *Hydrate cuivrique à chaud.* — Ce réactif précipite très complètement l'oxyde de gallium à la température de l'ébullition. 1/6 de milligramme de gallium se retrouve sans perte appréciable dans 1 litre d'une liqueur chargée de beaucoup de matières étrangères; encore n'est-ce point évidemment là que s'arrête la sensibilité de la réaction. Le mélange d'oxydes est repris par un excès notable d'acide chlorhydrique, et on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans la solution. Le gallium se retrouve par évaporation du liquide filtré. Ce procédé est excellent pour séparer le gallium d'avec le zinc, les alcalis, les alcalino-terreux, etc.

10° *Cuivre et protoxyde de cuivre à chaud.* — La solution, seulement un peu acide, est bouillie avec du cuivre divisé pur; quand la réduction du persel de fer est achevée, on ajoute un léger excès de protoxyde de cuivre et au bout de peu de minutes on filtre rapidement.

Le précipité est repris par l'acide chlorhydrique. Au besoin, on dissout le protochlorure de cuivre resté sur le filtre par l'eau régale, dont on détruit ensuite l'acide nitrique en concentrant la liqueur. L'opération se répète trois ou quatre fois. La dernière solution chlorhydrique très acide est traitée par l'hydrogène sulfuré, qui enlève le cuivre et laisse le gallium dissous. Il ne reste plus alors que des traces de fer, qu'on enlève par la potasse (procédé n° 6). Dans le cas actuel, le zinc se sépare aussi complètement que par l'hydrate cuivrique. 1/6 de

milligramme s'extrait ainsi en presque totalité de 1 litre d'une liqueur très riche en zinc et en fer. Le protoxyde de cuivre préparé au moyen du glucose et du tartrate cupro-potassique convient très bien, mais il est indispensable qu'il soit *complètement lavé*, afin d'éliminer les dernières traces de matière organique.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

Le gallium a cela de particulier qu'il paraît bien représenter un des éléments hypothétiques dont l'existence semble être nécessaire pour compléter les séries naturelles dans lesquelles viennent se ranger les corps simples déjà connus. On conçoit que la place occupée dans une série par un élément hypothétique permette de prévoir les propriétés principales de ce corps et d'assigner d'avance à son équivalent une valeur approchée. Plusieurs chimistes se sont occupés des classifications au point de vue de ces sortes de prévisions. En ce qui concerne le gallium, nous devons rappeler les recherches de M. Lecocq de Boisbaudran et de M. Mendeleef. M. de Boisbaudran commençait, il y a maintenant plus de vingt ans, des études théoriques destinées à révéler l'existence des éléments inconnus et à définir leurs propriétés; en même temps il examinait expérimentalement un certain nombre de minéraux et de produits d'usines en prenant pour base de ses analyses les réactions présumées des corps hypothétiques.

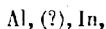
Ces travaux ne donnèrent d'abord aucun résultat.

Les idées théoriques de M. de Boisbaudran n'ont pas été publiées, mais seulement confidentiellement exposées devant quelques chimistes éminents tels que MM. Dumas et Friedel. Plus tard (en 1869), M. Mendeleef a fait paraître une nouvelle classification des corps simples, d'où ressortait l'indication de l'existence probable de plusieurs éléments encore inconnus, parmi lesquels quelques-uns coïncidaient assez exactement avec ceux dont M. de Boisbaudran s'était occupé. L'incertitude qui régnait alors sur la valeur réelle de ces essais de classification a peut-être empêché qu'on accordât aux conceptions de M. Mendeleef toute l'attention qu'elles méritaient. Mais lorsqu'en 1875 le gallium fut découvert par M. de Boisbaudran et quand, bientôt après, son poids atomique et sa fonction chimique furent clairement établis, l'importance des prévisions de M. Mendeleef frappa tous les esprits. Par l'ensemble de ses propriétés, le gallium correspond au métal placé par M. Mendeleef (sous le nom d'Eka-aluminium) entre l'aluminium et l'indium. Chose remarquable, la densité du nouveau corps est rigoureusement celle annoncée par M. Mendeleef et le poids atomique celui calculé par M. de Boisbaudran.

Cependant plusieurs des qualités chimiques et physiques, bien que voisines de celles que faisait prévoir la théorie, en diffèrent suffisamment pour montrer combien nos connaissances sont encore incomplètes dans cette grande question de la classification naturelle des éléments et surtout pour nous mettre en garde contre les plans de recherches expérimentales *uniquement fondés sur les propriétés supposées du corps cherché, déduites de celles des éléments voisins dans la série.*

En effet, sauf la densité et le poids atomique (ainsi que la position des raies spectrales qui paraissent correspondre aux raies de l'aluminium et de l'indium), les propriétés du gallium ne semblent point être intermédiaires entre celles de Al et In. L'aluminium fond au rouge, l'indium à environ 176 degrés ; tandis que le gallium se liquéfie déjà à 30°,15. L'aluminium est très ductile, l'indium excessivement mou ; le gallium au contraire est dur, cristallin et cassant.

Dans les précipitations fractionnées, Ga^2O^3 ne se place pas régulièrement entre Al^2O^3 et In^2O^3 , car il se dépose avant ces deux oxydes. D'après les prévisions de M. Mendeleef, conformes d'ailleurs à l'analogie des métaux voisins, le sulfure devait se former directement par l'action de l'hydrogène sulfuré et être insoluble dans le sulfure d'ammonium ; en réalité, les sels purs de gallium ne possèdent pas ces propriétés, du moins en solution moyennement concentrée. L'alumine est très peu soluble dans l'ammoniaque en présence des sels ammoniacaux ; l'oxyde d'indium y est insoluble, tandis que le Ga^2O^3 s'y dissout en quantité très notable. En face de ces divergences, doit-on supposer que le gallium appartient, non à la série :



mais à une série parallèle ? ou plutôt ne doit-on pas reconnaître l'insuffisance de nos connaissances qui avait frappé M. de Boisbaudran lorsqu'après de longues recherches expérimentales, conduites d'après les indications de la théorie, il n'était arrivé qu'à des résultats négatifs ? Aussi le gallium n'a-t-il été trouvé qu'en appliquant une méthode analytique indépendante des idées préconçues et agencée de façon à annuler les erreurs commises, non seulement sur les propriétés présumées des corps cherchés, mais encore sur les réactions des substances connues. Quoi qu'il en soit, la possibilité de prévoir l'existence des éléments et d'esquisser d'avance quelques-uns de leurs traits principaux, est un intéressant résultat et un puissant encouragement à cultiver un champ qui promet d'être si fécond.

Le poids atomique du gallium a été calculé, antérieurement à toute mesure expérimentale, de deux façons :

1° D'après les lois d'accroissement des poids atomiques dans les séries naturelles. De cette manière, M. Mendeleef était arrivé au nombre 68 et M. de Boisbaudran au nombre 69,82 (moyenne entre les valeurs maxima 69,97 et minima 69,66) ;

2° Par la comparaison des spectres des trois métaux Al, Ga, In avec ceux d'une série déjà étudiée telle que K, Rb, Cs. Ainsi à une époque où l'on possédait à peine quelques milligrammes de sels de gallium très impurs, M. de Boisbaudran a calculé le poids atomique en considérant les deux raies du gallium comme correspondant : d'une part avec les deux raies violettes de l'aluminium et les deux raies de l'indium ; d'autre part, avec les deux premières raies des groupes quadruples du potassium (jaune), du rubidium (orangé) et du césium (rouge) ; toutes ces raies étant supposées appartenir à un même harmonique d'ordre 3 n.

Poids atomiques.	Différences.	Longueurs d'onde des raies.	Différences	
Al. 27,50	} 86,00	Al. 396,3	} 395,3	
Ga. 2		394,4		
In. 113,50		417,0		44,7
		Ga. 403,1	410,0	5,9
			20,6	
		In. 451,1	} 430,6	
		410,1		
		<hr/>		
		K. 583,1	} 582,1	
		581,2		42,9
K. 39,10	46,26	Rb. 629,7	} 625,0	17,0
Rb. 85,36	1,38	620,3		
	47,64	Cs. 697,5	} 684,9	59,9
Cs. 133,00		672,3		

Dans la série K, Rb, Cs, l'accroissement du poids atomique de Rb à Cs est égal à l'accroissement de K à Rb, plus $\frac{1,38}{46,26} = \frac{2,983}{100}$. L'augmentation de la longueur d'onde de Rb à Cs est égale à l'augmentation de K à Rb, plus $\frac{17,0}{42,9} = \frac{39,63}{100}$. Dans la série Al, Ga, In, l'accroissement du poids atomique de Al à In est 86,00. L'augmentation de la longueur d'onde de Ga à In est égale à l'augmentation de Al à Ga, plus $\frac{5,9}{14,7} = \frac{40,14}{100}$.

Posant la proportion :

$$\frac{\text{K-Cs}}{100} : \frac{\text{K-Cs Poids at.}}{100} :: \frac{\text{Al-In}}{100} : x,$$

on trouve : $x = \frac{3,0214}{100}$.

Appelant A l'accroissement de poids atomique de Al à Ga, on a pour l'accroissement B de Ga à In : $A \times 1,030214$.

De $A \times 2,030214 = 86$, on tire $A = 42,36$ et $B = 43,64$, ce qui attribue au gallium le poids atomique 69,86.

		Différences.
Al.	27,50	
Ga.	69,86	42,36 (A)
In.	113,50	43,64 (B)
		<hr/>
		86,00

En résumé, on a :

Poids atomique calculé par la classification (Mendeleef).....	68
Poids atomique calculé par la classification (de Boisbaudran).....	69,82
Poids atomique calculé par les spectres (de Boisbaudran).....	69,86

L'expérience a donné plus tard : 69,87.

INDIUM

Par M. Paul SABATIER

Professeur à la Faculté des sciences de Toulouse

HISTORIQUE

L'indium fut découvert en 1863 par Reich et Richter. Ces deux chimistes recherchaient le thallium dans une blende de Freiberg. La blende grillée, puis reprise par l'acide chlorhydrique, fournit un résidu salin principalement formé de chlorure de zinc. Ce résidu examiné au spectroscope donna, au lieu de la raie verte cherchée, une très belle raie bleu-indigo. Cette raie, qui n'avait jamais été signalée dans aucun spectre métallique, devait appartenir à un nouveau métal; Reich et Richter le cherchèrent et parvinrent à l'isoler. Ils lui donnèrent le nom d'*indium*, à cause de la raie indigo qui caractérisait si bien le métal (*Journal für praktische Chemie*, LXXXIX, 441).

ÉTAT NATUREL

L'indium est un métal extrêmement rare: trouvé par Richter dans la blende de Freiberg (Saxe), il existe également en très petite quantité dans la plupart des blendes, où il paraît accompagner le zinc à l'état de sulfure: on l'a signalé dans la calamine d'Oneta. Dans la blende de Freiberg (mine *Himmelfahrt*) Reich et Richter trouvèrent moins de 100 grammes de métal pour 100 kilogrammes de minerai. Cette proportion était encore exagérée. Richter reconnut plus tard que la teneur en indium de la blende de Freiberg varie de 25 à 40 grammes de métal pour 100 kilogrammes de blende.

Une autre blende de Saxe ne contenait que 6 grammes environ pour 100 kilogrammes; la plupart des blendes sont plus pauvres encore et ne conviennent pas pour l'extraction du métal.

Le wolfram contient souvent de l'indium, qui y accompagne des traces de zinc. Hoppe-Seyler a trouvé jusqu'à 22^{gr},8 d'indium pour 100 kilogrammes, dans plusieurs échantillons de wolfram de provenances diverses.

Le zinc de Freiberg, qui provient des blendes indiffères, contient de l'indium en proportion qui paraît d'ailleurs assez variable ; Reich et Richter évaluèrent à 100 grammes le poids d'indium contenu dans 100 kilogrammes de zinc de Freiberg. Mais Winkler n'y en trouva que 45 grammes environ, Meyer seulement 14 grammes.

C'est pourtant du zinc de Freiberg qu'on retire le plus avantageusement l'indium.

On trouve des proportions assez notables de ce métal dans quelques résidus métallurgiques des usines où l'on traite les blendes qui en contiennent, surtout dans les poussières qui se condensent aux cheminées des fours où l'on grille des blendes. Böttger à l'usine Julius, à Gozlar, a trouvé jusqu'à 100 grammes d'indium pour 100 kilogrammes de poussières.

EXTRACTION

On extrait l'indium, soit du zinc de Freiberg, soit des blendes indiffères, soit enfin des poussières riches en indium, qui proviennent des fours à blendes.

L'extraction du métal comprend trois opérations successives qui peuvent chacune s'effectuer de plusieurs manières :

1° On prépare un mélange d'oxyde d'indium et de sesquioxyde de fer, plus ou moins riche en indium.

2° On sépare du mélange d'oxydes, l'oxyde d'indium absolument pur.

3° De l'oxyde d'indium anhydre et pur, on extrait le métal.

I. PRÉPARATION D'UN OXYDE FERRUGINEUX D'INDIUM

Les méthodes employées diffèrent selon que l'on se sert du zinc, de la blende, ou des poussières indiffères ; elles sont pourtant assez voisines et reposent sur les propriétés suivantes de l'indium métallique.

L'indium, qui donne un sulfate soluble, est complètement précipité de ses dissolutions par le zinc métallique.

Il est complètement précipité par l'ammoniaque en hydrate d'oxyde, tout à fait insoluble dans un excès du réactif.

Il n'est pas précipité par l'acide sulfhydrique en solution acide ; il l'est au contraire complètement en solution neutre très étendue d'eau.

1° *Emploi du zinc de Freiberg.* — Le zinc de Freiberg contient, outre les traces d'indium, du plomb, du cuivre, du cadmium, de l'arsenic, du fer. Tout d'abord il convient de se débarrasser de la majeure partie du zinc.

Dans ce but, on attaque le zinc brut par une quantité d'acide sulfurique étendu, ou d'acide chlorhydrique étendu, insuffisante pour qu'il y ait dissolution totale. Dans ces conditions, il reste un résidu floconneux formé de métaux : on le

laisse séjourner pendant huit jours au contact de la solution zincique, ou bien on fait bouillir le tout pendant quelques heures.

Le précipité spongieux, qui subsiste alors, est composé d'un peu de zinc, avec les métaux qui lui étaient associés, plomb, cuivre, cadmium, arsenic, fer, indium (Reich et Richter, Winkler (1)).

On peut opérer par diverses méthodes.

A. Méthode de Reich et Richter. — Le résidu métallique est redissous dans l'acide azotique. On ajoute de l'acide sulfurique, qui précipite la majeure partie du plomb à l'état de sulfate insoluble. On étend de beaucoup d'eau, et dans la liqueur rendue très peu acide on fait passer de l'acide sulfhydrique, qui précipite le reste du plomb, le cuivre, le cadmium, l'arsenic, l'indium, et un peu de zinc et de fer.

Les sulfures recueillis sont redissous dans l'acide chlorhydrique, et, après avoir chassé par l'ébullition l'hydrogène sulfuré formé, on ajoute un excès d'ammoniaque dans la liqueur filtrée. L'oxyde d'indium et l'oxyde de fer se précipitent seuls, mais en entraînant un peu d'oxyde de zinc et de cadmium.

Pour s'en débarrasser, on redissout les oxydes dans l'acide chlorhydrique, et on ajoute de l'ammoniaque en excès, qui reprécipite les oxydes d'indium et de fer.

On recommence plusieurs fois la dissolution et la reprécipitation, afin d'être bien sûr que tout le zinc et tout le cadmium ont été dissous par l'ammoniaque. Il reste le mélange d'oxyde d'indium et de sesquioxyde de fer.

B. Méthode de Winkler. — La mousse métallique étant placée dans une capsule de porcelaine, on y ajoute son poids d'acide sulfurique concentré : il se forme ainsi une bouillie, qui, abandonnée à elle-même, s'échauffe beaucoup, de telle manière que la plus grande partie de l'acide excédant est chassée.

Il reste une masse sèche, d'un blanc grisâtre, constituée par des sulfates encore imprégnés d'acide libre. On s'en débarrasse en la chauffant au rouge naissant dans un creuset de terre.

Le résidu blanc est broyé et jeté dans l'eau froide, que l'on chauffe jusque vers 100 degrés. Les sulfates de cuivre, de cadmium, de zinc, de fer, d'indium, se dissolvent seuls : le sulfate de plomb demeure insoluble.

La liqueur filtrée est additionnée d'un excès d'ammoniaque qui précipite seulement le mélange d'oxyde d'indium et de sesquioxyde de fer, encore souillé par de petites quantités de zinc et de cadmium, dont on pourrait se débarrasser par une reprécipitation, comme on l'a vu plus haut (méthode A).

C. Si le zinc contient beaucoup de fer, le mélange qui renferme l'oxyde d'indium renferme, d'après la méthode précédente, un grand excès de sesquioxyde de fer. La méthode suivante, qui est une combinaison des deux procédés A et B, fournit un oxyde d'indium ferrugineux beaucoup plus pur.

(1) 10 kilogrammes de zinc de Freiberg ont donné à Winkler 208 grammes de ce résidu métallique.

La mousse métallique est dissoute dans l'acide nitrique. Le liquide obtenu est additionné d'acide sulfurique, qui sépare la plus grande partie du plomb. On filtre, et on neutralise exactement à chaud avec du carbonate de soude. La liqueur neutre fortement étendue est traitée par l'hydrogène sulfuré, qui sépare une partie des sulfures : une partie de l'indium reste encore dans le liquide devenu acide.

On filtre, on neutralise de nouveau par le carbonate de soude, et on traite par l'acide sulfhydrique, qui précipite le reste des sulfures.

Ces sulfures, qui sont à peu près dépourvus de fer, peuvent être traités avantageusement par la méthode qui précède (B).

2° *Emploi des blendes indifféres.* — D. *Procédé de Reich et Reichter.* — On dissout dans l'acide nitrique la blende réduite en poudre fine.

La solution est traitée par l'acide sulfhydrique, qui précipite le cuivre, le plomb, le cadmium, l'étain, l'arsenic, et aussi le molybdène, qui se trouve souvent dans les blendes traitées.

La liqueur filtrée est oxydée par l'acide azotique, afin de ramener le fer au maximum, puis additionnée d'un excès d'ammoniaque, pour dissoudre la majeure partie du zinc.

Le précipité, qui est formé principalement de sesquioxyde de fer, avec de l'oxyde de zinc, et qui renferme l'indium, est redissous par l'acide acétique : la solution acétique traitée par l'hydrogène sulfuré dépose à l'état de sulfure tout le zinc qui reste encore, ainsi que tout l'indium, avec une partie du fer.

Le mélange des sulfures est redissous dans de l'acide chlorhydrique additionné d'acide nitrique. On ajoute un excès d'ammoniaque, qui précipite les hydrates d'indium et de fer, et qui dissout la majeure partie du zinc.

En recommençant plusieurs fois ces solutions et précipitations, on obtient un mélange d'oxyde d'indium et de sesquioxyde de fer.

E. Weselsky grille la blende, puis l'attaque par de l'acide chlorhydrique additionné de 1 dixième d'acide nitrique : la liqueur obtenue, étendue d'eau et filtrée, est exactement neutralisée par addition de carbonate de soude. On ajoute de l'hyposulfite de soude, et on fait bouillir tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux. Le précipité, d'abord jaune, est devenu noir. A ce moment, sans filtrer, on traite par le carbonate de baryte, qui précipite l'indium et non le fer. Le dépôt contient l'indium et des sulfures de plomb, de cuivre, d'arsenic, ainsi qu'un peu de fer. On le redissout dans l'acide chlorhydrique. On filtre, et dans le liquide filtré acide on fait passer de l'hydrogène sulfuré, qui précipite le reste du plomb, du cuivre et de l'arsenic. On filtre de nouveau, le liquide filtré traité par le carbonate de baryte donne le carbonate d'indium, retenant encore un peu de fer et de zinc. Il sera traité comme un oxyde ferrugineux. (*Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, 443.)

F. *Procédé de Winkler.* — La blende, préalablement réduite en poussière fine, est grillée au rouge sombre. Le résidu contient avec beaucoup de sulfate de zinc, l'indium, à peu près tout entier à l'état de sulfate : il y a peu d'autres

sels solubles. On reprend par l'eau qui donne une solution incolore qui contient un peu de fer ; on ajoute de la grenaille de zinc, et on porte à l'ébullition : le zinc précipite tout l'indium à l'état métallique, en même temps que le cuivre, le cadmium, le plomb, que renfermait la liqueur. Cette masse spongieuse métallique est traitée par l'un des procédés A, B, C. (*Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 414.)

Schrötter et Kachler (*Journal für praktische Chemie*, t. XCV, 441) ont employé un procédé semblable.

Stolba a proposé de modifier comme il suit le procédé de Winkler :

La blende indifère, finement pulvérisée, est mélangée avec 1 dixième de gypse calciné, et moulée en briquettes de 4 à 5 pouces de diamètre, dans l'épaisseur desquelles on pratique pendant le moulage des trous de 2 lignes de diamètre, espacés de 1 pouce à 1^p,5. Ces disques desséchés sont soumis à un grillage prolongé pendant quatre à six heures. La matière, devenue rouge-ocre, est réduite en poudre, et attaquée par l'acide sulfurique ou chlorhydrique. La solution obtenue qui contient l'indium est mise avec de la grenaille de zinc dans un vase de cuivre et portée à l'ébullition. L'indium, le cuivre, le cadmium, le plomb, sont déplacés en une boue métallique, qui sera traitée par l'un des procédés A, B, C. (*Dinglers Polytechn. Journal*, CXCVIII, 223. — *Chemisches Centralblatt*, 1870, 758.)

Le procédé de Stolba paraît donner de bons résultats : le grillage y est absolument complet, les métaux sont transformés en oxydes, parmi lesquels le sesquioxyde de fer est devenu insoluble dans les acides étendus.

3^e *Emploi des poussières des fours à zinc.* — Böttger, qui a signalé la présence de l'indium dans les poussières que l'on recueille dans les cheminées des fours à blende, a indiqué un procédé de traitement que nous allons décrire en peu de mots.

On fait bouillir les poussières avec de l'acide chlorhydrique ordinaire du commerce ; dans le liquide obtenu, on ajoute des lames de zinc, et on laisse séjourner cinq à six heures à la température ordinaire. On obtient une mousse métallique noirâtre formée de cuivre, de cadmium, d'arsenic, de thallium et d'indium. On lave à l'eau, puis on fait bouillir avec une solution concentrée d'acide oxalique, qui dissout le cadmium, le thallium et l'indium. On étend d'eau, on filtre, et on ajoute un grand excès d'ammoniaque, qui précipite seulement l'oxyde d'indium : le précipité floconneux est lavé à l'ammoniaque étendue chaude, puis à l'eau chaude, jusqu'à ce qu'une petite portion de l'oxyde essayée ne donne plus les raies du thallium. On obtient ainsi un oxyde d'indium ferrugineux. (*Journal für praktische Chemie*, XCVIII, 27.)

Ce procédé ne conviendrait pas, d'après Winkler, pour le traitement du zinc de Freiberg (*Journal für praktische Chemie*, XCVIII, 345).

II. PRÉPARATION DE L'OXYDE D'INDIUM PUR

Les diverses méthodes précédemment décrites donnent un mélange d'oxyde

d'indium et de sesquioxyde de fer, contenant aussi parfois quelques traces de zinc ou de plomb.

Reich et Richter se servaient, pour séparer l'indium du fer, d'une méthode incommode : ils dissolvaient l'oxyde ferrugineux dans l'acide chlorhydrique dans la liqueur ils versaient une quantité insuffisante de carbonate de soude ou d'ammoniaque, qui précipitait le fer avant de précipiter l'indium : ce dernier était précipité dans la liqueur filtrée résultante. Finalement on parvenait à séparer l'indium tout entier à l'état d'hydrate d'oxyde pur, par une série de précipitations fractionnées identiques.

Plusieurs méthodes plus sûres ont été indiquées pour effectuer cette séparation, elles s'appuient sur les faits suivants de l'histoire des deux métaux : le carbonate de baryte précipite totalement l'indium ; il ne précipite pas les sels de fer au minimum, mais il précipite complètement les sels ferriques.

L'acide sulfhydrique précipite tout l'indium des solutions neutres étendues, il ne précipite pas le fer au minimum.

Le cyanure d'indium est soluble dans le cyanure de potassium ; mais, dans les liqueurs étendues bouillantes, il se détruit totalement en donnant de l'hydrate d'oxyde : dans ces conditions le fer reste dissous.

L'indium forme un sulfite basique absolument insoluble ; le fer donne des sulfites très solubles.

1° Procédé du carbonate de baryte (Winkler). — L'oxyde ferrugineux est redissous dans la quantité d'acide chlorhydrique strictement nécessaire.

Le liquide est traité par l'acide sulfureux, qui ramène le fer au minimum d'oxydation ; on ajoute du carbonate de baryte, en opérant à l'abri de l'air pour éviter la formation des sels ferriques. L'indium se trouve précipité totalement à l'état de sel basique, souillé encore d'un peu de fer.

Ce carbonate sera de nouveau dissous dans l'acide chlorhydrique, et, après addition d'acide sulfureux, la solution sera traitée par le carbonate de baryte, qui précipite de nouveau un sel d'indium plus pur.

En recommençant plusieurs fois cette opération, on arrive à un précipité basique d'indium absolument dénué de fer. On peut le calciner pour en tirer l'oxyde anhydre, mais il vaut mieux le redissoudre encore une fois dans l'acide chlorhydrique pur, et précipiter la solution par un excès d'ammoniaque. L'hydrate d'oxyde obtenu, tout à fait privé de fer et de zinc, est calciné au rouge sombre et fournit de l'oxyde d'indium anhydre pur.

2° Procédé de l'acide sulfhydrique (Winkler). — La solution de l'oxyde brut d'indium dans l'acide chlorhydrique est additionnée d'un équivalent de chlorure de sodium. On évapore à siccité au bain-marie ; on reprend par l'eau froide le résidu salin presque neutre, et dans la liqueur on ajoute à saturation de l'acide sulfhydrique. La majeure partie de l'indium se précipite à l'état de sulfure. Le liquide filtré est évaporé à siccité et de nouveau saturé d'hydrogène sulfuré, qui précipite le reste du sulfure d'indium.

Le sulfure d'indium est d'ailleurs dissous dans l'acide chlorhydrique, et, après avoir chassé par l'ébullition l'acide sulfhydrique, on précipite par un excès

d'ammoniaque l'oxyde hydraté. Celui-ci est transformé au rouge sombre en oxyde anhydre.

3° *Procédé par le cyanure de potassium* (R. Meyer). — L'oxyde ferrugineux est dissous dans l'acide sulfurique. On neutralise à peu près complètement la liqueur chaude, en ajoutant du carbonate de soude, puis on y verse du cyanure de potassium, qui détermine un précipité volumineux. On ajoute un excès de cyanure pour redissoudre le précipité. On étend beaucoup, de manière à décupler le volume de la solution, puis on porte à l'ébullition : le cyanure d'indium est décomposé, et tout le métal se dépose en oxyde hydraté, lourd, amorphe, facile à laver. Le fer reste tout entier dans le liquide.

4° *Procédé par le sulfite* (Bayer, *Ann. der Chemie und Pharmacie*, CLVIII, 372). — L'oxyde brut est dissous dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique. Le liquide obtenu est additionné de bisulfite de soude et porté à l'ébullition, que l'on maintient tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux. L'indium se précipite seul et en totalité à l'état de sulfite basique :



poudre blanche cristalline, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide sulfureux dissous. Cette dernière propriété permet de la purifier encore par cristallisation nouvelle : on la dissout dans une solution froide d'acide sulfureux, puis on chasse le gaz par l'ébullition ; on obtient le sulfite parfaitement pur. Ce sulfite calciné donne l'oxyde anhydre mélangé avec un peu de métal.

III. PRÉPARATION DE L'INDIUM MÉTALLIQUE

Pour obtenir l'indium métallique, on réduit l'oxyde anhydre pur par l'hydrogène ou par le sodium.

On pourrait aussi se servir du charbon comme agent réducteur, mais il faut alors, pour avoir une réduction complète, élever beaucoup la température ; une partie du métal est volatilisée et perdue.

1° *Emploi de l'hydrogène*. — Reich et Richter plaçaient l'oxyde dans un creuset de Rose, en porcelaine, c'est-à-dire dans un creuset dont le couvercle était muni au centre d'un tube abducteur permettant de faire affluer le gaz au centre du vase : au début on fait arriver un courant d'hydrogène sec assez lent pour qu'il soit entièrement consommé et ne vienne pas brûler entre les bords du creuset et son couvercle. On laisse refroidir dans un courant de gaz. On trouve le métal en petits globules d'un blanc d'argent ; on les jette dans un bain de cyanure de potassium fondu et on chauffe au rouge vif, en agitant longtemps et fortement le creuset. Dans ces conditions, les petites gouttes fondues se rassemblent en un culot d'indium pur.

L'hydrogène peut, dans cette préparation, être remplacé par du gaz d'éclairage.

2° Emploi du sodium. — Pour obtenir des quantités un peu notables d'indium, Winkler préfère se servir du sodium (*Journal für praktische Chemie*, CII, 278).

L'oxyde, pulvérisé finement, est mélangé avec un poids à peu près égal de sodium coupé en rondelles minces. Ce mélange est jeté dans un creuset de porcelaine de grande dimension, et recouvert d'une épaisse couche de sel marin desséché. Le creuset étant disposé à l'intérieur d'un creuset d'argile bien couvert, on chauffe doucement : une vive réaction se produit ; quand elle a cessé, on élève progressivement la température jusqu'au rouge sombre.

On trouve un culot qui contient à la fois de l'indium et du sodium ; pour se débarrasser de ce dernier, on traite par l'eau froide la masse brisée en menus morceaux. Quand le dégagement d'hydrogène a cessé, le résidu est lavé à l'eau froide, puis à l'alcool et à l'éther, enfin chauffé dans un creuset de porcelaine avec du cyanure de potassium en fusion.

Le métal obtenu est cassant et retient encore du sodium. Pour le purifier, on le brise en morceaux de 1 à 2 grammes au plus, et on projette ces fragments dans du carbonate de soude maintenu fondu dans un creuset de porcelaine, en couche mince de 1 à 2 millimètres. Il s'élève des flammes de sodium, et bientôt le bain métallique se recouvre d'une pellicule d'oxyde.

L'opération est alors terminée, le culot refroidi est malléable, et ne contient plus de sodium.

PROPRIÉTÉS DE L'INDIUM MÉTALLIQUE

Propriétés physiques. — L'indium est d'un blanc d'argent, voisin de la couleur du platine.

Il est très ductile et plus mou que le plomb ; comme lui, il marque sur le papier et se laisse couper au couteau. On peut le réduire en feuilles très minces. Il est susceptible d'un très beau poli, qu'il conserve d'ailleurs à l'air.

Il ne paraît pas être cristallin.

L'indium fond à 176 degrés (Winkler). Il est donc beaucoup plus fusible que le zinc et le cadmium, et même que l'étain, qui ne fond que vers 220 degrés. Mais il est moins volatil que le cadmium, et même que le zinc, d'après Winkler, qui n'a pu le distiller dans des vases de verre remplis d'hydrogène. D'après ce chimiste, même à la température de fusion du verre, on n'obtient pas trace de volatilisation, et la flamme de l'hydrogène qui sort du vase ne prend aucune coloration spéciale.

Pourtant Schrötter (*Wien. Akad. Anz.*, 1867) a réalisé sa sublimation partielle dans l'hydrogène sous forme de petits globules très brillants.

Sa densité est, d'après Reich et Richler, 7,11 à 7,147 quand il est fondu, 7,277 quand il est laminé (température voisine de 20 degrés).

D'après Winkler, au contraire, sa densité ne change pas par le martelage. Il l'a trouvée égale, pour une température de 16° 8, à :

7,421 (métal fondu),
7,422 (métal écroui).

Le coefficient de dilatation linéaire de l'indium, mesuré par Fizeau, est à 40 degrés de 0,0000417 ; il varie d'ailleurs avec la température. De zéro à 100 degrés le coefficient de dilatation moyen est 0,0000459. (*Comptes rendus*, LXVIII, 1125.)

D'après Winkler, la fusion de l'indium a lieu sans changement notable de volume, car le métal fondu dans un tube de verre mince, s'y solidifie sans briser le tube et sans contraction appréciable.

Sa chaleur spécifique mesurée par Bunsen a été trouvée comprise entre 0,0565 et 0,0574, entre zéro et 100 degrés.

L'indium est électro-négatif par rapport au cadmium et au zinc (Schrötter, *Journal für praktische Chemie*, XCV, 442). L'étude des propriétés électriques de l'indium, résistance, thermo-électricité, électrochimie, a été faite en partie par Th. Ehrard.

Propriétés chimiques. — L'indium ne s'oxyde pas à la température ordinaire dans l'oxygène ou dans l'air sec. D'après Reich et Richter, l'air ordinaire ne l'altère pas et ne diminue point l'éclat de sa surface. Cependant dans l'air humide chargé d'acide carbonique, il s'oxyde à la longue, mais bien plus lentement que le zinc et le cadmium (Winkler).

Le métal chauffé un peu au-dessus de son point de fusion, vers 200 degrés, ne s'oxyde pas davantage, et la surface du bain demeure brillante.

Si on élève la température, il se forme des pellicules grises de sous-oxyde, qui, à mesure que l'on chauffe davantage, prennent des colorations irisées, et finalement deviennent jaunes.

Si on chauffe l'indium au rouge vif, il s'enflamme et brûle avec une flamme violette, en produisant des fumées brunes d'oxyde qui se déposent lourdement en une couche jaune sur les parois du creuset.

L'indium ne décompose pas l'eau froide ; il n'agit pas davantage sur l'eau bouillante.

Si on chauffe ce métal avec du soufre, jusqu'à 200 degrés on n'a pas de combinaison ; mais au voisinage du rouge l'union a lieu avec incandescence, et fournit un sulfure brunâtre.

Le chlore à froid attaque lentement l'indium, qui se recouvre d'une pellicule blanche de chlorure. Si on chauffe doucement le métal dans un courant de chlore, il se forme promptement une masse fondue brune qui paraît être un sous-chlorure et qui donne des fumées blanches de chlorure.

Au rouge sombre, l'indium brûle dans le chlore avec une flamme jaune verdâtre, et se transforme totalement en chlorure, qui se sublime en écailles cristallines blanches (Winkler).

Les vapeurs de brome attaquent le métal légèrement chauffé. Il se dissout de

même de l'iode : un mélange d'iode et d'indium, porté à une température peu élevée, réagit vivement avec dégagement de chaleur.

En présence des acides, l'indium se comporte comme le cadmium, mais avec une activité moindre.

L'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendus ne le dissolvent à froid qu'avec une extrême lenteur, en dégageant de l'hydrogène. A chaud la réaction va beaucoup plus vite.

Il se dissout rapidement, surtout à chaud, dans l'acide chlorhydrique concentré, en donnant de l'hydrogène. L'acide sulfurique concentré donne à froid un dégagement d'hydrogène et un sulfate anhydre d'indium qui se précipite en poudre blanche insoluble (Winkler); à chaud, il se comporterait comme avec le cadmium.

L'acide azotique attaque vivement l'indium, de même que le cadmium, surtout si on élève la température : il se dégage du bioxyde d'azote (Winkler).

L'acide acétique ne dissout pas l'indium métallique (Winkler). L'acide oxalique le dissout.

La potasse ou la soude concentrées, même bouillantes, ne l'attaquent pas.

Équivalent et poids atomique. — Reich et Richter, en dissolvant un poids connu de métal dans l'acide azotique, précipitant par l'ammoniaque et chauffant au rouge l'oxyde, trouvèrent que le poids d'indium qui est uni à 8 d'oxygène est 37,07.

En partant du sulfure, ils trouvèrent 37,19.

Winkler reprit cette détermination par plusieurs procédés .

D'abord, comme Reich et Richter, en dissolvant le métal dans l'acide nitrique, précipitant par l'ammoniaque et chauffant au rouge, il obtint 37,81.

En attaquant l'indium par l'acide azotique, puis calcinant l'azotate formé, il trouva 37,92.

Enfin, en précipitant par l'indium métallique du chloraurate de sodium, parfaitement neutre et pur, et pesant la quantité d'or déplacé, il obtint 37,86.

Des nombres de Winkler, on tire en moyenne 37,86.

Bunsen en calcinant le nitrate est arrivé à un nombre voisin, 37,82.

Si l'on adopte InO pour la formule de l'oxyde, alors l'équivalent sera $\text{In} = 37,8$.

Cette manière de voir semble tout d'abord convenir, à cause des analogies assez étroites qui relient l'indium avec le zinc et le cadmium. Alors on prendrait comme poids atomique :

$$\text{In} = 75,6,$$

qui, d'après ce qui a lieu pour les deux autres métaux, occuperait à l'état gazeux 8 volumes.

Cependant Bunsen, ayant mesuré la chaleur spécifique de l'indium, constata que le produit par l'équivalent :

$$0,0570 \times 37,8 = 2,1546,$$

a une valeur beaucoup plus petite que pour les deux autres métaux voisins, 3,1 pour le zinc.

Si l'on adopte la formule In^2O^3 , l'équivalent devient les $\frac{3}{2}$ de 37,8, c'est-à-dire 56,7. Alors le produit de la chaleur spécifique par ce nombre sera :

$$0,0570 \times 56,7 = 3,23,$$

valeur qui vérifie la loi des chaleurs spécifiques à l'état solide. Bien que cette loi n'ait qu'un faible caractère de certitude, on a adopté de préférence la formule In^2O^3 , avec :

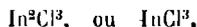
$$\text{In} = 56,7.$$

Le poids atomique serait :

$$\text{In} = 113,4.$$

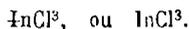
L'indium se trouve ainsi rapproché de l'aluminium et du fer. La découverte par Rössler (*Journal für praktische Chemie* [2], VII, 14) d'un véritable alun d'indium octaédrique, à 24 équivalents d'eau, est venue fournir un puissant argument à cette manière de voir.

Victor et Carl Meyer (*Deutsche Chemische Gesellschaft*, 1879, 609), ayant mesuré la densité de vapeur du chlorure d'indium, ont trouvé que :



représente 4 volumes.

Au contraire, $\text{FeCl}^3, \text{AlCl}^3$, ne correspondent qu'à 2 volumes. Tandis que la molécule de chlorure d'aluminium est Al^2Cl^6 , la molécule de chlorure d'indium est :



L'indium n'est donc nullement comparable à l'aluminium et au fer ; c'est un métal triatomique, que l'on doit ranger à côté de l'antimoine, du bismuth, de l'arsenic.

Nous continuerons à adopter la formule In^2Cl^3 , analogue à Fe^2Cl^3 : l'observation de V. et C. Meyer ajoute un fait de plus à ces cas déjà si nombreux, qui montrent le désaccord des conséquences de la loi des chaleurs spécifiques solides, avec celles que l'on peut déduire de la loi d'Avogadro.

On prendra donc pour équivalent de l'indium :

$$\text{In} = 56,7.$$

OXYDES D'INDIUM

L'indium donne un oxyde parfaitement défini : In^2O^3 .

Il semble aussi donner un sous-oxyde, qui correspond sans doute à la formule In^2O .

OXYDE D'INDIUM

$$\text{In}^2\text{O}^3 = 137,4.$$

$$\text{In}^2\text{O} = 274,8.$$

Préparation. — 1° On le prépare le plus souvent en calcinant doucement de l'oxyde d'indium hydraté, qui provient de la précipitation d'un sel par l'ammoniaque.

L'aspect et la forme de l'oxyde obtenu dépendent beaucoup de l'hydrate employé ; selon que ce dernier a été préparé à froid, ou à l'ébullition, l'oxyde anhydre est dur et corné, ou bien au contraire doux au toucher, facile à pulvériser (Winkler).

2° On l'obtient aussi en chauffant au rouge le carbonate ou le nitrate.

3° On pourrait préparer l'oxyde en chauffant au rouge vif le métal fondu ; celui-ci brûle avec une flamme violette, en donnant des fumées épaisses d'oxyde brun, qui se dépose en couche jaune à froid, tout auprès du métal brûlé, au lieu de s'envoler de tous côtés comme l'oxyde de zinc.

4° Le sous-oxyde chauffé au contact de l'air brûle comme de l'amadou, en se transformant en oxyde.

Propriétés. — L'oxyde anhydre d'indium est un solide brun rougeâtre à chaud, jaune-paille à froid. La présence de quelques traces de fer lui communique une couleur beaucoup plus foncée. Sans doute l'oxyde rigoureusement pur serait tout à fait blanc, et en effet Winkler en a obtenu de tel.

Il est infusible et tout à fait fixe (Winkler).

Il se dissout lentement dans les acides froids ; à chaud, la dissolution s'opère avec rapidité.

Sa chaleur de formation a été déterminée par M. Ditte (*Comptes rendus*, LXXII, 858), qui a mesuré successivement la chaleur de dissolution du métal et de l'oxyde dans l'acide sulfurique étendu.

Pour $37^{\text{gr}},8$ d'indium dissous, c'est-à-dire dans la fixation de SO^4 , il y a $52^{\text{cal}},47$ dégagées.

Pour $45^{\text{gr}},8$ d'oxyde anhydre dissous, c'est-à-dire dans la fixation de SO^3 , il y a $12^{\text{cal}},0$.

On en conclut que la fixation de 8 d'oxygène sur $37^{\text{gr}},8$ de métal dégage $52^{\text{cal}},47$, moins $12^{\text{cal}},0$, c'est-à-dire $40^{\text{cal}},47$.

Ce nombre, qui est supérieur à la chaleur d'oxydation du cadmium, doit être

trop fort (1). Les analogies chimiques permettent de croire qu'il sera abaissé au-dessous de celui du cadmium et de celui de la combustion de l'hydrogène.

L'oxyde d'indium est réduit avec facilité par le sodium à une température peu élevée.

Le charbon exige pour la réduction une température plus haute.

L'hydrogène réduit aussi avec facilité l'oxyde, et cette réduction donne lieu à quelques remarques dignes d'intérêt (Winkler).

L'oxyde étant placé dans un bain de paraffine dont la température est bien connue, on le soumet à un courant d'hydrogène pur et sec. Vers 190 à 200 degrés, la réduction commence, il se dégage un peu d'eau, la matière prend une coloration verdâtre ou bleuâtre; elle a perdu à ce moment 2,54 d'oxygène pour 100.

Perte calculée pour la formule $\text{In}^2\text{O}^3 = 2,50$ pour 100.

Si l'on élève la température vers 230 degrés, la couleur change, devient grise, et la perte de poids totale est alors de 3,38 pour 100; calculée pour In^2O^6 , elle serait 3,49.

Si l'on chauffe à 300 degrés, la substance est devenue noire, et cesse de dégager de l'eau; ce temps d'arrêt paraît se rapporter à la formation de l'oxyde InO .

Si l'on continue à chauffer plus fort, le dégagement d'eau recommence, et la réduction est totale. L'hydrogène qui sort de l'appareil brûle avec une flamme violette toute spéciale.

Composition. — Analyses de Reich et Richter (A) et de Winkler (B):

	Calculé.	(A)	(B)
In^2 = 113,4	82,53	82,25	82,56
O^3 = 24	17,46	17,75	17,44
In^2O^3 = 137,4	100,00	100,00	100,00

OXYDE HYDRATÉ ($\text{In}^2\text{O}^3,3\text{HO} = 164,4$)

Préparation. — On le prépare en traitant par l'ammoniaque la solution d'un sel d'indium.

Il se forme dans les liqueurs froides, à l'état de précipité blanc, volumineux et gélatineux, qui ressemble à l'alumine, et qui donne, comme celle-ci, par la dessiccation à l'air, un hydrate corné blanc, translucide.

Cet hydrate chauffé au rouge devient anhydre et fournit un oxyde dur, jaune clair, quelquefois très blanc.

Si la précipitation est opérée dans des liqueurs chaudes et si le précipité une fois formé est mis à bouillir avec le liquide, l'hydrate s'agglomère, devient grenu et lourd. Il se dépose vite, et on peut le laver avec facilité. Séché à l'air,

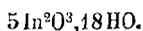
(1) M. Ditte trouvait un nombre moins considérable: + 37^{ca},5, mais en partant de l'équivalent 35,9 au lieu de 37,8.

il donne des fragments très friables, qui, chauffés au rouge, produisent un oxyde jaunâtre, opaque, doux au toucher.

Propriétés et composition. — L'hydrate d'oxyde d'indium précipité est absolument insoluble dans l'ammoniaque. Il se dissout au contraire dans la potasse ou la soude, en donnant une liqueur qui ne tarde pas à se troubler.

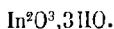
Il est tout à fait insoluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque bouillant.

Séché à l'air, il retient 19,08 d'eau pour 100; sa formule est alors :



(Winkler a trouvé 19,06.)

Séché à 100 degrés, il ne conserve plus que 16,47 d'eau pour 100, sa formule étant :



(Winkler a obtenu 16,07.)

Chauffé au rouge, il perd toute son eau.

SOUS-OXYDE D'INDIUM



Préparation. — Winkler l'a obtenu en chauffant à 300 degrés de l'oxyde In^2O^3 , dans un courant d'hydrogène sec.

La formation de vapeur d'eau cesse, et on obtient une poudre noirâtre floconneuse de sous-oxyde.

C'est sans doute au sous-oxyde InO qu'il convient de rapporter les pellicules grises ou irisées qui se forment à la surface du métal fondu au-dessous du rouge sombre.

Composition et propriétés. — La composition du sous-oxyde paraît correspondre à la formule InO ; pourtant dans l'analyse suivante, due à Winkler, la concordance avec les nombres théoriques est très imparfaite :

		Calculé.	Winkler.
In.....	= 56,7	87,66	90,34
O.....	= 8	12,34	9,66
InO.....	= 64,7	100,00	100,00

L'analyse de Winkler répondrait à la formule $\text{In}^{30}\text{O}^{23}$; c'est sans doute InO , avec un excès de métal. Pourtant il a reconnu que le sous-oxyde, agité avec du mercure, ne lui cédait pas de métal.

Les oxydes intermédiaires qu'on obtient en calcinant progressivement dans l'hydrogène l'oxyde d'indium anhydre, doivent être considérés comme des mélanges variables d'oxyde et de sous-oxyde ; leurs propriétés sont d'ailleurs identiques à celles de celui-ci.

Légèrement chauffé, il brûle à l'air comme de l'amadou, sans flamme apparente, en transformant en oxyde In^2O^3 jaune.

L'acide azotique concentré attaque vivement le sous-oxyde ; il le transforme presque instantanément en nitrate, en dégageant du bioxyde d'azote.

Les acides étendus ne le dissolvent que lentement, à cause des bulles d'hydrogène adhérentes, qui forment une gaine protectrice en empêchant le contact.

SULFURE D'INDIUM

$$\text{In}^2\text{S}^3 = 161,4.$$

$$\text{In}^2\text{S}^2 = 322,8.$$

Préparation. — 1° On peut l'obtenir en chauffant au rouge un mélange de soufre et d'indium métallique : la combinaison se fait avec dégagement de chaleur, et donne un sulfure brun amorphe.

2° L'oxyde anhydre In^2O^3 chauffé au rouge avec du soufre donne du sulfure brun (Winkler).

3° On mélange l'oxyde anhydre finement pulvérisé avec du soufre et du carbonate de soude anhydre, dans un creuset qu'on maintient pendant quelque temps au rouge, puis on laisse refroidir lentement. La masse fondue, reprise par l'eau chaude, fournit des écailles brillantes, d'un jaune légèrement verdâtre, un peu semblables à l'or mussif (Winkler).

4° On obtient un sulfure jaune ou brun en desséchant le sulfure hydraté, qui se dépose quand on traite par l'acide sulfhydrique un sel neutre d'indium.

Propriétés et composition. — Le sulfure anhydre d'indium se présente, soit comme une poudre amorphe, brune ou jaune, soit sous forme d'écailles brillantes jaune verdâtre.

Chauffé à l'abri de l'air, il ne fond pas et ne paraît pas se volatiliser d'une manière sensible ; mais il change de couleur, comme l'oxyde, peut-être en donnant un composé moins sulfuré.

Calciné à l'air, il brûle et se transforme totalement en oxyde In^2O^3 .

Il est tout à fait insoluble dans l'eau. Il paraît donner un sulfhydrate, et peut s'unir aux sulfures alcalins, ainsi qu'au sulfure d'argent, pour former des sulfosels (R. Schneider).

Sa composition est représentée par la formule In^2S^3 . L'analyse suivante, due à Winkler, se rapporte au sulfure en écailles obtenu par voie sèche :

		Calculé.	Trouvé.
In^2	= 113,4	70,26	70,55
S^3	= 48,0	29,74	29,45
In^2S^3	= 161,4	100,00	100,00

SULFURE HYDRATÉ D'INDIUM

L'hydrogène sulfuré précipite totalement l'indium à l'état de sulfure hydraté jaune, des solutions neutres de ses sels. La précipitation est aussi complète dans les solutions faiblement acides, ou dans les liqueurs fortement acidulées par un acide minéral, mais suffisamment étendues (1).

Les solutions acétiques, même très acides, sont précipitées toujours complètement par l'acide sulfhydrique. Une solution minérale fortement acide, saturée d'hydrogène sulfuré, ne précipite pas de sulfure, si la dilution est faible; mais en ajoutant de l'eau à la liqueur, il se précipite du sulfure jaune.

Le sulfure hydraté se dissout en petite quantité dans le sulfhydrate d'ammoniaque porté à l'ébullition. Il se dissout bien dans les sulfures de potassium et de sodium, en donnant une solution incolore de sulfure double (Meyer).

La composition du sulfure précipité n'a pas été déterminée.

SULFHYDRATE DE SULFURE D'INDIUM

Préparation. — 1° Si l'on ajoute à la solution neutre d'un sel d'indium du sulfhydrate d'ammoniaque ou du sulfhydrate de sulfure de potassium, on obtient un précipité blanc de sulfhydrate d'indium.

2° On peut l'obtenir en dissolvant à chaud dans le sulfhydrate d'ammoniaque, le sulfure jaune d'indium; la liqueur refroidie dépose du sulfhydrate blanc.

3° On produit également ce corps en ajoutant à la dissolution d'un sel d'indium, du carbonate d'ammoniaque en excès, et saturant d'hydrogène sulfuré le liquide obtenu.

Propriétés. — C'est un précipité blanc volumineux qui, soumis à la dessiccation, perd de l'acide sulfhydrique et se transforme en sulfure jaune.

Les acides le transforment de la même manière; ils déterminent tout d'abord un dégagement d'hydrogène sulfuré; il reste du sulfure jaune, qui se dissout ensuite lui-même complètement dans l'excès d'acide employé.

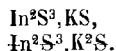
Il est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque incolore; il se dissout au contraire à chaud dans le sulfhydrate d'ammoniaque jaune, qui l'abandonne par refroidissement (Meyer).

Il ne se dissout pas dans le sulfhydrate de sulfure de potassium.

La composition du sulfhydrate de sulfure d'indium n'a pas été déterminée.

(1) 1 partie d'indium dissoute dans 30 parties d'acide chlorhydrique et additionnée d'au moins 2000 parties d'eau, est complètement précipitée par l'hydrogène sulfuré (Winkler).

SULFURE DOUBLE D'INDIUM ET DE POTASSIUM



Préparation. — R. Schneider l'a obtenu en fondant ensemble 1 partie d'oxyde d'indium, 6 parties de soufre et 1 partie de potasse, puis reprenant par l'eau la masse obtenue. (*Journal für praktische Chemie* [2], IX, 209.)

Propriétés. — Ce sont des lamelles quadratiques brillantes, rouge hyacinthe, groupées en feuilles de fougère.

L'eau ne les dissout pas. Le sulfure de potassium les dissout probablement.

Chauffées au rouge dans un courant d'hydrogène, elles demeurent inaltérées.

Si l'on verse sur ces lamelles une dissolution d'azotate d'argent, elles changent peu à peu de couleur, et deviennent noires en conservant la même forme; cette sorte de pseudomorphose fournit un sulfure double d'argent et d'indium $\text{AgS}, \text{In}^2\text{S}^3$, également insoluble.

La composition du sulfure double est représentée par la formule :



SULFURE DOUBLE D'INDIUM ET DE SODIUM

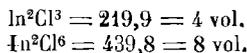
En opérant avec la soude comme avec la potasse, on obtient une masse fondue, qui, traitée par l'eau, fournit une solution brune, qui ne tarde pas à déposer des flocons jaunâtres, dont la composition répond à la formule :



Si on déshydrate par la chaleur, on a des fragments bruns qui paraissent être le composé anhydre $\text{In}^2\text{S}^3, \text{NaS}$.

L'hydrate, traité par les acides, est attaqué en donnant de l'acide sulfhydrique, et tout d'abord du sulfure jaune d'indium.

CHLORURE D'INDIUM



Préparation. — 1° On chauffe l'indium métallique dans un courant de chlore, à la température du rouge sombre. Au-dessous du rouge, il se forme une masse brune fondue, qui est peut-être un sous-chlorure InCl analogue au sous-oxyde : ce corps brun ne tarde pas à brûler dans le chlore, avec une

lumière vert jaunâtre, et il se dégage une fumée blanche de chlorure, qui vient se déposer dans le tube, non loin de la partie chauffée (Winkler).

2° On obtient aussi du chlorure en dirigeant un courant de chlore sur l'oxyde chauffé au rouge, ou mieux sur un mélange, porté au rouge sombre, d'oxyde et de charbon (Reich et Richter).

Propriétés. — Le chlorure d'indium est obtenu par les méthodes qui précèdent, en feuillets cristallins délicats, brillants, doux au toucher comme le talc. Une trace de fer les colore en jaune (Winkler).

Chauffé il ne fond pas, mais au rouge il se sublime avec facilité.

A 530 degrés, cette volatilisation est encore très lente (1), d'après V. et C. Meyer : ce n'est qu'au rouge vif que la vapeur de chlorure se produit abondamment et se prête à une mesure de densité.

Sa densité de vapeur, mesurée dans ces conditions par V. et C. Meyer (*Deutsche Chemische Gesellschaft*, 1879, 609), a été trouvée de 7,87.

Calculée en admettant que $\text{In}^2\text{Cl}^3 = 219,9$ occupent 4 volumes, elle serait de 7,60.

$\text{In}^2\text{Cl}^3 = 219,9$ occupent donc 4 volumes à l'état gazeux : c'est là un résultat inattendu, car $\text{Fe}^2\text{Cl}^3, \text{Al}^2\text{Cl}^3$, chlorures analogues, n'occupent que 2 volumes.

Nous avons dit plus haut (*Équivalent de l'indium*) comment Victor et Carl Meyer avaient interprété ces conclusions.

Cette anomalie ne pourrait d'ailleurs être expliquée par l'hypothèse que le chlorure d'indium n'existe plus à l'état de vapeur, mais se trouve décomposé en chlore et en sous-chlorure. La beauté des cristaux sublimés, et surtout l'impossibilité d'obtenir réellement un sous-chlorure, ne permettent pas de croire à cette destruction du chlorure.

Le chlorure d'indium est déliquescent ; il se dissout dans l'eau avec un vif dégagement de chaleur en produisant le bruit du fer rouge.

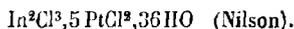
La solution aqueuse cristallise difficilement par évaporation, cependant Winkler a réussi à l'évaporer sur le bain-marie sans décomposition. Si on évapore sans précautions, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et un oxychlorure blanc pulvérulent se dépose (Reich et Richter).

C'est peut-être ce même oxychlorure blanc qui reste au fond du vase quand on sublime, au contact de l'air, du chlorure d'indium (Winkler).

Le sodium réduit le chlorure d'indium : cette réduction s'opère avec violence, d'après Winkler, qui rapporte que le creuset où il l'a tentée a volé en éclats.

Le chlorure d'indium donne des combinaisons cristallisées avec le chlorure de potassium, le chlorhydrate d'ammoniaque, le chlorure de lithium, le chlorure de platine.

Le chlorure double de platine et d'indium est en prismes clinorhombiques, jaunes, très déliquescents, qui contiennent :



(1) Dans la vapeur de pentasulfure de phosphore bouillant.

Composition. — Le chlorure d'indium est représenté par la formule In^2Cl^3 ; l'analyse qui suit est due à V. et C. Meyer :

		Calculé.	V. et C. Meyer.
In^2	= 113,4	51,57	51,77
Cl^3	= 106,5	48,43	48,25
In^2Cl^3	= 219,9	108,00	00,02

CHLORURE DOUBLE D'INDIUM ET DE POTASSIUM



Préparation. — On évapore le mélange des dissolutions d'un équivalent de chlorure d'indium et de trois équivalents de chlorure de potassium : la liqueur, évaporée à chaud, abandonne d'abord des cubes de chlorure de potassium, ensuite de petites lames minces orthorhombiques, qui remplissent l'eau mère d'une sorte de bouillie qu'on abandonne à elle-même pendant un jour ou deux. Au bout de ce temps, elle s'est transformée en cristaux bien formés, isolés nettement dans un liquide limpide.

Propriétés. — Les cristaux sont des prismes octogones qui paraissent appartenir au système quadratique.

Ils présentent, outre la zone prismatique m et h^A , la base p , et aussi des facettes très brillantes octaédriques a^A ; d'après les mesures de Groth, le rapport des axes est :

$$b : h = 0,8196.$$

Il a trouvé :

$$p : a^A = 130^\circ,47'.$$

Les bases b n'ont pas d'éclat.

Ces cristaux sont blancs, translucides, très solubles dans l'eau.

Pendant la cristallisation ils retiennent toujours du chlorure de potassium (Meyer).

La composition de ce chlorure double paraît exprimée par la formule :



Les analyses publiées par Meyer présentent peu de concordance.

CHLORURE DOUBLE D'INDIUM ET DE LITHIUM

Meyer l'a obtenu comme celui de potassium.

Ce sont des aiguilles, groupées en touffes radiées, très solubles et déliquescentes.

Leur composition paraît semblable et doit être :



CHLORURE DOUBLE D'INDIUM ET D'AMMONIUM



Préparation. — Meyer l'a préparé en dissolvant dans l'acide chlorhydrique un équivalent d'oxyde d'indium et trois équivalents de chlorhydrate d'ammoniaque.

On chauffe pour l'évaporer la solution acide, qui fournit ensuite, par refroidissement, de petits cristaux incolores et très brillants. On les purifie par une nouvelle cristallisation.

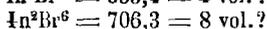
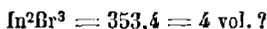
Propriétés et composition. — Ce sont de petits cristaux hyalins, très solubles dans l'eau, mais non déliquescents.

Leur composition a été déterminée par Meyer, elle répond à la formule :



		Calculé.	Trouvé.
2AzH ⁴	= 36	10,44	»
2In.....	= 113,4	32,88	33,39
5Cl.....	= 177,5	51,46	51,65
2HO.....	= 18	5,22	»
2AzH ⁴ Cl, In ² Cl ³ , 2HO. .	= 344,9	100,00	»

BROMURE D'INDIUM



On obtient le bromure d'indium en faisant passer, sur ce métal légèrement chauffé, un courant d'acide carbonique chargé de vapeurs de brome.

Le bromure se sublime en feuillets cristallins, blancs, assez volatils, très solubles, tout à fait semblables au chlorure.

Si on chauffe l'oxyde d'indium dans la vapeur de brome, il paraît se produire non pas ce bromure, mais un oxybromure blanc, amorphe et non volatil, insoluble, et qui ne semble pas attaqué par les acides, ni par les alcalis, même bouillants (Meyer).

Le bromure d'indium n'a pas été bien étudié.

IODURE D'INDIUM

$$\text{In}^2\text{I}o^3 = 494,4 = 4 \text{ vol. ?}$$

$$\text{In}^2\text{I}o^6 = 988,8 = 8 \text{ vol. ?}$$

Préparation. — Meyer l'a préparé en chauffant légèrement un mélange d'iode et d'indium métallique ; les deux corps se combinent avec un vif dégagement de chaleur, en donnant une masse jaune.

Propriétés et composition. — L'iodure d'indium est un solide jaune, très hygrométrique.

Si on le chauffe, il fond d'abord en un liquide brun rougeâtre, qui cristallise par refroidissement. Il se volatilise difficilement ; pourtant Meyer est parvenu à le distiller sans décomposition dans un courant d'acide carbonique.

Sa composition est représentée par $\text{In}^2\text{I}o^3$; l'analyse suivante, due à Meyer se rapporte au corps distillé :

		Calculé.	Trouvé.
In^2	= 113,4	22,94	23,31
$\text{I}o^3$	= 381	77,06	76,42
	<hr/> 494,4	<hr/> 100,00	<hr/> 99,73

CYANURE D'INDIUM

On l'obtient par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'acétate d'indium.

Il forme des cyanures doubles avec les cyanures alcalins. Voyez article sur les *Cyanures*.

HYDRURE D'INDIUM

L'existence d'un hydrure d'indium est fort douteuse. Quand on réduit par l'hydrogène l'oxyde anhydre d'indium, le gaz qui se dégage brûle avec une flamme violette très caractéristique.

Le gaz conserve cette propriété quand on le fait barboter à travers des acides étendus, et quand on le chauffe ; mais, si on en abandonne une éprouvette sur l'eau pendant plusieurs heures, il perd ce caractère, et on remarque qu'il s'est fait sur les parois du vase un dépôt de particules grisâtres très ténues (Winkler).

Avait-on un hydrure d'indium, ou simplement une sorte de brouillard métallique solide très ténu, entraîné mécaniquement par le gaz ? Les expériences qui suivent paraissent démontrer cette dernière interprétation. Quand on dissout du zinc dans de l'acide sulfurique ou chlorhydrique contenant un sel d'indium,

l'hydrogène dégagé ne brûle pas avec flamme bleue. Il en est de même quand on dissout dans un acide, soit du zinc indiffère, soit de l'indium métallique (Winkler).

CARBONATE D'INDIUM

L'indium métallique abandonné dans un air humide chargé d'acide carbonique se recouvre peu à peu d'une couche blanche mince, sans doute formée par du carbonate hydraté; cette formation est beaucoup plus lente que pour le zinc ou le cadmium.

Un sel soluble d'indium traité par un carbonate alcalin donne un précipité blanc, qui est un carbonate d'indium, sans doute hydraté.

Ce carbonate est cristallin. Il est tout à fait insoluble dans les carbonates de potasse et de soude; mais le carbonate d'ammoniaque le dissout. La liqueur obtenue, portée à l'ébullition, abandonne de nouveau le carbonate (Winkler).

Séché et chauffé au rouge, il fournit l'oxyde anhydre.

SULFATES D'INDIUM

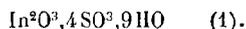
Sulfate acide. — L'indium se dissout lentement dans l'acide sulfurique étendu en dégageant de l'hydrogène, et donnant une solution acide de sulfate.

On peut obtenir aussi cette liqueur en dissolvant dans l'acide sulfurique étendu de l'oxyde anhydre ou hydraté. D'après les mesures de A. Ditte, cette dissolution dégage par équivalent d'oxyde In^2O^3 dissous, 36^{cal} , soit $12^{\text{cal}} \times 3$.

Ce liquide acide évaporé à froid ou à chaud donne un épais sirop qui refuse ordinairement de cristalliser. Pourtant Reich et Reichter ont ainsi obtenu parfois des feuilletés blancs, de composition inconnue.

Winkler a obtenu de petits cristaux blancs opaques, qui devaient être du sulfate acide, mais qu'il considéra comme du sulfate neutre. Ces cristaux, redissous dans l'eau, ne veulent plus s'y reformer.

Meyer a obtenu un jour une masse cristalline sèche très déliquescente, dont la composition était représentée par la formule :



Sulfate neutre anhydre. — La solution acide sirupeuse précédemment décrite est évaporée à siccité et chauffée au rouge sombre, pour éliminer l'excès d'acide. Il reste une poudre blanche sèche, très soluble dans l'eau, très hygrométrique, qui est du sulfate neutre anhydre $\text{In}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$.

Ce sulfate dissous dans l'eau fournit un liquide qui évaporé donne une

(1) Teneur pour 100 en soufre : calculée, 16,94; trouvée, 16,81. Teneur en indium : calculée, 29,85; trouvée, 29,80.

masse gommeuse qui, séchée à 100 degrés, contient 23,69 d'eau pour 100, et qui paraît correspondre à la formule :



Eau calculée : 23,93 pour 100 (Winkler).

Cette matière, chauffée vers 250 à 300 degrés, perd l'eau qu'elle renferme, et gonfle beaucoup en donnant une sorte de mousse blanche très légère qui occupe un volume vingt fois plus grand. Cette laine est du sulfate d'indium neutre anhydre; l'analyse suivante, donnée par Winkler, montre que sa formule est bien $\text{In}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$.

		Calculé.	Trouvé.
In^2O^3	= 137,4	53,38	52,70
3SO^3	= 120	46,62	47,30
$\text{In}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$..	= 257,4	100,00	100,00

Le sulfate neutre d'indium se combine aux sulfates alcalins, ainsi qu'au sulfate d'ammoniaque, pour donner des sels doubles qui peuvent cristalliser.

SULFATE DOUBLE D'INDIUM ET DE POTASSIUM

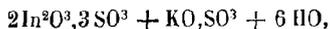


Le mélange des solutions concentrées des deux sulfates fournit, quand on l'évapore, des cristaux mamelonnés, peu nets, que l'on peut purifier par nouvelle cristallisation (Meyer).

Leur composition, mal définie tout d'abord, a été indiquée par G. Rössler (*Journal für praktische Chemie* [2], VII, 14). Elle est représentée par la formule :



Leur dissolution, portée à l'ébullition, se trouble et dépose un sulfate double basique :



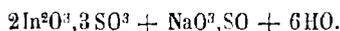
d'une constitution semblable à l'alunite.

SULFATE DOUBLE D'INDIUM ET DE SODIUM



Il a été obtenu par Rössler (*loc. cit.*), et ressemble beaucoup au sel de potasse.

De même, la solution donne par l'ébullition un sulfate double basique :



SULFATE DOUBLE D'INDIUM ET D'AMMONIUM (*Alun ammoniacal d'indium*)



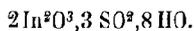
Le mélange de sulfate d'indium et de sulfate d'ammoniaque donne par l'évaporation dans un endroit froid, des cristaux qui, séchés à l'air, contiennent 24 équivalents d'eau. Ce sont des octaèdres réguliers incolores et limpides, très solubles. Leur densité est 1,26. 1 partie d'eau à 16 degrés en dissout deux fois son poids; à 30 degrés, quatre fois; à 36 degrés, elle le dissout en toutes proportions car le sel fond dans son eau de cristallisation en une sorte de bouillie cristalline, qui renferme des cristaux microscopiques orthorhombiques formés sans doute par un sel moins hydraté. La solution dépose à l'ébullition un sulfate double basique $2\text{In}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3 + \text{AzH}^4\text{O}, \text{SO}^3 + 6\text{HO}$. La composition et la forme octaédrique de ce sel montrent que c'est un véritable alun, dont l'existence est une excellente preuve de l'analogie chimique de l'indium et de l'aluminium. Si la cristallisation a lieu à 36 degrés, les cristaux obtenus n'ont que 8 HO (Rössler, *loc. cit.*).

SULFITE D'INDIUM (*basique*)



G. Bayer l'a obtenu en faisant bouillir la solution d'un sel d'indium, avec un excès de bisulfite de soude (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, CLVIII, 372). Il se précipite un sulfite basique insoluble : la précipitation est complète quand il ne se dégage plus d'acide sulfureux.

C'est une poudre cristalline, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les solutions de gaz sulfureux; la liqueur obtenue, portée à l'ébullition, perd le gaz qui s'y trouvait dissous, et le sulfite se dépose à l'état de pureté en cristaux un peu plus volumineux. Sa composition est représentée par la formule :



Chauffé à 100 degrés, il perd 3 equiv. d'eau; à 260 degrés, toute l'eau est chassée, le sel demeure anhydre et non décomposé; mais à 280 degrés, il se détruit et donne de l'oxyde d'indium mélangé d'un peu de sous-oxyde ou de métal.

L'insolubilité du sulfite basique d'indium permet de l'appliquer utilement, soit à la séparation de ce métal d'avec le fer, soit au dosage quantitatif de l'indium.

AZOTATE D'INDIUM

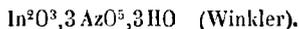


L'acide azotique dissout très bien l'indium ou l'oxyde d'indium; la solution acide d'azotate d'indium, qui est ainsi obtenue, convient très bien pour obtenir ce sel, qui, par l'évaporation de la liqueur, cristallise en longues aiguilles radiées, incolores, déliquescentes, très solubles dans l'eau. On les sèche dans une cloche au-dessus d'acide sulfurique concentré.

Leur composition est :

In ² O ³ , 3 AzO ⁵ , 9 HO (Analyse de Winkler).			
		Calculé.	Trouvé.
In ² O ³	= 137,4	36,12	36,80
3 AzO ⁵	= 162,0	42,59	43,40
9 HO	81,0	21,29	19,80
Sel	= 380,4	100,00	100,00

Chauffés à 100 degrés, ces cristaux s'effleurissent en perdant 6 équivalents d'eau : la matière qui reste, est alors :



Si on la chauffe davantage, il se dégage de l'eau en même que des vapeurs nitreuses; il reste un azotate basique.

Enfin au rouge sombre la décomposition est totale : on a de l'oxyde anhydre jaune pur.

La solution de l'azotate, non acidulée, cristallise difficilement; soumise à l'évaporation, et amenée à la consistance sirupeuse, elle donne quelques lamelles minces, très déliquescentes, également très solubles dans l'alcool

PHOSPHATE D'INDIUM

Les dissolutions d'indium donnent par l'addition d'une liqueur de phosphate de soude (2 NaO, HO, PhO⁵), un précipité blanc volumineux de phosphate d'indium. Il est soluble dans la potasse; sa composition n'est pas connue.

SELS D'INDIUM EN GÉNÉRAL

Les sels d'indium sont le plus souvent solubles dans l'eau; le carbonate, le phosphate, le sulfite, le sulfure, les oxydes, sont insolubles, ainsi que certains sels basiques moins importants. La plupart cristallisent difficilement, surtout

dans les liqueurs neutres, et ils fournissent rarement de beaux cristaux (sauf l'acétate, qui cristallise aisément et très bien dans les liqueurs acétiques).

Ils sont incolores, si les acides le sont ; ils ont un goût métallique désagréable.

Réactions des sels dissous. — Le zinc et le cadmium précipitent l'indium métallique en lamelles blanches très brillantes.

L'acide sulfhydrique ne donne aucun précipité dans une liqueur fortement acidulée par un acide minéral puissant ; mais la dilution du liquide fait apparaître du sulfure gélatineux d'un beau jaune.

Il précipite totalement l'indium à l'état de sulfure jaune, dans les liqueurs acétiques, ou en général dans les liqueurs maintenues neutres, ou même dans des liqueurs quelconques étendues de beaucoup d'eau. Ce sulfure jaune est insoluble à froid dans le sulfhydrate d'ammoniaque ; il est un peu soluble à chaud, et se sépare ensuite par le refroidissement sous forme de sulfhydrate blanc.

Le sulfhydrate d'ammoniaque incolore ou jaune donne dans les sels d'indium un précipité volumineux blanc de sulfhydrate, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque incolore chaud ou froid.

Le sulfhydrate blanc d'indium se dissout au contraire à chaud dans le sulfhydrate d'ammoniaque jaune, et s'en sépare au refroidissement. Il devient jaune, c'est-à-dire se transforme en sulfure d'indium, par l'action de l'acide acétique.

La potasse ou la soude précipitent de l'hydrate d'oxyde d'indium blanc, volumineux, qui se redissout dans un excès de réactif, en une liqueur d'abord limpide, qui ne tarde pas à se troubler (Winkler).

L'acide tartrique empêche cette précipitation.

L'ébullition de la solution potassique d'oxyde précipite de nouveau complètement l'hydrate.

D'après Meyer, en présence de chlorhydrate d'ammoniaque, la redissolution du précipité serait très incomplète.

L'ammoniaque précipite totalement l'indium à l'état d'oxyde hydraté blanc, complètement insoluble dans un excès : la présence d'acide acétique ou tartrique empêche cette précipitation.

Les carbonates de potasse ou de soude donnent un précipité blanc de carbonate d'indium, blanc, gélatineux, insoluble dans un excès de réactif.

Le carbonate d'ammoniaque donne un précipité de carbonate soluble dans un excès, mais qui se dépose totalement par ébullition de la liqueur.

Le bicarbonate de soude se comporte comme le carbonate, mais la précipitation est accompagnée d'un dégagement de gaz carbonique (Winkler).

Le *carbonate de baryte*, mis en digestion, même à froid, avec les sels d'indium, précipite tout le métal à l'état de sel basique. Le zinc, le protoxyde de fer n'étant dans ces conditions nullement précipités, cette réaction constitue un mode avantageux de séparation.

Le *phosphate de soude* donne un précipité blanc volumineux soluble dans la potasse.

L'*acide oxalique* et les *oxalates alcalins* donnent, dans les liqueurs concentrées neutres, un précipité d'oxalate d'indium, cristallin et dense ; la précipitation est d'ailleurs incomplète (Winkler).

Le *formiate de soude* et le *succinate de soude* donnent un précipité dans les dissolutions neutres d'indium.

L'*acétate de soude* précipite complètement les solutions neutres, surtout bouillantes, à l'état de sel basique.

Le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité blanc de ferrocyanure d'indium.

Le *chromate neutre de potasse* donne, dans les liqueurs neutres, un précipité jaune, soluble dans l'acide acétique.

L'*hyposulfite de soude* précipite des solutions neutres bouillantes un mélange de sulfite et de soufre ; une ébullition prolongée transforme le sulfite en sulfate basique.

Dans les solutions acides il se précipite un peu de sulfure jaune d'indium, mais la majeure partie du métal demeure dissoute.

Dans les solutions acétiques, l'indium est totalement précipité à l'état de sulfate basique (Winkler, *Journal für praktische Chemie*, XGV, 415).

Le *bisulfite de soude* donne à l'ébullition un précipité cristallin de sulfite basique d'indium, facile à laver, soluble dans les solutions d'acide sulfureux : cette réaction est totale (Bayer).

L'*acide cyanhydrique* ne donne pas de précipité dans les solutions acétiques d'indium ; cette propriété permet de le distinguer du zinc et du cadmium.

Le *cyanure de potassium* donne un précipité blanc volumineux de cyanure d'indium, qui se dissout très facilement dans un excès du réactif. Cette solution, étendue de beaucoup d'eau, se détruit d'elle-même au bout de quelque temps, et promptement à l'ébullition : il se dépose de l'oxyde hydraté.

Ces circonstances ont été utilisées pour la séparation de l'indium et du fer.

Le *bichromate de potasse*, le *ferricyanure de potassium*, le *sulfocyanure*, l'*acide tannique* sont sans action apparente sur les sels d'indium.

Essai par voie sèche des composés d'indium. — Les composés d'indium, chauffés au chalumeau sur le charbon avec du carbonate de soude, colorent la flamme en bleu violacé et donnent un globule métallique blanc, brillant et mou, d'indium; celui-ci, chauffé au feu d'oxydation, donne une auréole brune à chaud, jaune clair à froid, qui ne disparaît que très difficilement. Elle ne donne aucune coloration caractéristique quand on la chauffe avec du nitrate de cobalt.

Une parcelle portée à l'extrémité d'un fil d'amiante dans la partie réductrice d'un bec de Bunsen, donne un enduit noir avec auréole brune, sur une capsule de porcelaine maintenue froide dans la flamme un peu au-dessus de la substance; cet enduit se dissout dans l'acide azotique étendu.

Avec le borax on obtient un émail grisâtre; de même avec le sel de phosphore, qui donne une perle grise.

Spectre de l'indium. — L'indium ou ses composés, introduits dans une flamme non éclairante, lui communiquent une couleur bleu violacé caractéristique.

Examinée au spectroscope, elle fournit deux raies très brillantes qui définissent l'indium et suffisent pour indiquer sa présence: c'est leur apparition inattendue qui fit découvrir l'indium par Reich et Richter.

La plus forte est bleu-indigo et correspond à une longueur d'onde $\lambda = 0^{\text{m}},453$.

La deuxième est violette et correspond à $\lambda = 0^{\text{m}},410$.

L'étincelle électrique donne exactement les mêmes raies quand elle éclate entre deux pointes d'indium, ou deux pointes de platine mouillées par un sel d'indium.

D'après Schrötter et Kachler, les deux raies de l'indium ne correspondent à aucune raie sombre du spectre solaire; l'indium n'existerait pas dans le soleil.

Winkler et Wunder ont trouvé deux autres raies bleues beaucoup moins intenses.

Le spectre de l'indium est la méthode la plus sensible pour indiquer dans un minerai la présence de ce métal. Hoppe-Seyler a donné pour cet essai quelques indications pratiques (*Ann. der Chemie und Pharm.*, CXL, 247). Il fait bouillir avec de l'eau régale 1 gramme de minerai finement pulvérisé: la liqueur, neutralisée par le carbonate de soude et filtrée, est additionnée d'acétate de soude, puis précipitée par l'hydrogène sulfuré; le sulfure, composé principalement de sulfure de zinc, est redissous dans l'acide chlorhydrique étendu, puis précipité de nouveau; c'est dans le sulfure obtenu qu'on cherchera l'indium par le spectroscope. Le sulfure, soit placé directement dans la flamme, soit préalablement humecté d'acide chlorhydrique, est la combinaison qui donne les meilleurs résultats.

Dosage et séparation de l'indium. — Les principes sur lesquels repose la séparation de l'indium ont été exposés en même temps que les procédés d'extraction de ce métal; nous les rappellerons en peu de mots, en indiquant quelles séparations sont effectuées par les réactifs parmi les métaux qui accompagnent d'ordinaire l'indium.

Le zinc métallique précipite à la fois indium, thallium, cuivre, plomb, cadmium, sépare du zinc.

L'ammoniaque en excès précipite complètement l'indium et le sesquioxyde de fer ; elle précipite du thallium, elle sépare du zinc, du cadmium, du cuivre, du plomb.

L'acide sulfhydrique, en solution acide, précipite le plomb, le cuivre, le cadmium, l'arsenic ; en solution neutre ou acétique, précipite complètement le zinc et l'indium, et aussi du thallium et du fer.

Le carbonate de baryte précipite complètement l'indium et le sesquioxyde de fer ; il sépare du zinc et du fer au minimum.

Le bisulfite de soude, versé dans les liqueurs bouillantes, précipite complètement l'indium, sépare du fer.

Le dosage de l'indium peut être effectué par l'une quelconque des méthodes précédentes, qui séparent complètement ce métal.

On peut opérer comme il suit (Meyer) :

La solution d'indium est additionnée d'un excès d'ammoniaque, l'hydrate est recueilli, transformé en nitrate, évaporé et calciné au rouge ; on pèse l'oxyde anhydre formé.

La grande insolubilité du sulfite basique d'indium permet de s'en servir pour doser commodément ce métal en présence du fer (Bayer).

BIBLIOGRAPHIE

- C. BAYER. — Sulfite d'indium ; extraction du métal et dosage. *Ann. der Chemie und Pharm.*, CLVIII, 372 ; *Bull. de la Soc. Chim.* [2], XVI, 88.
- BÖTTGER. — Extraction de l'indium. *Polytechnische Notizblatt*, 1869, p. 161 ; *Bull. de la Soc. Chim.*, XII, 450.
- Traitement des fumées des fours à zinc. *Journal für praktische Chemie*, XCVIII, 26.
- BUNSEN. — Chaleur spécifique de l'indium. Equivalent. *Pogg. Ann.*, CXLI, 1 et 28.
- Essai au chalumeau. *Jahresberichte*, 1866, 780.
- CLAYDON et HAYCOCK. — Spectre de l'indium. *Philosophical Magazine* [2], II, 387.
- A. DITTE. — Chaleur de formation de l'oxyde et du sulfate d'indium. *Comptes rendus*, LXXII, 858.
- TH. EHRLARD. — Propriétés électriques de l'indium. *Pogg. Annal.* [2], XIV, 504 ; *Journal de physique* [2], I, 432.
- FIZEAU. — Dilatation linéaire de l'indium. *Comptes rendus*, LXVIII, 1125.
- FLIGHT. — État naturel de l'indium. *Nature*.
- HOPPE-SEYLER. — État naturel, spectre de l'indium. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXL, 247 ; *Bull. de la Soc. Chim.* [2], VII, 395.
- KACHLER. — État naturel de l'indium. *Wien. Akademie Anz.*, 1865, p. 192.
- LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Spectre de l'indium. *Spectres lumineux*, p. 141.
- R. E. MEYER. — Extraction de l'indium. *Sels. Ann. der Chemie und Pharm.*, CL, 429 ; *Zeitschrift für Chemie*, IV, p. 150 et 429 ; *Jahresberichte*, 1868, 241 ; *Bull. de la Soc. Chim.* [2], X, 18 et 360, XII, p. 232.

- V. et C. MEYER. — Densité de vapeur du chlorure d'indium. Poids atomique. *Deutsche Chemische Gesellschaft*, 1879, 609.
- MULLER. — Spectre de l'indium. *Pogg. Ann.*, CXXIV, 637.
- NILSON. — Chlorures doubles d'indium et de platine. *Deutsche Chemische Gesellschaft*, 1876, 1142.
- REICH ET RICHTER. — Extraction de l'indium, propriétés, chlorure, spectre. *Journ. für prakt. Chemie*, LXXXIX, 441; XC, 175; XCI, 480; *Répert. de chimie*, V, 604.
- RICHTER. — Extraction de l'indium. *Comptes rendus*, LXIV, 827.
- ROESSLER. — Sulfates doubles d'indium et de potassium ou de sodium. Alun ammoniacal d'indium. *Journal für praktische Chemie* [2], VII, 13; *Bull. de la Soc. Chim.* [2], XX, 170.
- SCHNEIDER. — Sulfosels alcalins d'indium. *Journal für praktische Chemie* [2], IX, 209; *Bull. de la Soc. chim.* [2], XXII, 153.
- SCHRÖTTER. — Propriétés. Volatilisation. *Wien. Akad. Anz.*, 1867; *Journal für praktische Chemie*, XCV, 442.
— Spectre de l'indium. *Wien. Akad. Anz.*, 1865, p. 139 et 192; *Journal für prakt. Chemie*, XCV, 441.
- STOLBA. — Traitement des blendes indifères. *Chemisches Centralblatt*, 1870, 758; *Dinglers polytechnisches Journal*, CXCVIII, 223.
- STRENG. — État naturel. *Berg und Hüttenmännische Zeitung*, 1865.
- WESELSKY. — Traitement des blendes indifères. *Journal für praktische Chemie*, XCIV, 443.
- WINKLER. — Extraction, propriétés, équivalents, principaux composés de l'indium. *Journal für praktische Chemie*, XCIV, 1; XCV, 414; XCVIII, 344; CII, 273; *Annales de chimie et de physique* [4], XIII, 490.
- WINKLER ET WUNDER. — Spectre de l'indium. *Journal für praktische Chemie*, CII, 282.
-

TABLE DES MATIÈRES

A	
Acétate de cérium.	96
— de didyme.	139
— de gallium.	214
— de glucinium.	20
— de lanthane.	119
— de samarium.	149
— de thorium.	68
— d'yttrium.	171
— de zirconium.	48
Alexandrite.	19
Aluminate de glucinium.	19
Alun de gallium.	214
— d'indium.	246
Amylosulfate de glucinium.	13
Arséniate de cérium.	93
— de didyme.	136
— de glucinium.	16
— de lanthane.	117
— de zirconium.	46
Arsénite de didyme.	136
— de lanthane.	117
Auerbachite.	47
Azotate de cérium (Ce ² O ³).	90
— — et d'ammonium.	90
— — et de cobalt.	91
— — et de manganèse.	91
— — et de magnésium.	90
— — et de nickel.	91
— — et de potassium.	90
— — et de zinc.	91
— de cérium (CeO ²).	91
— — et d'ammonium.	92
— — et de potassium.	92
— — et de sodium.	92
— de didyme.	134
— de didyme et d'ammonium.	135
Azotate de didyme et de cobalt.	135
— de didyme et de nickel.	135
— de didyme et de zinc.	135
— d'erbium.	182
— de gallium.	214
— de glucinium.	15
— d'indium.	247
— de lanthane.	114
— de lanthane et d'ammonium.	115
— de lanthane et de manganèse.	115
— de lanthane et de nickel.	115
— de lanthane et de zinc.	115
— de samarium.	149
— de scandium.	198
— de thorium.	65
— d'ytterbium.	191
— d'yttrium.	167
— de zirconium.	45
Azoture de zirconium.	33
B	
Benzoate de cérium.	97
— de lanthane.	120
Beryllium.	1
Bioxyde de cérium.	77
Borate de didyme.	136
— de lanthane.	117
— de thorium.	66
Bromate de cérium.	88
— de didyme.	132
— de glucinium.	13
— de lanthane.	113
— de thorium.	64
— d'yttrium.	165
Bromaurate de cérium.	81
— de didyme.	129

Chlorure de thorium	59	Donarium	55
— d'yttrium	161	Dosage et séparation du cérium . . .	99
— de zirconium	33	— et séparation du gallium	215
— de zirconium avec PCl_5	34	— et séparation du glucinium	22
Cobalticyanure d'yttrium	162	— et séparation de l'indium	250
Chromate de cérium	95	— et séparation du lanthane	121
— de didyme	137	— et séparation du thorium	70
— de didyme et de potassium	138	— et séparation de l'yttrium	173
— de glucinium	19	— et séparation du zirconium	51
— de lanthane	118		
— de potassium et de didyme	138	E	
— de thorium	67	Edwardsite	92
— de zirconium	48	Émeraude	17
Chrysobéril	19	Équivalent du cérium	74
Citrate de cérium	97	— du didyme	123
— de lanthane	121	— de l'erbium	181
— de thorium	69	— du gallium	207
Cyanure de cérium	82	— du glucinium	4
— de didyme	129	— de l'indium	232
— de glucinium	10	— du lanthane	106
— d'indium	243	— du samarium	140
— de lanthane	110	— du scandium	196
— de mercure et chlorure de cé- rium	81	— du thorium	56
— de mercure et chlorure de di- dyme	129	— de l'ytterbium	187
— de mercure et chlorure de lan- thane	109	— de l'yttrium	160
— de mercure et chlorure d'yttrium	161	— du zirconium	30
— de mercure et sulfocyanate de cérium	83	Erbine	181
— de mercure et sulfocyanate de didyme	130	Erbium	179
— de mercure et sulfocyanate de lanthane	110	Éthylsulfate de cérium	86
— de mercure et sulfocyanate de thorium	62	— de didyme	132
— de mercure et sulfocyanate d'yt- trium	163	— de glucinium	13
— de thorium	61	— de lanthane	112
— d'yttrium	162	— d'yttrium	164
— de zirconium	41	Euclase	17
Cymophane	19	Eucolithe	48
		Eudialyte	48
D		Euxénite	169
Decipium	151		
Didyme	123	F	
Diplatinoazotite de glucinium	15	Fergusonite	169
		Ferricyanure de cérium	83
		Ferrocyanure de cérium et de potas- sium	82
		Ferrocyanure de didyme et de po- tassium	129
		Ferrocyanure de gallium	213

		Orthophosphate de glucinium . . .	
		— d'indium	247
		— de lanthane.	116
Jargone.	47	— de sodium et de glucinium. . .	16
Jargonium.	27	— de sodium et de thorium. . . .	66
		— de sodium et de zirconium. . .	46
		— de thorium.	65
		— d'yttrium.	167
		— de zirconium.	45
		Oxalate d'ammonium et de gluci-	
		nium.	20
Kararfvite.	92	— d'ammonium et de zirconium. .	49
Kataplejite	47	— de cérium.	96
Keilbauite.	168	— de didyme.	138
Kyschtimite	94	— d'erbium.	182
		— de glucinium.	20
		— de lanthane	119
		— de potassium et de didyme. . .	139
Lanthane.	401	— — et de glucinium.	20
Lanthanite.	117	— — et de thorium.	68
Leucophane.	17	— — et d'yttrium	171
		— — et de zirconium.	49
		— de samarium.	150
		— de sodium et de zirconium. . .	49
		— de thorium.	68
Manganate de didyme.	138	— d'ytterbium.	191
— de lanthane.	118	— d'yttrium.	171
Mélinophane.	18	— de zirconium.	49
Métaphosphate de cérium.	93	Oxybromure de zirconium.	35
— d'yttrium.	168	Oxychlorure de cérium.	80
Méthylsulfate de didyme	132	— de didyme.	128
— de glucinium.	13	— de gallium.	212
— d'yttrium.	164	— de glucinium.	8
Molybdate de cérium.	95	— de lanthane	108
— de didyme.	138	— de zirconium.	34
— de glucinium.	18	Oxyde de cérium.	77
— de lanthane.	119	— de didyme.	126
— de thorium.	67	— de gallium.	208
Monazite	92	— de glucinium.	4
Mosandrum	151	— d'indium.	234
		— de lanthane.	106
		— de samarium.	148
		— de scandium.	196
		— de thorium.	57
		— d'ytterbium.	190
		— d'yttrium	160
		— de zirconium.	31
		Oxyiodure de zirconium.	36
Orangite	66	Oxysulfure de cérium.	80
Orthophosphate d'ammonium et de		— de didyme.	127
glucinium.	16		
— d'ammonium, de glucinium et de			
sodium.	16		
— de cérium.	92 et 93		
— de didyme.	136		

P			
Parasite:	94	Platinoiodozotite d'yttrium.	167
Perchlorate de cérium.	88	Polycrase	169
— de didyme.	132	Propionate de cérium.	96
— de glucinium.	43	— de didyme.	139
— de lanthane.	118	— de lanthane.	119
— de thorium.	64	— d'yttrium.	171
— d'yttrium.	165	Protochlorure de gallium.	209
Perchlorure de gallium.	240	Protoxyde de cérium.	77
Periodate de didyme.	133	— de gallium.	208
— de glucinium.	13	Pyrophosphate de cérium.	93
— de lanthane.	113	— de didyme.	136
— de thorium.	64	— de glucinium.	16
— d'yttrium.	165	— de lanthane.	116
— de zirconium.	44	— de sodium et de cérium.	93
Permanganate de didyme.	133	— — et d'erbium.	182
— de lanthane.	119	— — et de lanthane.	116
Peroxyde de cérium.	78	— — et de thorium.	66
— de didyme.	127	— — et d'ytterbium.	191
Phénobite.	17	— — et d'yttrium.	168
Philippine.	155	— de thorium.	66
Phosphite de didyme.	135	— d'yttrium.	168
— de glucinium.	15	— de zirconium.	46
— de lanthane.	114		
Phosphure de cérium.	84	S	
— de glucinium.	10	Samarium.	145
— de thorium.	62	Samarskite.	170
Picrate de cérium.	97	Scandine.	196
— de didyme.	140	Scandium.	193
— de lanthane.	120	Séléniate d'ammonium et de cérium.	90
— d'yttrium.	172	— — et de didyme.	134
Platinoazotite de cérium.	92	— — et de lanthane.	114
— de didyme.	135	— — et d'yttrium.	166
— de lanthane.	115	— de cérium.	89
— d'yttrium.	167	— de didyme.	133
Platinocyanure de cérium.	83	— de glucinium.	14
— de didyme.	130	— de lanthane.	114
— d'erbium.	183	— de potassium et de cérium.	90
— de glucinium.	11	— — et de didyme.	134
— de lanthane.	110	— — et de lanthane.	114
— de samarium.	148	— — et d'yttrium.	166
— de thorium.	61	— de samarium.	149
— d'yttrium.	162	— de sodium et de cérium.	90
— de zirconium.	41	— — et de didyme.	134
Platinoiodozotite de cérium.	92	— — et de lanthane.	114
— de didyme.	135	— de thorium.	65
— de glucinium.	15	— d'yttrium.	166
— de lanthane.	116	— de zirconium.	45
		Sélénite de cérium.	89

Sélénite de didyme	133	Succinate de lanthane	120
— d'erbium	182	— d'yttrium	172
— de glucinium	14	Sulfate d'ammonium et de cérium	86 et 88
— de lanthane	113	— d'ammonium et de didyme	131
— de samarium	149	— d'ammonium et d'erbium	182
— de scandium	198	— d'ammonium et de glucinium	12
— de thorium	64	— d'ammonium et d'indium	246
— d'ytterbium	191	— d'ammonium et de lanthane	113
— d'yttrium	165	— d'ammonium et de samarium	149
— de zirconium	44	— d'ammonium et de scandium	197
Sélénure de cérium	83	— d'ammonium et de thorium	64
Sels de cérium	98-99	— d'ammonium et d'yttrium	164
— de didyme	140	— d'amyte et de glucinium	13
— d'erbium	181	— basique de cérium	85 et 87
— de gallium	214	— basique de didyme	131
— de glucinium	22	— basique de glucinium	12
— d'indium	247	— basique de thorium	63
— de lanthane	121	— basique de zirconium	43
— de samarium	150	— basique d'yttrium	164
— de scandium	198	— de cérium	84 et 87
— de thorium	69	— de didyme	130
— d'yttrium	172	— d'erbium	182
— de zirconium	50	— d'éthyle et de cérium	86
Sesquioxyde de gallium	208	— d'éthyle et de didyme	132
— d'indium	234	— d'éthyle et de glucinium	13
Silicate de cérium	94	— d'éthyle et de lanthane	112
— de glucinium	17	— d'éthyle et d'yttrium	164
— de lanthane	117	— de gallium	213
— de thorium	66	— de glucinium	11
— d'yttrium	168	— d'indium	244
— de zirconium	47	— de lanthane	111
Siliciure de cérium	84	— de lutécobalt et de cérium	86
Sous-oxyde d'indium	326	— de lutécobalt et de lanthane	112
Spectre du cérium	75	Sulfate de méthyle et de didyme	132
— du didyme	124	— de méthyle et de glucinium	13
— de l'erbium	179	— de méthyle et d'yttrium	164
— du gallium	207	— de potassium et de cérium	85 et 87
— du glucinium	3	— de potassium et de didyme	131
— de l'holmium	177	— de potassium et d'erbium	182
— de l'indium	250	— de potassium et de glucinium	12
— du lanthane	101	— de potassium et d'indium	245
— du samarium	146	— de potassium et de lanthane	112
— du scandium	193	— de potassium et de samarium	149
— du thorium	57	— de potassium et de scandium	197
— du thulium	185	— de potassium et de thorium	63
— de l'ytterbium	187	— de potassium et d'yttrium	164
— de l'yttrium	146	— de potassium et de zirconium	43
— du zirconium	29	— de potassium, de rosécobalt et de cérium	86
Succinate de cérium	96	— de samarium	148
— de glucinium	20		

Sulfate de scandium.	197	— Tartrate de didyme.	139
— de sodium et de cérium.	86	— de glucinium.	21
— de sodium et de didyme.	131	— de lanthane.	120
— de sodium et de glucinium.	12	— de potassium et de glucinium.	21
— de sodium et d'indium.	245	— de potassium et de thorium.	68
— de sodium et de lanthane.	112	— de potassium et de zirconium.	50
— de sodium et de scandium.	197	— de thorium.	68
— de sodium et de thorium.	64	— de zirconium.	49
— de sodium et d'yttrium.	164	— d'yttrium.	172
— de thallium et de cérium.	86	Tellurate de glucinium.	14
— de thallium et de didyme.	132	Tellurite de glucinium.	14
— de thorium.	62	Terbine.	153
— d'ytterbium.	190	Terbium.	151
— d'yttrium.	163	Terre ochroïtique.	73
— de zirconium.	42	Thorine.	57
Sulfite de cérium.	84	Thorite.	66
— de didyme.	130	Thorium.	55
— de glucinium.	11	Thulium.	185
— d'indium.	246	Tungstate de cérium.	95
— de lanthane.	111	— de didyme.	138
— de thorium.	62	— de lanthane.	119
— d'yttrium.	163		
— de zirconium.	42	V	
Sulfocyanate de cérium.	83	Vanadate de thorium.	67
— de didyme.	130	— de glucinium.	19
— de glucinium.	11		
— de lanthane.	110	W	
— de thorium.	61	Wassium.	55
Sulfocyanate d'yttrium.	163	Wohlerite.	47
— de zirconium.	41		
Sulfosels de cérium.	98	Y	
— de glucinium.	21	Ytterbine.	190
— de thorium.	69	Ytterbium.	187
— de zirconium.	50	Yttria.	160
Sulfure de cérium.	79	Yttrium.	153
— de didyme.	127	Yttrotantale.	169
— de gallium.	209		
— de glucinium.	6	Z	
— d'indium.	237	Yttrotitanite.	168
— d'indium et de potassium.	239	Zircon.	47
— d'indium et de sodium.	239	Zircone.	31
— de lanthane.	108	Zirconate de calcium.	33
— de thorium.	59	— de magnésium.	33
— d'yttrium.	160	— de potassium.	23
— de zirconium.	33	— de sodium.	32
		Zirconium.	27
T			
Tartrate d'antimoine et de glucinium.	21		
— de cérium.	4		