
ÉTUDES CHIMIQUES, OPTIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES SUR LES SELS DE THALLIUM;

PAR MM. LAMY ET DES CLOIZEAUX.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans la séance
du 8 juin 1868.

PREMIÈRE PARTIE.

En préparant les échantillons des principaux composés du thallium, que l'on a pu remarquer à l'Exposition universelle de 1867, l'un de nous a obtenu plusieurs nouveaux sels de ce métal, et observé, relativement à quelques-uns des sels déjà connus, diverses particularités de forme et de composition imparfaitement décrites par les savants qui nous les ont fait connaître. Ces observations et l'avantage de disposer de produits aussi remarquables par leur pureté que par la beauté de leurs formes géométriques, nous ont conduits à reprendre et à compléter l'étude des principaux sels de thallium, au triple point de vue de la composition chimique, des propriétés optiques et de la forme cristalline. Ce sont les résultats de la première partie de notre travail que nous avons l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie.

Nous ferons d'abord observer que nous avons obtenu à l'état cristallin les différents sels étudiés, non-seulement par la méthode ordinaire de cristallisation, mais encore et surtout par la méthode imaginée par M. Henri Sainte-Claire Deville, et pratiquée depuis longtemps sur une large échelle dans son laboratoire. Les substances solu-

bles ou insolubles, mélangées avec de l'eau dans des flacons ou des tubes de verre fermés, sont soumises tous les jours à des variations de température, dont les limites sont d'autant plus étendues que les substances sont moins solubles. Les plus solubles, par exemple, sont abandonnées, dans des flacons bouchés à l'émeri ou des verres de Bohême recouverts de papier, aux variations de température du jour et de la nuit. Les moins solubles sont chauffées chaque jour une heure, dans des appareils spéciaux, au bain-marie jusqu'à 100 degrés, puis abandonnées à un refroidissement lent dans ces appareils. Avec le temps, c'est-à-dire des mois, des années, les cristaux les plus microscopiques s'accroissent peu à peu, les plus gros au détriment des plus petits, et finissent par acquérir une grosseur, une netteté, une transparence qui n'ont pour ainsi dire pas de limites, et sont toujours assez grands, en tout cas, pour qu'on puisse en déterminer la forme, ou en constater les propriétés optiques les plus importantes.

Nous ferons encore remarquer que nous avons analysé non-seulement les sels nouveaux indiqués dans ce travail, mais la plupart de ceux que d'autres savants avaient étudiés, pour en vérifier et plusieurs fois en rectifier la composition, comme on le verra plus loin. Le thallium a été dosé à l'état d'iodure, avec certaines précautions que nous croyons convenable de faire connaître.

L'iodure de thallium est très-peu soluble dans l'eau froide, beaucoup moins encore dans l'eau contenant un excès d'iodure alcalin. D'après M. Werther, une partie de ce composé exigerait 20 000 parties d'eau à 13°, 5. En évaporant jusqu'à 6 kilogrammes de dissolution aqueuse pure, nous avons trouvé une solubilité un peu plus grande : 16 000 parties d'eau à 16 degrés pour 1 d'iodure de thallium. Mais cette solubilité devient environ cinq fois plus faible, lorsque la dissolution renferme un petit excès d'iodure de potassium. Dans ce cas, en effet, nous avons obtenu, pour la

solubilité de l'iodure de thallium, $\frac{1}{75000}$, à la température de 15 degrés.

Le dosage du thallium par l'iodure, dans les sels de protoxyde, bien que laissant à désirer sous le rapport de la précision, offre le grand avantage que ce composé, étant très-lourd ⁽¹⁾ et cristallin de sa nature au moment de sa précipitation, se dépose sous un très-petit volume, et que la liqueur où il a pris naissance s'éclaircit avec une grande facilité. Le lavage en est des plus rapides par touillage, la perte très-petite, pourvu qu'on ait toujours la précaution de se servir d'eau froide renfermant quelques dix-millièmes d'iodure de potassium. Il est même possible de tenir compte approximativement de la perte éprouvée, d'après les nombres que nous avons donnés plus haut et le volume connu des eaux de lavage. Nous n'avons pas besoin d'ajouter que l'iodure de potassium doit être très-pur, c'est-à-dire, en particulier, privé de tout chlorure ou bromure alcalin. Quant aux pesées, nous les avons faites en employant, pour tare du filtre à iodure, un filtre de mêmes dimensions et de même nature, séché et équilibré dans les mêmes conditions de température et d'humidité. On ne peut songer à sécher l'iodure séparément, puis calciner le filtre, parce que cet iodure est volatil à une température inférieure au rouge, et qu'il est réduit partiellement à l'état métallique par le charbon.

I. Sulfates, nitrate, carbonate et phosphates de thallium.

La composition et les caractères essentiels du sulfate, du nitrate et du carbonate ont été donnés pour la première fois par l'un de nous en 1862 ⁽²⁾, et nous n'avons rien à changer à ce que nous avons écrit alors. Les développements que

⁽¹⁾ La densité de l'iodure de thallium fondu est 7,056.

⁽²⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXVII, p. 409.

nous avons à ajouter relativement à ces sels, se borneront donc principalement à la partie physique de leur étude.

Sulfate, TlO , SO^3 . — Densité 6,603. Prismé rhomboïdal droit géométriquement et optiquement isomorphe avec le sulfate d'ammoniaque. M. de Lang a observé les formes $mh^1g^1pe^1e^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$; nos cristaux portaient en plus la face a^2 , et offraient la combinaison $mh^1g^1pa^2e^1e^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ (*fig. 1, Pl. II*). Leur aspect est souvent dissymétrique, par suite du développement inégal des diverses faces. Le tableau suivant donne les dimensions de la forme primitive, et la comparaison des incidences calculées, avec les incidences mesurées par M. de Lang et par nous, et avec celles du sulfate d'ammoniaque.

$$b : h :: 1000 : 643,774 \quad D = 875,324 \quad d = 483,537 \quad (^1).$$

	Angles calculés.	Angles mesurés.		Sulfate d'ammoniaque.
		Lang.	Dx.	
$mm \dots$	122° 10'	»	»	121° 8'
$mh^1 \dots$	151. 5	»	150° 40'	150. 34
$*mg^1 \dots$	118.55	118° 59'	118 55	119. 26
$pa^2 \dots$	146 21	»	146.20	»
$a^2h^1 \dots$	123.39	»	123.30	»
$ph^1 \dots$	90. 0	»	»	90. 0
$*pe^1 \dots$	143.40	143.39	143.40	143.50
$pe^{\frac{1}{2}} \dots$	124.13	»	123° 30' à 124°	124. 22
$pg^1 \dots$	90. 0	»	»	90. 0
$e^1g^1 \dots$	126.20	126.12	126. 0	126.10
$e^{\frac{1}{2}}g^1 \dots$	145.47	»	146. 0	145.38
$e^1e^{\frac{1}{2}} \dots$	160.33	160.30	»	160.32

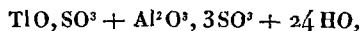
(¹) b désigne le côté de la base et h la hauteur du prisme primitif; D désigne la *grande* diagonale de la base dans les prismes rhomboïdaux droits ou la diagonale *horizontale* dans les prismes rhomboïdaux obliques; d désigne la *petite* diagonale de la base dans les premiers ou la diagonale *inclivée* dans les seconds.

	Angles calculés.	Angles mesurés.		Sulfate d'ammoniaque.
		Lang.	Dx.	
$pb^{\frac{1}{2}} \dots$	123° 19'	123° 31'	122° 40'	123° 55'
$pm \dots$	90. 0	»	»	90. 0
$b^{\frac{1}{2}}m \dots$	146.41	146.20	»	146. 5
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}} \dots$	113.22 sur m	112.46	»	112.10
$h^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}} \dots$	137. 0	»	»	136.17
$b^{\frac{1}{2}}e^{\frac{1}{2}} \dots$	133. 0	133.10	»	133.43
$g^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}} \dots$	113.50	113.49	114. 0	114. 4
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}} \dots$	132.20 en $av^{\frac{1}{2}}$	132.12	»	131.52

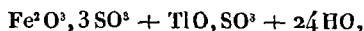
Les axes optiques sont très-écartés; ils s'ouvrent dans un plan parallèle à $g^{\frac{1}{2}}$. La bissectrice *aiguë*, positive, est normale à $h^{\frac{1}{2}}$. Dans l'huile, la dispersion des axes est faible avec $\rho < \nu$. L'écartement a été trouvé, à 19 degrés C. :

1 ^{re} plaque.	2 ^e plaque.
2 H = 90° 35'	91° 39' ray. rouges;
91° 22'	92° 0' ray. bleus.

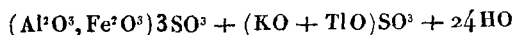
Aluns de thallium. — A l'alun de thallium ordinaire,



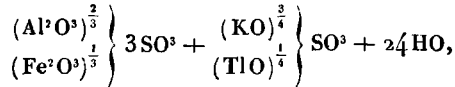
que l'un de nous a déjà décrit, et à l'alun de fer,



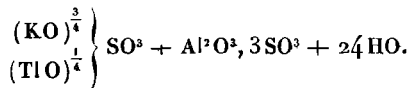
obtenu par M. Nicklès, nous en pouvons ajouter d'autres, tout aussi remarquables par la facilité avec laquelle ils cristallisent en beaux et volumineux octaèdres réguliers, et dans lesquels une quantité plus ou moins grande d'alumine est remplacée isomorphiquement par une proportion équivalente de sesquioxyde de fer, en même temps que la potasse remplace partiellement l'oxyde de thallium. La formule générale de ces aluns est



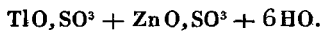
Nous citerons en particulier un alun de la formule



que nous avons obtenu accidentellement dans un lessivage fait à chaud de quelques centaines de kilogrammes de résidus ferrugineux thallifères. La couleur de cet alun est un peu jaunâtre, sa solubilité très-peu différente de celle de l'alun de potasse. Plusieurs dissolutions et cristallisations successives en éliminent des quantités de plus en plus grandes de sesquioxyde de fer, et donnent finalement un alun incolore



Sulfate double de thallium et de zinc,



— Ce sel, décrit par MM. Willm et Werther, appartient au système du prisme rhomboïdal oblique, et il est géométriquement isomorphe avec les sulfates doubles d'ammoniaque et de fer, de potasse et de magnésie, etc., ainsi que l'a montré M. Werther ; mais il est optiquement différent de ces sels par l'orientation et par le signe de la bissectrice *aiguë*. La combinaison de formes observée sur nos cristaux est $mh^1g^1pa^{\frac{1}{2}}e^1d^{\frac{1}{2}}$ (*fig. 2, Pl. II*). Clivage net suivant $a^{\frac{1}{2}}$. Les dimensions de la forme primitive, et la comparaison des incidences calculées avec les incidences mesurées directement, sont données dans le tableau suivant :

(7)

$$b : h :: 1000 : 403,001 \quad D = 804,3092 \quad d = 594,2107.$$

Angle plan de la base $107^{\circ} 5' 14''$

Angle plan des faces latérales $99.31.24$

Obliquité du prisme primitif $106.10.0$ (1)

	Angles calculés.	Angles mesurés.
mm	$109^{\circ} 17' 0''$ en avant	»
mh'	$144.38.30$	$144^{\circ} 38'$ moyenne.
mg'	$125.21.30$	125.18 moyenne.
* mm	$70.43.0$ sur g'	70.43 moyenne.
* ph'	$106.10.0$	106.10
* $pa^{\frac{1}{2}}$ adjac.	$115.32.0$	115.32 moyenne.
$a^{\frac{1}{2}}h'$ adjac.	$138.18.0$	138.9
$pa^{\frac{1}{2}}$	$64.28.0$ sur h'	64.29 moyenne.
pe'	$154.18.0$	$154^{\circ} 17'$ à $30'$
pg'	$90.0.0$	»
$e'g'$	$115.42.0$	$115^{\circ} 14'$
$pd^{\frac{1}{2}}$	$145.44.0$	145.48 moyenne.
pm	$103.7.30$ sur $d^{\frac{1}{2}}$	103.21 moyenne.
$d^{\frac{1}{2}}m$	$137.23.30$	137.20
$pb^{\frac{1}{2}}$ adjac.	$135.3.0$	»
$b^{\frac{1}{2}}m$ adjac.	$121.49.30$	121.40
pm	$76.52.30$ sur $b^{\frac{1}{2}}$	77.0
$pb^{\frac{1}{2}}$	$44.57.0$ sur m	44.49
$d^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$	$79.13.0$ sur m	79.5
$ma^{\frac{1}{2}}$ adjac.	$127.29.0$	127.28
$mb^{\frac{1}{2}}$	$92.23.0$ sur $a^{\frac{1}{2}}$	92.25 moyenne.
$a^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ adjac.	$144.54.0$	144.54
$ma^{\frac{1}{2}}$	$52.31.0$ sur $b^{\frac{1}{2}}$	52.39

(1) Nous désignerons toujours ainsi l'angle obtus que la diagonale inclinée de la base fait avec l'axe vertical ou la hauteur du prisme primitif

	Angles calculés.	Angles mesures
$g^1 a^{\frac{1}{2}}$	109° 33'	»
$g^1 b^{\frac{1}{2}}$	114.49	»
$e^1 b^{\frac{1}{2}}$ adjac.....	145. 2	144° 50'

Les axes optiques sont compris dans le plan de symétrie. La dispersion propre est forte, avec $\rho < \nu$. La dispersion *inclivée* est au contraire faible et ne s'accuse que par une différence dans la vivacité des couleurs qui bordent les hyperboles des deux systèmes d'anneaux. La bissectrice de l'angle aigu des axes optiques est négative (celle des sulfates doubles de potasse et de magnésie, etc., est positive), et elle fait des angles d'environ :

Ray. rouges.	Ray. jaunes.	Ray. bleus.	
59° 35'	59° 36'	59° 40'	avec une normale à p ;
14. 15	14. 14	14. 10	} avec une normale à h^1 antérieure;
124. 3	124. 4	124. 8	

L'écartement des axes optiques a été trouvé, à 22 degrés C. :

$$2H = 76^\circ 26' \text{ d'où } 2E = 130^\circ 10' \text{ ray. rouges;}$$

$$2H = 78^\circ 16' \text{ » } 2E = 137^\circ 45' \text{ ray. bleus.}$$

Nitrate de thallium, TlO, AzO^5 .—Densité 5,550. Prisme rhomboïdal droit de $125^\circ 52'$ (l'angle correspondant du nitre est $118^\circ 50'$). Des cristaux de ce sel ont été déjà décrits par M. Miller, qui a observé la combinaison des formes $mg^3 g^1 a^1 b^{\frac{1}{2}} e_3$. Nos cristaux étaient plus simples, les uns comprenant les faces $g^1 b^{\frac{1}{2}}$ (fig. 4), et les autres les faces

(1) Voir le diagramme, fig. 2 bis.

mg^1b^1 (fig. 3, Pl. II). Il paraît exister un clivage difficile suivant g^1 .

Dans le tableau suivant, nous avons réuni les angles calculés d'après les données de M. Miller, et ceux qui ont été observés par nous et par M. de Lang.

$$b : h :: 1000 : 579,6225 \quad D = 890,4776 \quad d = 455,027.$$

	Angles calculés.	Angles mesurés.	
		Lang.	Dx.
$mm...$	125° 52'	»	125° 45'
* $mg^1...$	117. 4	117° 1'	117. 7 moy.
$g^3g^1...$	135.37	»	»
$g^3g^3...$	88.46 en avant	»	»
* $a^1a^1...$	76.16 au sommet	»	»
$b^1b^1...$	69.54 au sommet	»	»
$b^1m...$	145. 3	»	»
$b^1b^1...$	110. 6 sur m	110.14	110.10 moy.
$e_3e_3...$	57.32 au sommet	»	»
$e_3g^3...$	151.14	»	»
$e_3e_3...$	122.28 sur g^3	»	»
$b^1b^1...$	86.16 de côté	86. 9	86.18 moy.
$e_3e_3...$	104.22 de côté	»	»
$g^1e_3...$	128.48	»	»
$g^1b^1...$	111.54	111.51	111.53 moy.
$g^1a^1...$	90	»	»
$e_3a^1...$	141.12	»	»
$e_3e_3...$	102.24 sur a^1	»	»
$b^1a^1...$	158. 6	»	»
$b^1b^1...$	136.12 sur a^1	»	136.10 moy.

Le plan des axes optiques est parallèle à g^1 et par conséquent perpendiculaire à celui de l'azotate de potasse. La bissectrice *aiguë* est négative et parallèle à l'arête verti-

cale $\frac{m}{m}$. La dispersion des axes est notable, avec $\rho < \nu$. Λ 19 degrés C., leur écartement a été trouvé :

$$2H = 68^{\circ} 32' \quad \text{d'où} \quad 2E = 111^{\circ} 16' \text{ ray. rouges;}$$

$$2H = 69^{\circ} 35' \quad \text{d'où} \quad 2E = 114^{\circ} 59' \text{ ray. bleus.}$$

D'après M. Miller, l'indice minimum γ est égal à 1,817 pour la partie la plus brillante du spectre.

Carbonate de thallium, TlO, CO^2 . — Ce sel a été préparé en faisant une dissolution saturée à froid d'un demi-kilogramme de protoxyde de thallium au moyen de l'alcool éthylthallique, et en abandonnant la solution à elle-même. Au contact de l'acide carbonique de l'air, l'alcali du thallium s'est carbonaté lentement et a donné, au bout de six mois, les cristaux volumineux et complets à l'aide desquels on a pu déterminer la forme cristalline. Ces cristaux ont un éclat adamantin, une couleur un peu jaunâtre, parfois une assez faible transparence, et ils rappellent le carbonate de plomb naturel; ils ne sont bien blancs et transparents que lorsqu'ils se sont produits lentement dans une dissolution incolore de protoxyde contenant des feuilles de thallium métallique. Leur densité, très-grande, est représentée par le nombre 7,164.

Quant à leur forme, elle appartient au système clinorhombique, et elle est sans analogie avec celle des carbonates de plomb, de potasse ou d'ammoniaque. Les principales combinaisons observées sont : $mpo^1a^1d^1$ (*fig. 5, Pl. II*); $mh^1po^1a^1e^1d^1$ (*fig. 6*). Tantôt les cristaux sont allongés suivant la diagonale horizontale de la base, comme *fig. 5*, tantôt ils le sont dans le sens de l'axe vertical. Ils possèdent deux clivages faciles parallèles aux faces p et a^1 . On observe assez souvent des macles par hémitropie autour d'un axe normal à o^1 (*fig. 7*). Voici les dimensions de la forme primitive et la comparaison des angles calculés avec les angles mesurés directement :

$$b : h :: 1000 : 1140,803 \quad D = 582,434 \quad d = 812,877.$$

Angle plan de la base.....	71° 14' 38"
Angle plan des faces latérales.....	93.53.12
Obliquité du prisme primitif.....	94.47. 0

	Incidences calculées.	Incidences mesurées.
mm	71° 26' en avant	71° 22'
mm	108.34 de côté	{ 108.37 moyenne.
		{ 108.40 ass. net.
* mh'	125.43	{ 125.43 moyenne.
		{ 125.40 net.
$h'm$	54.17 sur m	{ 54° 17' à 28'
		{ 54° 15' net.
po'	128.37	{ 128.27 moyenne.
		{ 128.36 net
ph'	94.47 sur o'	94.48 moyenne.
$o'h'$ adjac....	146.10	{ 146.19 moyenne.
		{ 146.12
* pa' adjac....	122.16	122.16 moyenne.
ph'	85.13 sur a'	85° 10' à 15'
* $a'h'$ adjac....	142.57	142° 57' moyenne.
$o'a'$	70.53 sur p	70.52
$o'a'$	109. 7 sur h'	{ 109.20 moyenne.
		{ 109.11
pe'	117. 8	{ 116.59 moyenne.
		{ 117.20 ass. net.
pe'	62.52 sur e'	62° 46' à 50'
$e'e'$ adjac....	125.44	126° 5' moyenne.
pd'	131.24	{ 131.10 moyenne.
		{ 131.18 ass. net.
pm	92.47 sur d'	{ 92.41 moyenne.
		{ 92° 38' à 50'
$d'm$ adjac....	141.23	141° 23' moyenne.
pm postér....	87.13	{ 87.10
		{ 87.20 moyenne
pd'	48.36 sur m	48° 20' à 55'

	Incidences calculées.	Incidences mesurées.
<i>mo</i> ¹ adjac.	119° 0'	119° 5' moyenne.
<i>md</i> ¹	77.57 sur <i>o</i> ¹	"
<i>me</i> ¹	45.32 sur <i>d</i> ¹	"
<i>o</i> ¹ <i>d</i> ¹ adjac.	138.57	138.50 moyenne.
<i>o</i> ¹ <i>e</i> ¹	106.32 sur <i>d</i> ¹	106.40 moyenne.
<i>o</i> ¹ <i>m</i>	61. 0 sur <i>e</i> ¹	61. 0
<i>d</i> ¹ <i>e</i> ¹ adjac.	147.35	147.34 moyenne.
<i>d</i> ¹ <i>m</i>	102. 3 sur <i>e</i> ¹	102. 3 moyenne.
<i>e</i> ¹ <i>m</i> . postér.	134.28	134° 20' à 40'
<i>ma</i> ¹ adjac.	117.46	117° 48' moyenne.

Dans la macle parallèle à *o*¹ (*fig. 7*) :

	Incidences calculées.	Incidences mesurées.
<i>po</i> ¹ adjac.	128° 37'	128° 30'
<i>ph</i> ¹	94.47 sur <i>o</i> ¹	94.40
<i>pa</i> ¹	57.44 sur <i>h</i> ¹	57.40
<i>p, v</i> adjac.	160.30	160.30 moyenne.
<i>pd</i>	102.46 sur <i>a</i> ¹	102.40
<i>p, o</i>	51.23 sur <i>d</i>	51.10
<i>p, y</i>	17.33 sur <i>o</i>	17.40
<i>vd</i> adjac.	122.16	122.20
<i>v, o</i>	70.53 sur <i>d</i>	70.56
<i>v, y</i>	37. 3 sur <i>o</i>	37. 20
<i>pd</i> ¹	131.24	131. 35
<i>pm</i>	92.47 sur <i>d</i> ¹	92.55
<i>o</i> ¹ <i>m</i> adjac.	119. 0	118.56
<i>o</i> ¹ <i>u</i>	61. 0 sur <i>m</i>	60.47
<i>u, o</i> adjac.	119. 0	118.52

Le plan des axes optiques des cristaux est normal au plan de symétrie et presque exactement perpendiculaire à la base. La bissectrice *aiguë* est négative et normale à la diagonale horizontale de la base. La double réfraction est très-énergique. La dispersion des axes optiques est très-forte, avec $\rho < \nu$. La dispersion *horizontale* est au contraire inappréciable. La mesure de l'écartement des axes

prise dans l'huile à 18 degrés C. a donné :

$$2H = 67^{\circ} 34' \quad \text{d'où} \quad 2E = 109^{\circ} 13' \text{ ray. rouges;}$$

$$2H = 71^{\circ} 20' \quad \text{d'où} \quad 2E = 119^{\circ} 2' \text{ ray. bleus.}$$

Nous ajouterons, au point de vue chimique, qu'en faisant passer longtemps, à froid comme à chaud, un courant d'acide carbonique dans une dissolution saturée de carbonate de thallium, et laissant ensuite évaporer spontanément les dissolutions, il ne nous a pas été possible de produire de sesquioxyde ou de bicarbonate.

Phosphates de thallium.

Dans un travail publié en 1865 (1), l'un de nous a fait connaître l'existence de six phosphates de thallium, la plupart très-solubles, et plus ou moins semblables par leur composition, comme par leurs propriétés, aux composés correspondants des métaux alcalins. Aujourd'hui, tout en confirmant et complétant nos indications premières, nous ajoutons aux précédents deux nouveaux phosphates que nous avons obtenus en cristaux assez réguliers pour en déterminer rigoureusement la forme.

Phosphate ordinaire, $\text{PhO}^5, 2\text{TlO}, \text{HO} + \text{HO}$. — Très-soluble et cristallisant avec 1 équivalent d'eau, qu'il perd à la température de 200 degrés. Ce sel appartient au système rhombique. Ses cristaux se présentent généralement sous la forme de tables rectangulaires, modifiées sur leurs arêtes, et offrant la combinaison $mh^1h^8g^2a^1$ (fig. 31, Pl. III). Les dimensions de la forme primitive et les incidences principales sont :

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 741.

$$b : h :: 1000 : 572,245 \quad D = 731,750 \quad d = 681,573.$$

	Angles calculés.	Angles mesurés.
mm	$94^{\circ} 4'$ en avant	"
mh^3	172.57	"
* mh^1	137. 2	137° 2' moyenne.
mg^2	152.39	"
$h^3 h^1$	144. 5	144. 1 moyenne.
$g^2 h^1$	109.41	109.26 moyenne.
* $a^1 h^1$	130. 1	130. 1 moyenne.
$a^1 a^1$ adjac.	98.58	"

L'éclat est vitreux. Le plan des axes optiques est normal à h^1 et parallèle à l'arête verticale $\frac{m}{m}$. La bissectrice *aiguë* est parallèle à la même arête et positive. La dispersion des axes est forte avec $\rho > \nu$. On a trouvé, pour l'écartement apparent dans l'huile et dans l'air, à 20 degrés C. :

$$2H = 82^{\circ} 20', \text{ d'où } 2E = 149^{\circ} 35' \text{ ray. rouges;}$$

$$2H = 80^{\circ} 23', \text{ d'où } 2E = 145^{\circ} 2' \text{ ray. bleus.}$$

Phosphate acide, $\text{PhO}^5, \text{TlO}, 2\text{HO}$.— Le phosphate acide de thallium, que l'on obtient en saturant à chaud du carbonate de thallium par l'acide phosphorique, jusqu'à ce que la réaction soit franchement acide, est très-soluble dans l'eau et cristallise avec facilité en aiguilles longues, volumineuses, mais dont les faces ne sont ni assez nettes, ni assez brillantes pour qu'on puisse en déterminer la forme. Ce n'est qu'avec le temps, et sous l'influence des variations de température de jour et de nuit, que l'on finit par obtenir des cristaux transparents à surfaces nettes et brillantes. Densité 4,723.

Les cristaux de ce sel appartiennent au système clinorhombique, et on peut les rapporter à un prisme de $34^{\circ} 59'$, dont la base est très-peu oblique sur les faces latérales. Ces faces latérales n'existent sur aucun de nos échantillons, qui ne nous ont offert que les combinaisons de formes : ρh^1

$o^1 a^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{2}}$; $ph^1 o^{\frac{1}{2}} a^1 d^1 b^{\frac{1}{2}}$; $o^1 h^1 a^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{2}} b^1$ (*fig. 32, Pl. III*);
 $ph^1 o^{\frac{1}{2}} o^1 a^1 d^1 b^{\frac{1}{2}}$. On ne rencontre que très-rarement des individus simples, comme celui que représente la *fig. 32*; presque toujours ils sont maclés par hémitropie autour d'un axe normal à la base, de sorte que les faces h^1 et y forment entre elles, en avant un angle sortant, en arrière un angle rentrant de $176^\circ 32'$ (*fig. 33*). Il existe un clivage facile, parallèlement à h^1 . Le tableau suivant contient les dimensions de la forme primitive et les incidences calculées comparées aux incidences observées directement :

$$b : h :: 1000 : 438,071 \quad D = 300,456 \quad d = 953,795.$$

Angle plan de la base..... $34^\circ 58' 12''$

Angle plan des faces latérales..... $91.39.12$

Obliquité du prisme primitif..... $91.44.0$

	Angles calculés.	Angles mesurés.
$po^{\frac{1}{2}}$	$138^\circ 13'$	$138^\circ 29'$ moyenne.
$po^{\frac{1}{4}}$	119.53	121.0 environ.
ph^1 antér....	91.44	91.40
$o^{\frac{1}{2}} h^1$	133.31	133.15 moyenne.
$o^{\frac{1}{4}} h^1$	151.51	»
$h^1 y$	176.32 dans la macle	175.49 moyenne.
pa^2 adjac....	136.37	136.43 moyenne.
$pa^{\frac{1}{4}}$ adjac....	117.13	116.12 environ.
* ph^1 postér....	88.16	88.16 moyenne.
$a^{\frac{1}{2}} h^1$ adjac....	131.38	131.34 moyenne.
$a^{\frac{1}{4}} h^1$ adjac....	151.3	»
$o^{\frac{1}{2}} a^{\frac{1}{2}}$	85.9 sur h^1	84.40
* $pd^{\frac{1}{2}}$	123.34	123.34 moyenne.
$p_c p_c$	56.26 dans la macle	56.17 moyenne.
$pb^{\frac{1}{2}}$ adjac....	122.50	122.54

	Angles calculés.	Angles mesurés.
$p \frac{1}{2} q \dots \dots \dots$	57° 10' dans la macle	57° 5'
$d^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} p \dots \dots \dots$	112.52 dans la macle	112.47 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} q \dots \dots \dots$	114.20 dans la macle	114.16
$* h d^{\frac{1}{2}} \text{ adjac.} \dots$	105.29	105.29 moyenne.
$h^1 b^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots$	76.21 sur $d^{\frac{1}{2}}$	76.15
$b^{\frac{1}{2}} h^1 \text{ adjac.} \dots$	103.39	103.41 moyenne.
$d^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots$	150.52	151. 0
$d^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots$	74.44 en avant	75. 0 moyenne.
$o^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{2}} \text{ adjac.} \dots$	125.24	125.44 moyenne.

Le plan des axes optiques est parallèle à la diagonale horizontale de la base. La bissectrice *aiguë* est négative et presque normale à la face $o^{\frac{1}{2}}$; mais son orientation exacte n'a pu être déterminée à cause de la fragilité des cristaux. La dispersion *horizontale* est peu marquée, mais la dispersion propre des axes est très-grande. En effet, leur écartement apparent dans l'huile et dans l'air est approximativement, à 13 degrés C. :

$$2H = 43^{\circ} 43', \quad \text{d'où} \quad 2E = 66^{\circ} 10' \text{ ray. rouges;}$$

$$2H = 60^{\circ} 50', \quad \text{d'où} \quad 2E = 96^{\circ} 53' \text{ ray. bleus.}$$

Pyrophosphate neutre anhydre, $\text{PhO}^6, 2\text{TlO}$. — Nous avons eu l'occasion de faire remarquer la facilité avec laquelle ce curieux pyrophosphate pouvait cristalliser en magnifiques prismes transparents. Il se ramollit vers 120 degrés, se dissout dans l'eau en éprouvant une légère décomposition partielle, d'où résulte une liqueur un peu acide et un sel moins soluble, ou phosphate basique, qui se précipite. L'analyse a donné des nombres qui confirment la composition que représente la formule ci-dessus.

Les cristaux de ce sel sont très-lourds : densité 6,786. Ils

dérivent d'un prisme rhomboïdaloblique. Les principales combinaisons de formes qu'ils affectent sont : $mh^1g^1d^{\frac{1}{2}}$ (fig. 34, Pl. III); mh^1g^1p ; $mh^1g^1pd^{\frac{1}{2}}$; $mh^1g^1pd^{\frac{1}{2}}b^1$ (fig. 35). Ils se clivent facilement parallèlement à m . On rencontre assez fréquemment des macles par hémitropie autour d'un axe normal à h^1 . Dans le tableau suivant sont données les dimensions de la forme primitive et les incidences calculées comparées aux incidences observées :

$$b : h :: 1000 : 741,855 \quad D = 573,773 \quad d = 819,014.$$

Angle plan de la base.....	70° 1' 39"
Angle plan des faces latérales.....	109.27.30
Obliquité du prisme primitif.....	114. 0. 0

	Angles calculés.	Angles mesurés.
* mm	74° 58' en avant	74° 58' moyenne.
* mh^1	127.29	127.27 moyenne.
* mg^1	142.31	142.34 moyenne.
* mm	105. 2 sur g^1	"
* ph^1 antér....	114. 0	114. 0 moyenne.
* pd^1	148.22	148.10 moyenne.
* $pd^{\frac{1}{2}}$	133.30	133.24 moyenne.
* pm antér....	104.20	104.13 moyenne.
* d^1m	135.58	136.20
* $d^{\frac{1}{2}}m$	150.50	150.40
* pb^1	138° 3' 30"	138.57 moyenne.
* $pb^{\frac{1}{2}}$ adjac....	113.39	113° 25' à 37'
* pm	75.40 sur $b^{\frac{1}{2}}$	75° 40' moyenne.
* b^1m adjac....	117° 36' 30"	"
* $b^{\frac{1}{2}}m$ adjac....	142. 1	142. 0
* $d^{\frac{1}{2}}h^1$ antér....	131.19	131.20
* $h^1b^{\frac{1}{2}}$	71.31 sur $d^{\frac{1}{2}}$	71° 20' à 41'
* $d^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ adjac..	120.12	120° 20'

Dx.

2

	Angles calculés.	Angles mesurés.
$b^2 h^1$ adjac...	108° 29'	108° 29'
$b^2 b^{\frac{1}{2}}$ de côté.	143. 2 dans la macle	142° 44' à 49'
$g^1 d^1$	115. 26	"
$d^1 d^1$ adjac...	129. 8	"
$g^1 b^1$	123. 11	"
$b^1 b^1$ adjac...	113 38	"
$g^1 d^{\frac{1}{2}}$	126. 27	126. 27 moyenne.
* $d^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{2}}$ adjac...	107. 6	107. 6 moyenne.
$g^1 b^{\frac{1}{2}}$	138. 37	138° 20' à 30'
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$ adjac..	82. 46	82° 43' à 49'

Les cristaux sont fragiles, souvent très-transparents, et leur éclat est légèrement adamantin. Le plan des axes optiques est normal au plan de symétrie et presque parallèle à la base. La bissectrice *aiguë* est négative et perpendiculaire à la diagonale horizontale de la base; sa direction, indiquée sur le diagramme (*fig. 35 bis, Pl. III*), fait des angles d'environ :

Avec une normale à p ;	Avec une normale à h^1 antér.
87° 1' 30"	21° 1' 30" ray. rouges.
86.57. 0	20.57. 0 ray. jaunes;
86.44. 0	20.44. 0 ray. bleus;

La dispersion *horizontale* est donc faible. La dispersion *propre* des axes est au contraire énorme, et c'est la plus grande qui soit connue jusqu'ici. On a en effet trouvé en moyenne, à l'aide d'un grand nombre de mesures prises dans l'huile et dans l'air, que l'écartement apparent des axes dans l'air à 24 degrés C. est :

$$2E = 125^{\circ} 48' \text{ ray. rouges; } 112^{\circ} 30' \text{ ray. jaunes;}$$

$$2E = 89^{\circ} 47' \text{ ray. verts; } 52^{\circ} 34' \text{ ray. bleus.}$$

Pyrophosphate hydraté, $\text{PhO}^s, 2\text{TlO} + 2\text{HO}$. — Les

eaux mères qui ont fourni le sel précédent laissent déposer par évaporation spontanée des cristaux d'un pyrophosphate dont l'aspect, la composition et la forme sont différents. Ce nouveau sel est plus soluble que le pyrophosphate anhydre, et trouble à peine l'eau dans laquelle il se dissout. Il contient 2 équivalents d'eau, qu'il perd à une température inférieure au rouge. La masse fondue reste transparente comme du cristal après refroidissement; elle se fendille ensuite par le retrait; sa surface devient collante en prenant peu à peu l'humidité de l'air, et indique un excès d'acide phosphorique, tandis que la masse fondue du pyrophosphate anhydre reste indéfiniment sèche. Par suite, l'analyse doit donner et donne en effet un nombre un peu trop faible théoriquement pour le thallium, et un nombre trop fort pour l'acide phosphorique.

Les cristaux de ce sel sont plus durs et moins fragiles que ceux du pyrophosphate anhydre. Leur éclat est plus vitreux. Ils offrent l'aspect de tables rhombes, légèrement tronquées sur leurs angles et leurs arêtes, dérivant d'un prisme rhomboïdal oblique de $55^{\circ} 22'$, et présentent les combinaisons de formes : $m h^1 p b^{\frac{1}{2}}$; $m h^3 p b^{\frac{1}{2}}$ (fig. 36); $m h^1 p e^3 b^{\frac{1}{2}}$ (fig. 37, Pl. III). Les dimensions de la forme primitive et les incidences calculées, comparées aux incidences mesurées, sont :

$$b : h :: 1000 : 825,4356 \quad D = 429,5657 \quad d = 903,0356.$$

Angle plan de la base.	$50^{\circ} 52' 48''$
Angle plan des faces latérales.	$112.23.16$
Obliquité du prisme primitif.	$114.57. 0$

	Angles calculés.	Angles mesurés.
* mm	$55^{\circ} 22'$ en avant	$55^{\circ} 22'$ moyenne.
mh^1	117.41	117.32
mh^3	161.18	161.35 moyenne.
$i^2 h^3$	92.46 sur h^1	91.48

2.

	Angles calculés.	Angles mesurés.
ph^1 antér.	114° 57'	"
ph^3 antér.	107.47	107° 40'
pe^2	138.56	"
pm antér.	101.18	101.17 moyenne.
$pb^{\frac{1}{2}}$	72.20 sur m	72.28 moyenne.
* $pb^{\frac{1}{2}}$ adjac.	107.40	107.40 moyenne.
* pm	78.42 sur $b^{\frac{1}{2}}$	78.42 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ adjac.	61.16	60.48 environ.
e^2m antér.	136.50	136. 0
$e^1b^{\frac{1}{2}}$ adjac.	142.34	143.33 environ.

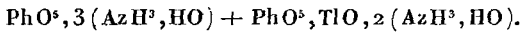
Le plan des axes optiques est normal au plan de symétrie. La bissectrice *aiguë* est négative et perpendiculaire à la diagonale horizontale de la base ; sa direction, indiquée sur le diagramme (*fig. 37 bis, Pl. III*) fait des angles d'environ :

Avec une normale à p ;	Avec une normale à h^1 antér.
47° 40'	17° 23' ray. rouges.
47° 11'	17° 19' ray. bleus.

L'écart entre la bissectrice des axes rouges et la bissectrice des axes bleus n'est que de 0° 29' ; la dispersion *horizontale* est donc faible. La dispersion propre des axes est au contraire notable, avec $\rho < \nu$. Leur écartement apparent, qui n'a pu être mesuré que d'une manière approximative, à cause d'enchevêtrements intérieurs, a donné à 20 degrés C. :

$$2H = 64^{\circ} 21', \quad \text{d'où} \quad 2E = 102^{\circ} 38' \text{ ray. rouges;} \\ 2H = 65^{\circ} 55', \quad \text{d'où} \quad 2E = 107^{\circ} 2' \text{ ray. bleus.}$$

Phosphate ammoniaco-thallique,

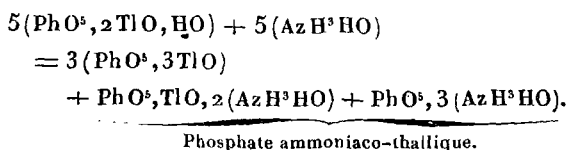


— En versant un excès d'ammoniaque dans le phosphate ordinaire de thallium, on obtient un précipité blanc

crystallin, d'un aspect soyeux, qui est le phosphate basique $\text{PhO}^5, 3\text{TlO}$. La liqueur mère, évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, laisse déposer à la longue des cristaux transparents d'un phosphate d'ammoniaque et de thallium, dont la composition doit être représentée par la formule ci-dessus, comme le montrent les résultats suivants de l'analyse :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Oxyde de thallium. . .	43,35	43,40	43,62
Acide phosphorique. . .	30, 5	30, 0	29,63

La réaction qui donne naissance à ce phosphate double peut être formulée ainsi :



Le petit excès d'acide phosphorique trouvé à l'analyse s'explique par ce fait que, durant l'évaporation de la liqueur alcaline, une partie de l'ammoniaque du sel se dégage, à ce point que ce sel en solution présente toujours une légère réaction acide. Les cristaux sont anhydres, conservent leur transparence à 110 degrés, sont extrêmement solubles dans l'eau, et présentent d'ailleurs les réactions caractéristiques des phosphates ordinaires.

Enfin, ce sel est complètement isomorphe avec le phosphate d'ammoniaque. Il cristallise en prismes droits à base carrée, allongés suivant leur axe vertical, et terminés par un octaèdre dont deux faces adjacentes font entre elles un angle de $119^{\circ}50'$. Le rapport entre un côté de la base et la hauteur de la forme primitive est :

$$b : h :: 1000 : 1004,954.$$

La double réfraction est à un axe *néгатif*.

II. *Ferrocyanure, tartrates, paratartrates, oxalates et picrate de thallium.*

Le ferrocyanure, le tartrate neutre, le bitartrate et le paratartrate de thallium ont été préparés et analysés pour la première fois par M. Kuhlmann fils (¹). La forme de ces trois derniers a été indiquée, ou plutôt soupçonnée, par M. de la Provostaye (²); mais les sels observés n'étaient pas en général assez purs ou en cristaux suffisamment nets pour permettre des déterminations précises.

Ferrocyanure, $\text{Th}^2\text{Cy}^3\text{Fe} + 2\text{HO}$. — Ce sel, d'une belle couleur jaune, d'une densité égale à 4,641, cristallise en réalité avec 2 équivalents d'eau, qu'il perd facilement sous l'influence de la chaleur. En effet, divers échantillons chauffés à 60, à 100 comme à 150 degrés, ont abandonné constamment un peu plus de 3 pour 100 d'eau. Exposés à l'air sec, les cristaux perdent même peu à peu leur transparence. Ils sont très-peu solubles dans l'eau froide, mais environ dix fois plus solubles dans l'eau bouillante, comme le montrent les nombres suivants :

100 ^{gr} eau dissolvent à	18°	0,37 ^{gr}	ferrocyanure.
» » »	101°	3,93	»

Leur solubilité est plus grande aussi dans l'eau qui contient du ferrocyanure de potassium.

Une forte chaleur les décompose, et du thallium est réduit par le charbon du cyanogène :

Composition :	Trouvé.	Calculé.
Fer.	5,15	5,26
Thallium.	76,28	76,69
Eau.	3,25	3,38
Cyanogène (par différence). .	15,32	14,67
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,00	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,00

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. LXVII, p. 431.

(²) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 610.

Le ferrocyanure de thallium diffère donc par 1 équivalent d'eau du ferrocyanure de potassium, $K^2 Cy^3 Fe + 3 HO$. Il n'est pas étonnant, dès lors, qu'il en diffère aussi par son type cristallin, qui est le prisme doublement oblique.

Les cristaux offrent en général la combinaison de formes $mtg^1pa^1d^{\frac{1}{2}}b^1b^{\frac{1}{2}}$ (fig. 8, Pl. II). Ils possèdent un clivage facile suivant la base. Dans le tableau suivant, nous donnons les dimensions de la forme primitive et les angles calculés comparés aux angles observés :

$$b : c : h :: 1000 : 906,8806 : 954,3502.$$

$$D = 627,7246 \quad d = 719,1500.$$

Angle plan de la base	82° 11' 46"	
Angle de la plus grande diagonale avec le côté <i>b</i> . .	38.39.32	
Angle de la plus grande diagonale avec le côté <i>c</i> . .	43.32.14	
Angle plan de la face <i>m</i> . . .	118.43.24	} autour du sommet antérieur.
Angle plan de la face <i>t</i> . . .	107.13.50	

	Angles calculés.	Angles mesurés.
<i>mt</i>	90° 27' en avant	90° 27' moyenne.
<i>tg</i> ¹	140. 2	140. 2 moyenne.
<i>mg</i> ¹ adjac . . .	129.31	129.47 moyenne.
<i>tm</i>	89.33 sur <i>g</i> ¹	89.33 moyenne.
<i>pa</i> ¹ adjac . . .	105. 4	105.17 moyenne.
<i>pg</i> ¹ droit . . .	100.51	100.40
<i>pg</i> ¹ gauche . . .	79. 9	"
<i>pd</i> ^{$\frac{1}{2}$}	131.30	131.21 moyenne.
<i>d</i> ^{$\frac{1}{2}$} <i>m</i>	153.55	153.43 moyenne.
<i>pm</i>	105.25 sur <i>d</i> ^{$\frac{1}{2}$}	105.25 moyenne.
<i>pm</i> postér . . .	74.35	74.20

	Angles calculés.	Angles mesurés.
* pt antér.	117° 44'	117° 44' moyenne.
* pb^1 adjac.	120.27	120.27 moyenne.
pb^2 adjac.	91.47	91.52
pt	62.16 sur b^1	62.10 moyenne.
$b^1 b^{\frac{1}{2}}$	151.20	151.36 moyenne.
$b^1 t$	121.49 sur $b^{\frac{1}{2}}$	121.49 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}} t$ adjac.	150.29	150.35
$a^1 m$ adjac. ...	120.11	120.25 moyenne.
mb^1	104.20	103.54 moyenne.
$b^1 a^1$ adjac. ...	135.29	135.32 moyenne.
ma^1	59.49 sur b^1	59.30
$b^1 m$	75.40 sur a^1	75.55
$a^1 t$ adjac.	118.26	118. 0
$td^{\frac{1}{2}}$	102.37	102.35

La double réfraction dans les cristaux est très-énergique; à travers des lames de clivage très-minces, on voit, au microscope polarisant, un système d'auneaux très-serrés. La grande fragilité de ces cristaux n'a pas permis de déterminer complètement leurs propriétés optiques biréfringentes.

Tartrates de thallium.

Les tartrates et paratartrates de thallium simples ou doubles, comme les sels correspondants de potasse ou d'ammoniaque, sont généralement remarquables par la facilité avec laquelle ils cristallisent en gros et brillants cristaux. Tous se décomposent sous l'influence d'une température suffisamment élevée, et laissent pour résidu une masse charbonneuse, renfermant de l'oxyde et des globules de thallium métallique. La quantité d'eau qu'ils renferment n'est pas toujours la même dans les deux espèces

de sels, et naturellement les formes cristallines ne sont pas identiques.

Bitartrate, $\text{TIO}, \text{HO}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}$. — Ce sel cristallise le plus ordinairement en beaux prismes blancs, d'un éclat soyeux dû à un grand nombre de stries longitudinales que présente leur surface; mais on peut aussi l'obtenir sous la forme de cristaux transparents à facettes brillantes. Ces cristaux sont solubles dans 122 parties d'eau à 15 degrés et dans six fois leur poids d'eau à 101 degrés. Leur densité est égale à 3,496, et leur composition identique à celle du bitartrate de potasse. De plus, ils sont géométriquement et optiquement isomorphes avec ce sel, ainsi que l'a déjà reconnu M. de Lang.

Nos cristaux offrent les combinaisons de formes mg^1 $e^1e^{\frac{1}{2}}$ (fig. 9) ou $mg^1pe^1e^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ (fig. 10, Pl. II); ils sont aplatis tantôt parallèlement à g^1 , tantôt parallèlement à p , et les faces correspondantes sont souvent très-inégalement développées. Il existe deux clivages: l'un facile, suivant g^1 , l'autre moins facile, suivant la base. Voici les dimensions de la forme primitive et la comparaison des angles calculés avec les angles mesurés directement et avec ceux du bitartrate de potasse :

$$b : h :: 1000 : 594,206 \quad D = 820,568 \quad d = 571,549.$$

	Angles calculés.	Angles observés.		Angles du bitartrate de potasse.
		Lang.	Dx.	
$mm...$	$110^\circ 12'$	$110^\circ 49'$	$110^\circ 0'$ moy.	$109^\circ 8'$
$mg^1..$	124.54	124.39	124.54 moy.	125.26
$pe^1...$	144.4	"	145.40	143.46
$e^1g^1...$	125.56	125.42	125.0	126.24
$e^1e^1...$	108.8 sur p	"	"	107.12
$pe^{\frac{1}{2}}..$	124.36	"	"	124.9
$e^{\frac{1}{2}}g^1..$	145.24	145.14	145.20	145.51

	Angles calculés.	Angles observés.		Angles du bitartrate de potasse.
		Lang.	Dx.	
$e^{\frac{1}{2}} e^{\frac{1}{2}} \dots$	69° 12' sur ρ	»	»	68° 18'
	$pe^{\frac{1}{2}} \dots$	114.42	»	114.20
$e^{\frac{1}{2}} g^{\frac{1}{2}} \dots$	155.18	155.0	»	155.40
	$e^{\frac{1}{2}} e^{\frac{1}{2}} \dots$	49.24 sur ρ	»	48.40
$pb^{\frac{1}{2}} \dots$	128.17	»	»	128.11
	* $b^{\frac{1}{2}} m \dots$	141.43	»	141.43 moy. 141.49
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}} \dots$	76.34 sur m	»	76.16	76.22
	$g^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}} \dots$	116.41	»	116.20 117.7
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}} \dots$	126.38 en av ^t	»	126.49 moy.	125.46

Le plan des axes optiques est parallèle à la base. La bissectrice *aiguë* est négative et normale à $g^{\frac{1}{2}}$. La double réfraction est énergique. La dispersion des axes est notable avec $\rho < \nu$. Leur écartement apparent est très-grand. On a trouvé, pour sa valeur dans l'huile, à 18 degrés C. :

$2H = 92^{\circ} 38'$ ray. rouges; $92^{\circ} 42'$ ray. jaunes; $93^{\circ} 42'$ ray. bleus.

. *Tartrate neutre*, $C^3H^4O^{10}$, $2TlO + HO$. — On obtient ce sel en neutralisant l'acide tartrique par le carbonate de thallium, jusqu'à ce que la liqueur bouillante soit fortement alcaline. Par refroidissement, ou mieux par une évaporation lente, spontanée, il se dépose de magnifiques cristaux, parfaitement transparents, doués d'un vif éclat et d'une grande réfringence. Ces cristaux ont pour densité 4,658; ils sont inaltérables à l'air à la température ordinaire. A 100 degrés ils deviennent opaques et abandonnent 1 équivalent d'eau, car ils perdent 1,55 pour 100 de leur poids. Ils sont solubles dans cinq fois leur poids d'eau froide (15 degrés), et dans moins du dixième de leur poids à l'ébullition. Enfin, le dosage du thallium dans des échan-

tillons parfaitement cristallisés et transparents, a confirmé la composition représentée par $C^3H^4O^{10}$, $2TIO$, HO .

Ce tartrate neutre n'est donc identique avec aucun tartrate alcalin par l'eau qu'il renferme; dès lors on comprend que sa forme soit incompatible avec celle des tartrates de potasse ou d'ammoniaque.

Cette forme appartient au système clinorhombique. Les cristaux que nous avons observés offrent habituellement les combinaisons de formes $mg^1pa^1e^1$ (fig. 11); $mh^1pa^1e^1$; $mh^1g^1pa^1e^1$; $mh^1g^1pa^1e^1d^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ (fig. 12. Pl. II).

Le plan h^1 , généralement uni d'un côté, est ondulé du côté opposé. La forme $d^{\frac{1}{2}}$, très-rare, paraît n'exister que sur l'arête supérieure gauche de la base; la forme $b^{\frac{1}{2}}$, aussi très-rare, ne s'est présentée qu'à droite, en avant comme en arrière des cristaux; mais, par suite d'accidents de cristallisation, aucun des cristaux qui portaient ces faces n'était assez complet pour qu'il fût permis de s'assurer s'ils offrent réellement une hémiedrie régulière. Il y a un clivage net suivant la base. Les dimensions de la forme primitive et les incidences calculées, comparées aux incidences mesurées directement, sont indiquées dans le tableau suivant :

$$b : h :: 1000 : 819,473 \quad D = 803,8077 \quad d = 594,889.$$

Angle plan de la base..... 106° 59' 26''

Angle plan des faces latérales..... 101.57.41

Obliquité du prisme primitif..... 110.23.0

Angles calculés.

Angles mesurés.

mm	110° 30' en avant	110° 32' moyenne.
mh^1	145.15	145.20 moyenne.
mg^1	124.45	124.45 moyenne.
mm	69.30 sur g^1	69.29 moyenne.
h^1g^1	90.0	89.57

	Angles calculés.	Angles mesurés.
ph^1 antér.	110° 23'	110° 28' moyenne.
pa^1 adjac.	111.56	112.5 moyenne.
ph^1	69.37 sur a^1	69.32 moyenne.
$a^1 h^1$ adjac.	137.40	137.40
pe^1	136.18	136.32 moyenne.
pg^1	90.0	"
$e^1 g^1$	133.42	133.42 moyenne.
$e^1 e^1$	92.36 sur p	92.29
$e^1 e^1$	87.24 sur g^1	87.21 moyenne.
$pd^{\frac{1}{2}}$	132.39	"
pm	106.38 sur $d^{\frac{1}{2}}$	106.37 moyenne.
$d^{\frac{1}{2}} m$ adjac.	153.59	154.20
$pb^{\frac{1}{2}}$ adjac.	107.56	107.54
pm	73.22 sur $b^{\frac{1}{2}}$	73.22 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}} m$ adjac.	145.26	145.25 moyenne.
$h^1 d^{\frac{1}{2}}$	142.12	"
$h^1 e^1$	104.35 sur $d^{\frac{1}{2}}$	"
$b^{\frac{1}{2}} h^1$ adjac.	127.33	128.3
$e^1 h^1$	75.25 sur $b^{\frac{1}{2}}$	75.53
$e^1 b^{\frac{1}{2}}$	127.52	127.40
$g^1 b^{\frac{1}{2}}$	124.28	124.35 moyenne.
$g^1 a^1$	90.0	"
$b^{\frac{1}{2}} a^1$	145.32	145.33
$e^1 m$ antér.	126.55	127.5 moyenne.
ma^1	52.36 sur e^1	52.34
$e^1 a^1$	105.41	105.37 moyenne.
$a^1 m$ adjac.	127.24	127.30
$e^1 m$ postér.	100.46	100.35

La double réfraction est très-énergique. Le plan des axes

optiques est normal au plan de symétrie. La bissectrice *aiguë* est négative, perpendiculaire à la diagonale horizontale de la base, et elle fait, pour les rayons jaunes, des angles d'environ :

- 27° 16' avec une normale à p ;
- 96.52 avec une normale à h' antérieure;
- 40.41 avec une normale à a' postérieure (1).

La dispersion *horizontale* est assez marquée. La dispersion propre des axes optiques est assez notable, avec $\rho < \nu$. Leur écartement apparent est très-grand; on a trouvé dans l'huile, à 20 degrés C. :

$$2H = 86^{\circ} 12' \text{ ray. rouges; } 87^{\circ} 14' \text{ ray. bleus.}$$

Tartrate de thallium et de soude, ou sel de Seignette thallique, $TlO, NaO, C^8 H^8 O^{10} + 8HO$. — Se prépare comme le sel de Seignette ordinaire, en saturant le bitartrate de thallium par du carbonate de soude, jusqu'à ce que la liqueur soit alcaline. Il cristallise avec une rare facilité en cristaux aussi volumineux que transparents. Densité : 2,580. Sa composition est la même que celle du tartrate double de potasse et de soude, comme l'indique la formule ci-dessus. Il s'effleurit rapidement à l'air, et il est soluble dans la moitié environ de son poids d'eau à 20 degrés. Une dissolution sursaturée de sel de Seignette ordinaire cristallise au contact du sel de Seignette thallique, et réciproquement une dissolution sursaturée de ce dernier cristallise brusquement au contact d'un fragment du premier. Ces expériences, qui, d'après M. Gernez, accusent l'isomorphisme, trouvent leur confirmation dans la mesure des angles, comme on va le voir; seulement l'orientation des axes optiques n'est pas celle des axes correspondants dans le sel de Seignette potassique, mais bien celle que l'on rencontre dans les cristaux du sel de Seignette ammoniacal.

Les combinaisons de formes habituellement observées

(1) Voyez le diagramme, *fig. 12 bis*.

sur nos cristaux sont : $m h^1 h^3 g^1 p e^1 b^{\frac{1}{2}} a_3$; $m h^1 h^3 g^1 p e^1 e^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}} a_3$ (*fig. 13, Pl. II*); $m h^1 h^3 h^{\frac{1}{2}} g^1 p e^1 e^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}} a_3$.

L'hémiédrie tétraédrique s'y manifeste par la tronçure que l'hémiocétaédre $b^{\frac{1}{2}}$ opère sur l'arête basique supérieure gauche de la forme primitive, à l'exclusion de son arête droite, et par l'étendue plus grande à gauche qu'à droite des faces supérieures de l'océtaédre a_3 . Un clivage assez net existe parallèlement à la base. Voici le tableau qui montre la comparaison des angles calculés avec les angles mesurés et avec ceux du sel de Seignette ammoniacal :

$$b : h :: 1000 : 328,416 \quad D = 762,292 \quad d = 647,233.$$

	Angles calculés.	Angles observés.	Angles du sel de Seignette ammoniacal.
$mm \dots$	99° 20'	100° 20' à 101° 10'	101° 4'
$mh^3 \dots$	162.40	162.48 à 163.50	162.54
$mh^{\frac{1}{2}} \dots$	160.20	161. 0	"
$mh^1 \dots$	139.40	139.30 à 140.10	140.32
$mh^{\frac{1}{2}} \dots$	119. 0 sur h^1	119.40	"
$mh^3 \dots$	116.40 sur h^1	116.30	118.10
* $mg^1 \dots$	130° 20'	130° 20' net; 129° 50'	129° 28'
$mg^1 \dots$	49.40 sur m	49° 10' à 50'	50.32
$h^1 h^{\frac{1}{2}} \dots$	159.20	158.55	"
$h^{\frac{1}{2}} g^1 \dots$	110.40	110.10 à 25'	"
$h^1 h^2 \dots$	157. 0	156° 5' à 157° 22'	157.38
$h^3 g^1 \dots$	113. 0	112.38 à 113.40	112.22
$h^3 g^1 \dots$	67. 0 sur h^1	66. 7 à 67.22	67.38
$pe^1 \dots$	156.42	156° 35' à 38'	157.13
* $pe^{\frac{1}{2}} \dots$	139.15	139.15 moyen.	139.58
$pg^1 \dots$	90. 0	"	90. 0
$e^1 g^1 \dots$	113.18	112.50	112.47
$e^{\frac{1}{2}} g^1 \dots$	130.45	129.15	130. 2

	Angles calculés.	Angles observés.	Angles du sel de Seignette ammoniacal.
$\left\{ pb^{\frac{1}{2}} \dots \right.$	146° 21'	146° 1' moyen.	146° 32'
$\left\{ pm \dots \right.$	90. 0	"	90. 0
$\left\{ b^{\frac{1}{2}} m \dots \right.$	123. 39	"	123. 28
$\left\{ pa_3 \dots \right.$	132. 13	131. 50	132. 10
$\left\{ ph^3 \dots \right.$	90. 0	"	90. 0
$\left\{ a_3 h^3 \dots \right.$	137. 47	"	137. 50
$\left\{ h^1 a_3 \dots \right.$	132. 59	"	133. 14
$\left\{ h^1 b^{\frac{1}{2}} \dots \right.$	114. 59	"	115. 12
$\left\{ h^1 e^1 \dots \right.$	90. 0	"	90. 0
$\left\{ a_3 b^{\frac{1}{2}} \dots \right.$	162. 0	"	161. 58
$\left\{ b^{\frac{1}{2}} e^1 \dots \right.$	155. 1	"	154. 48

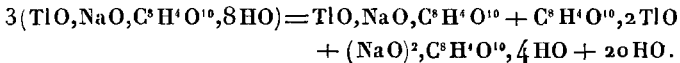
Malgré leur beauté apparente, les cristaux sont légèrement tordus, ce qui ne permet pas de mesurer avec une très-grande exactitude les incidences des faces de la zone verticale. Leur éclat est légèrement adamantin; mais ils s'effleurissent à la simple chaleur des doigts, et, malgré leurs grandes dimensions, il n'a pas été possible de tailler les prismes nécessaires pour déterminer leurs indices principaux de réfraction. Les axes optiques sont compris dans un plan parallèle à h^1 ; leur bissectrice *aiguë* est négative et normale à la base. Leur dispersion, quoique notable, avec $\rho > \nu$, est beaucoup moindre que celle des sels de Seignette potassique ou ammoniacal. On a trouvé, pour leur écartement dans l'air, à 20 degrés C., dans trois plaques différentes :

	Ray. rouges.	Ray. bleus.
1° 2 E =	76° 20'	73° 41'
2° "	75° 49'	71° 28'
3° "	76° 47'	72° 25'

Autre tartrate double, ou nouveau sel de Seignette thallique, $TlO, NaO, C^8H^4O^{10} + C^8H^4O^{10}, 2TlO$. — Redissous

dans l'eau, et abandonné à une évaporation lente, spontanée, le sel de Seignette thallique laisse fréquemment déposer des cristaux éclatants, complètement différents des précédents, par la forme, la densité et la composition. Ce nouveau sel est anhydre, inaltérable à l'air, même à la température de 120 degrés. Il a pour densité 4,145. En dissolution dans l'eau, il exerce sur la lumière polarisée une action sensiblement double de celle du précédent.

Relativement à sa composition, on peut considérer ce tartrate comme du sel de Seignette thallique dans lequel l'eau serait remplacée par 1 équivalent de tartrate neutre anhydre. Il se forme toujours au milieu d'une sorte de gangue cristalline, rayonnée, composée en grande partie de tartrate neutre de soude. L'équation suivante peut rendre compte de sa formation :



Ajoutons qu'en redissolvant ce nouveau tartrate double, une partie du tartrate neutre de thallium se sépare quelquefois sous sa forme cristalline ordinaire.

Le nouveau sel appartient au système rhombique et peut être rapporté à un prisme rhomboïdal droit de $98^{\circ}40'$, très-voisin de celui du premier sel de Seignette thallique; mais ces deux prismes ont des hauteurs entièrement différentes et qu'on ne pourrait identifier qu'en attribuant à leurs modifications des symboles tout à fait inadmissibles. Les combinaisons de formes observées sur nos cristaux sont : $mh^1g^3a^1e^1b^{\frac{1}{2}}$; $mh^1g^3a^1a^{\frac{1}{2}}e^1e^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ (*fig. 14, Pl. II*). L'hémiédrie tétraédrique est nettement accusée par la prédominance des faces de l'octaèdre $b^{\frac{1}{2}}$ placées sur l'arête basique supérieure droite de la forme primitive, celles qui modifient l'arête gauche étant réduites à un très-petit triangle; c'est le contraire de ce qui a lieu dans le premier

sel de Seignette. Les cristaux se clivent nettement suivant h^1 . Les dimensions de la forme primitive et les incidences calculées, comparées aux incidences obtenues directement, sont comprises dans le tableau suivant :

$$b : h :: 1000 : 435,776 \quad D = 758,514 \quad d = 651,657.$$

	Angles calculés.	Angles mesurés.
mm	98° 40' en avant	98° 47' moyenne.
* mh^1	139.20	139.20 moyenne.
mg^3 adjac....	160.52	161. 7 moyenne.
mg^3	79.32 sur h^1	79.40
$h^1 g^3$	120.12	120.10
$h^1 a^{\frac{1}{2}}$	143.13	"
$h^1 a^1$	123.46	123.46 moyenne.
$e^1 e^{\frac{1}{2}}$	160.55	"
* $mb^{\frac{1}{2}}$ adjac....	131.24	131.24 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$	82.48 sur m	82.27 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$	97.12 sur p	97. 6 moyenne.
$h^1 b^{\frac{1}{2}}$	120. 6	120. 7 moyenne.
$h^1 e^1$	90. 0	"
$b^{\frac{1}{2}} e^1$	149.54	149.50 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$	119.48 sur e^1	119.55 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}} a^1$	154.28	154.19
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$	128.56 sur a^1	128.41 moyenne.
$ma^{\frac{1}{2}}$	127.24	127.50 moyenne.
$mb^{\frac{1}{2}}$	95.43 sur $a^{\frac{1}{2}}$	95.16 moyenne.
$me^{\frac{1}{2}}$	60.33 sur $b^{\frac{1}{2}}$	60.30
$e^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$	144.50	144.52 moyenne.
$e^{\frac{1}{2}} m$ adjac....	119.27	119.30
$b^{\frac{1}{2}} m$	84.17 sur $e^{\frac{1}{2}}$	85. 0
Dx.		3

Le plan des axes optiques est normal aux arêtes verticales $\frac{m}{m}$, et par conséquent perpendiculaire aux plans correspondants dans les deux sels de Seignette potassique et ammoniacal. La bissectrice *aiguë* est positive et parallèle à l'arête horizontale $\frac{a'}{h'}$. La dispersion des axes est beaucoup plus forte que dans les autres sels de Seignette, avec $\rho < \nu$. Leur écartement dans l'air a été trouvé à 16 degrés C. :

2E = 71°20' ray. rouges; 75°40' ray. jaunes; 100°56' ray. bleus.

Tartrate de thallium et d'antimoine, ou *émétique thallique*, Sb^2O^3 , TlO , $\text{C}^3\text{H}^3\text{O}^{10}$, 2HO . — Ce sel peut être obtenu en beaux cristaux octaédriques transparents, lorsqu'on a soin de les laisser grandir sous l'influence des variations de température du jour et de la nuit dans une dissolution saturée. Ces cristaux ont pour densité 3,990; ils conservent leur transparence à l'air, et perdent 33 pour 100 de leur poids à 120 degrés. Mais il est à remarquer que le même sel peut être obtenu par refroidissement d'une solution concentrée en cristaux opaques, très-petits, ne renfermant qu'un seul équivalent d'eau; car, à 120 degrés, ils ne perdent pas au delà de 20 pour 100 de leur poids.

L'émétique de thallium est deux à trois fois moins soluble que l'émétique ordinaire de potasse : une partie de ce sel exige en effet sensiblement 40 parties d'eau à la température de 22 degrés et 4,4 à 102 degrés. Les réactions chimiques qu'il présente avec les acides et les alcalis sont d'ailleurs analogues à celles que l'on obtient avec le tartre stibié.

Chauffé fortement dans un tube de verre, il se décompose et se convertit en une masse boursouflée, charbonneuse, renfermant des globules de thallium. Cette masse s'enflamme au contact de l'air pendant qu'elle est encore

chaude, et, projetée sur le sol, lance de grosses étincelles accompagnées d'épaisses fumées blanches d'oxyde d'antimoine.

Quant à son action sur l'économie animale, nous ne l'avons pas étudiée; mais il est assez probable qu'elle est plus énergique encore que celle de l'émétique ordinaire, puisque l'élément potasse, inoffensif, est remplacé par l'élément oxyde de thallium, très-vénéneux.

L'analyse de cet émétique n'est pas facile; d'abord parce que le dosage de l'antimoine lui-même n'est pas sans difficultés; ensuite, parce que son sulfure forme avec le sulfure de thallium un composé que l'on ne parvient pas à dédoubler par des épuisements successifs avec le sulphydrate d'ammoniaque, bien que le sulfure d'antimoine soit soluble dans ce sulphydrate, tandis que le sulfure de thallium y est insoluble. On n'a pu opérer la séparation complète qu'en oxydant tout le composé et faisant passer l'antimoine à l'état d'antimoniate d'oxyde d'antimoine insoluble. Enfin, l'iodure de thallium entraîne toujours, en se précipitant, une quantité notable d'antimoine. Pour purifier cet iodure, il faut le décomposer par l'acide sulfurique, dissoudre le sulfate formé, et, après neutralisation par l'ammoniaque, précipiter de nouveau le thallium à l'état d'iodure. Avec ces précautions, les poids trouvés correspondent à la formule indiquée,



Si nous n'avions pas déterminé avec soin, et à plusieurs reprises, la quantité d'eau, nous aurions pu concevoir des doutes sur l'exactitude de la formule précédente, par sa comparaison avec celle qui représente l'émétique de potasse,



C'est qu'en effet les deux sels sont isomorphes géométriquement, bien qu'ils diffèrent complètement par leurs propriétés optiques. Nos cristaux se composent en général

d'un prisme rhomboïdal assez étroit, surmonté d'un octaèdre dominant à faces unies et miroitantes au-dessous duquel se trouve quelquefois un octaèdre plus aigu, dont les faces sont étroites et finement striées dans le sens horizontal. Ni l'une ni l'autre de ces formes ne présente d'hémiédrie (*fig. 15, Pl. II*). Le prisme primitif est excessivement voisin d'un prisme carré, et l'octaèdre dominant est si rapproché de l'octaèdre régulier, qu'on ne peut distinguer son arête culminante obtuse de son arête culminante aiguë que sur les cristaux les plus nets. Voici le tableau comparatif des incidences calculées et des incidences mesurées directement :

$$b : h :: 1000 : 1420,117 \quad D = 707,466 \quad d = 706,746.$$

	Angles calculés.	Angles mesurés.
mm	90° 3' 30" en avant	90° 2' 30" moyen.
mm	89.56.30 de côté	89.53.30 moyen.
$mb^{\frac{1}{2}}$ adjac. . .	160.36	160. 0
mb' adjac. . .	144.51	144.50 moyenne.
mb'	35. 9 sur b'	35.19 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}}b'$ adjac. . .	164.15	164.16
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$	38.48 au sommet	, .
$b'b'$	70.18 au sommet	70.18
$b'b^{\frac{1}{2}}$	125.27 sur m	125.24
$b'b'$	109.42 sur m	109.44
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$	141.12 sur m	,
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$	96.23 en avant	,
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$	96.16 de côté	,
* $b'b'$	109.24 en avant	109.24 moyenne.
* $b'b'$	109.19 de côté	109.19 moyenne.

A la température ordinaire de 15 à 20 degrés C., les axes optiques sont entièrement réunis, pour toutes les couleurs du spectre; mais si l'on chauffe les cristaux jusque vers

70 degrés C., on voit ces axes se séparer d'une quantité notable (20 à 25 degrés), dans le plan qui passe par les grandes diagonales des bases du prisme primitif (¹). Leur bissectrice *aiguë* est négative et parallèle à l'arête verticale $\frac{m}{m}$. Leur dispersion est inappréciable.

Paratartrate neutre de thallium, $2TlO, C^8H^4O^{10}$. — Préparé en neutralisant directement l'acide paratartrique par le carbonate de thallium jusqu'à ce que la liqueur soit neutre ou plutôt alcaline, le paratartrate de thallium participe un peu de la couleur légèrement jaunâtre du carbonate employé. Mais par des cristallisations répétées, on finit par l'obtenir en beaux cristaux incolores. Sa densité est 4,659, ou à peu près identique à celle du tartrate neutre; sa solubilité, un peu moindre que celle du même tartrate : une partie exige, pour se dissoudre, 7,5 parties d'eau à 15 degrés. Ce sel nous avait constamment présenté le même aspect, la même forme prismatique, lorsqu'un jour nous observâmes qu'une minime quantité de potasse ajoutée à sa dissolution provoquait la formation de deux espèces de cristaux aussi différents par la forme que par la couleur et l'éclat. Les uns, semblables à ceux que nous avons toujours obtenus jusqu'alors, étaient plus blancs; les autres, plus colorés, avaient des faces plus brillantes, des arêtes plus vives, et étaient doués d'un degré remarquable de réfringence. Une étude attentive de cette particularité nous a conduits à reconnaître que le paratartrate neutre pouvait, en effet, cristalliser sous deux formes distinctes.

Paratartrate régulier. — L'un de ces paratartrates, que nous appellerons *régulier*, parce qu'il faut des mesures précises pour reconnaître qu'il n'appartient pas au système rhombique, a en effet pour forme primitive un prisme rhomboïdal oblique, dont la base fait avec les faces latérales un

(¹) Cette orientation est celle que j'ai reconnue dans l'émétique de rubidium, dont les axes optiques sont d'ailleurs très-écartés. Dx.

angle de $90^{\circ}11'$. Par suite de l'extension très-inégale que les faces prennent alternativement les unes aux dépens des autres, les cristaux offrent des aspects variés. Les principales combinaisons de formes que nous avons obtenues sont : $m o^1 a^1$, présentant un octaèdre à base rectangulaire ; $m h^1 p a^1$ (*fig. 16*) ; $m h^3 h^1 p o^1 a^1$ (*fig. 17*) ; $m h^1 p o^1 a^1 d^{\frac{1}{2}}$ $b^{\frac{1}{2}}$; $m h^3 h^1 p o^1 a^1 d^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$ (*fig. 18*) ; $m p o^1 a^1 d^{\frac{1}{2}}$ (*fig. 19, Pl. II*). Les modifications $d^{\frac{1}{2}}$ et $b^{\frac{1}{2}}$ n'existent quelquefois que d'un seul côté de la base primitive (*fig. 18*) ; mais d'autres fois elles se présentent des deux côtés, quoique peut-être avec un développement inégal (*fig. 19*) ; elles paraissent donc offrir une tendance à l'hémiédrie régulière. Il existe un clivage très-facile parallèlement à a^1 . Le tableau ci-dessous donne les incidences calculées et les incidences mesurées directement :

$$b : h :: 1000 : 438,8413 \quad D = 565,9186 \quad d = 824,4712.$$

Angle plan de la base $68^{\circ}55'56''$

Angle plan des faces latérales $90.16.24$

Obliquité du prisme primitif $90.20.0$

	Angles calculés.	Angles mesurés.
mm	$68^{\circ}56'$ en avant	»
mh^3	160.32	$160^{\circ}40'$
$*mh^1$	124.28	{ 124.28 net. 124.48 moyenne.
mm	111.4 de côté	110.32 moyenne.
$h^3 h^1$	143.56	143.57
po^1	152.3	{ 152.3 152.0 moyenne.
ph^1	90.20 sur o^1	90.19 moyenne.
$*o^1 h^1$ adjac.	118.17	118.17 moyenne.
pa^1 adjac.	151.54	{ 151.51 152.6 moyenne.
ph^1	89.40 sur a^1	89.53 moyenne.
$*a^1 h^1$ adjac.	117.46	117.46 moyenne.
$o^1 a^1$	123.57 sur p	123.55 net.

	Angles calculés.	Angles mesurés.
$pd^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots$	136° 51'	"
$pm \dots \dots \dots$	90.11 sur $d^{\frac{1}{2}}$	90° 22' moyenne.
$d^{\frac{1}{2}} m \dots \dots \dots$	133.20	133.14 moyenne.
$pb^{\frac{1}{2}}$ adjac...	136.40	"
$pm \dots \dots \dots$	89.49 sur $b^{\frac{1}{2}}$	89.53 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}} m$ adjac...	133. 9	133.16 moyenne.
$h^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots$	113. 2	} 113. 1 net. 113. 5 moyenne.
$h^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots$	67.25 sur $d^{\frac{1}{2}}$	
$b^{\frac{1}{2}} h^{\frac{1}{2}}$ adjac...	112.35	112.42 moyenne.
$d^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$ adjac..	134.23	134.10 moyenne.
$d^{\frac{1}{2}} o^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots$	145.40	146. 4
$b^{\frac{1}{2}} a^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots$	145.33	145° 44' à 52'
$mo^{\frac{1}{2}}$ adjac....	105.33	"
$ma^{\frac{1}{2}}$ adjac....	105.17	105. 13

Les axes optiques sont situés dans le plan de symétrie. Leur bissectrice *aiguë* est positive, et sa direction, indiquée sur le diagramme (*fig. 19 bis*), fait des angles d'environ :

$$\left. \begin{array}{l} 94^{\circ} 56' \text{ avec une normale à } p \\ 5^{\circ} 16' \text{ avec une normale à } h^{\frac{1}{2}} \text{ antérieure} \\ 123^{\circ} 2' \text{ avec une normale à } a^{\frac{1}{2}} \text{ postérieure} \end{array} \right\} \text{ ray. jaunes.}$$

La dispersion *inclivée* est très-marquée, et elle se manifeste par la forme différente que présentent les anneaux des deux systèmes et par la disposition dissymétrique des couleurs qui bordent leurs hyperboles. La dispersion des axes est faible, avec $\rho > \nu$. L'écartement des axes est très-grand. Mesuré sur des lames normales à chacune des bissectrices *aiguë* et *obtuse*, il a fourni :

Bissect. aiguë.	Bissect. obtuse.
$2H_a = 118^{\circ} 31'$	$2H_o = 123^{\circ} 49' 30''$, ray. rouges ;
$2H_a = 118^{\circ} 16'$	$2H_o = 124^{\circ} 2'$, ray. jaunes.

On en conclut pour l'angle réel et pour l'indice moyen :

$$\begin{aligned} 2V &= 88^{\circ} 30' & \beta &= 1,80 \text{ ray. rouges;} \\ 2V &= 88^{\circ} 22' & \beta &= 1,81 \text{ ray. jaunes.} \end{aligned}$$

Paratartrate irrégulier. — L'autre paratartrate, l'*irrégulier*, appartient aussi au système clinorhombique; mais, par ses incidences comme par ses dimensions, sa forme primitive est entièrement incompatible avec celle du premier. Le plus ordinairement, les cristaux présentent la combinaison $mg^1pb^{\frac{1}{2}}$ (*fig. 20*); nous avons en outre observé, $mg^1po^{\frac{1}{2}}a^1a^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ (*fig. 21*); $mg^1pa^1a^{\frac{2}{3}}a^{\frac{1}{3}}a_3$ (*fig. 22, Pl. II*). Un clivage très-net a lieu parallèlement à la base. Voici les dimensions de la forme primitive et le tableau comparatif des angles calculés avec les angles mesurés:

$$b : h :: 1000 : 834,965 \quad D = 644,609 \quad d = 764,518.$$

Angle plan de la base.....	80° 16' 22"
Angle plan des faces latérales.....	95. 9.36
Obliquité du prisme primitif.....	96.45. 0

	Angles calculés.	Angles mesurés.
mm	80° 40' en avant	80° 40' moyenne.
mg^1	139.40	139.40
mm	99.20 sur g^1	99.30
$po^{\frac{1}{2}}$ adjac....	120. 5	119.13
$pa^{\frac{1}{2}}$	71. 5 sur $o^{\frac{1}{2}}$	71. 8 moyenne.
$pa^{\frac{2}{3}}$	63.36 sur $o^{\frac{1}{3}}$	63. 0 moyenne.
pa^1	51.13 sur $o^{\frac{1}{2}}$	50.38 moyenne.
$o^{\frac{1}{2}}a^{\frac{1}{2}}$ adjac....	131. 0	132. 0
pa^1 adjac....	128.47	128.46
$pa^{\frac{2}{3}}$	116.24 sur a^1	"
$pa^{\frac{1}{2}}$	108.55 sur a^1	108.21

	Angles calculés.	Angles mesurés.
$^* pm$ antér.	94° 22'	94° 22' moyenne.
$^* pb^{\frac{1}{2}}$ adjac.	117.23	117.23 moyenne.
pm	85.38 sur $b^{\frac{1}{2}}$	85.40 moyenne.
$pb^{\frac{1}{2}}$	62.37 sur m	62.50 moyenne.
pa_3	106.25	"
$g^1 b^{\frac{1}{2}}$	132.45	132.40 moyenne.
$g^1 a^1$	90. 0	"
$b^{\frac{1}{2}} a^1$	137.15	137.40
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$	94.30 sur a^1	94.33 moyenne.
$g^1 a_3$	119.18	"
$g^1 a^{\frac{1}{2}}$	90. 0	"
$a_3 a^{\frac{1}{2}}$	150.42	150° 50' à 151°
$a_3 a_3$	121.24 sur $a^{\frac{1}{2}}$	0 "
$mo^{\frac{1}{2}}$ adjac.	126.28	126° 58' moyenne.
ma_3 adjac.	151.51	151.52 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}} a_3$ adjac.	159. 8	159.20

$$a_3 = (b^1 b^{\frac{1}{2}} h^1).$$

Les cristaux ont un éclat adamantin; la double réfraction y est très-énergique; le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie; la bissectrice *aiguë* est positive; sa direction, indiquée sur le diagramme (*fig. 22 bis*), fait des angles d'environ :

Ray. rouges. Ray. jaunes. Ray. bleus.

110° 10' 110° 16' 110° 44' avec une normale à p ;

58° 57' 59° 3' 59° 31' avec une normale à a^1 poster.

La dispersion *inclivée* se manifeste par une différence dans la forme des anneaux des deux systèmes, et dans la vivacité des couleurs disposées suivant le même ordre autour des deux hyperboles. La dispersion propre des axes

est faible, avec $\rho > \nu$; leur écartement est très-grand; on a trouvé pour sa valeur dans l'huile, à 20 degrés C.,

$$2H_a = 106^{\circ}58' \text{ ray. rouges; } 106^{\circ}33' \text{ ray. bleus.}$$

Autour de la bissectrice *obtuse*, l'angle apparent dans l'huile est d'environ 150 degrés pour les rayons rouges (1).

La solubilité du paratartrate irrégulier, sa facilité à cristalliser, ont été trouvées très-sensiblement les mêmes que les propriétés analogues du sel régulier. Toutefois, d'après les nombreux exemples de cristallisation que nous avons eus sous les yeux, nous sommes portés à penser que la dernière forme est moins stable que la première, et probablement un peu plus soluble.

Les deux paratartrates ont d'ailleurs exactement la même composition chimique et la même densité 4,658; ils ne renferment pas d'eau de cristallisation, sont dépourvus tous deux de pouvoir rotatoire, et précipitent par le sulfate de chaux. Ils conservent leur transparence jusqu'à la température de 120 degrés; vers 165 degrés, ils commencent à fondre, et bientôt se décomposent. Enfin tous les deux prennent naissance dans la même dissolution, en quantité plus ou moins grande, de façon qu'ils constituent un véritable cas de *dimorphisme*.

Nous avons pu obtenir l'une des deux formes à volonté, en plaçant un cristal de l'une d'elles dans une solution sursaturée de l'autre, avec les précautions indiquées par M. Gernez dans ses belles recherches sur la cristallisation des dissolutions sursaturées. Ainsi, qu'on fasse bouillir un quart d'heure une dissolution sursaturée de paratartrate irrégulier, puis qu'on y introduise un cristal régulier, en ayant soin d'incliner le col du ballon qui la ren-

(1) Comme on le verra à la suite de ce Mémoire, le paratartrate de potasse cristallise aussi en prisme rhomboïdal oblique; mais ses caractères géométriques et optiques sont entièrement différents de ceux des deux paratartrates de thallium.

ferme, de manière à éviter la chute dans cette dissolution des poussières du laboratoire, et l'on verra ce cristal grossir peu à peu, puis d'autres cristaux de même forme prendre naissance et s'accroître tout autour. Mêmes résultats avec une solution sursaturée de paratartrate régulier, dans laquelle on aura semé un cristal irrégulier. Chose remarquable, dans une liqueur qui paraît limpide et incolore, les cristaux irréguliers sont toujours plus colorés que les cristaux réguliers, de façon qu'à simple vue, par cette seule différence de coloration et même sans se préoccuper de la forme, qui, elle aussi, est pourtant bien caractéristique, il est facile de reconnaître et de séparer les deux variétés.

Oxalates de thallium.

L'étude de ces sels est remarquable par les nouveaux faits qu'elle présente à l'appui des rapports intimes qui existent entre le thallium et les métaux alcalins, tout en fournissant des caractères qui rappellent les analogies du bizarre métal avec les métaux lourds.

L'acide oxalique, en effet, forme avec le protoxyde de thallium, non pas seulement deux ⁽¹⁾, mais trois sels parfaitement distincts à 1, 2 et 4 équivalents d'acide, analogues aux sels correspondants de potasse. Mais, à l'inverse des oxalates alcalins, dont la solubilité diminue à mesure que la proportion d'acide augmente, les sels de thallium deviennent de plus en plus solubles, ainsi que le font en général les oxalates peu solubles.

Oxalate neutre, $\text{TlO}, \text{C}^2\text{O}^3$. — Ce sel, tout à fait neutre au papier de tournesol, lorsqu'il est pur, est peu soluble dans l'eau. Une partie exige, pour se dissoudre, 68 parties d'eau à 15 degrés et 11 parties d'eau bouillante. Sa densité est très-grande : 6,310. Lorsqu'on le chauffe de ma-

(¹) L'oxalate neutre et le bioxalate ont été étudiés d'abord par M. Kuhlmann fils.

nière à élever graduellement et uniformément sa température, on peut le décomposer si bien, qu'il ne reste pour ainsi dire que du thallium pur avec des traces d'oxyde. Sa composition est celle de l'oxalate neutre de plomb.

Les cristaux, très-petits et aplatis suivant la base du prisme primitif, appartiennent au système clinorhombique; mais ils n'ont aucun rapport avec ceux des oxalates neutres de potasse ou d'ammoniaque connus jusqu'ici. Ils affectent tantôt la forme d'un parallépipède oblique *mp*, simulant un rhomboèdre aigu, tantôt celle du parallépipède tronqué sur son arête verticale aiguë et sur ses angles solides aigus, *mh'pa'* (*fig. 23, Pl. III*). Ils se clivent très-facilement suivant la base.

Les dimensions de la forme primitive et les incidences calculées comparées aux incidences observées sont contenues dans le tableau suivant :

<i>b</i> : <i>h</i> :: 1000 : 1478,638	<i>D</i> = 659,965	<i>d</i> = 751,296.
Angle plan de la base.....	82° 35' 40"	
Angle plan des faces latérales.....	96.54.41	
Obliquité du prisme primitif.....	99.13. 0	
	Angles calculés.	Angles mesurés.
{ <i>mm</i>	83° 20' en avant	83° 50' moyenne.
{* <i>mh'</i>	131.40	131.40
{* <i>ph'</i>	99.13	99.13 moyenne.
{ <i>pa'</i>	70.35 sur <i>h'</i>	70.41 moyenne
{* <i>pa'</i> adjac....	109.25	109.25 moyenne.
{ <i>h'a'</i> adjac....	151.22	"
{ <i>pm</i> antér....	96. 7	96. 0
{ <i>pm</i> postér....	83.53	83.56 moyenne.
{ <i>a'm</i> adjac....	125.42	125.45 moyenne.

Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie; la double réfraction est très-énergique; les axes paraissent très-écartés, et à travers des lames très-minces de clivage, on n'aperçoit, dans l'air comme dans l'huile,

qu'un seul système d'anneaux. L'une des bissectrices s'incline fortement vers a^1 , en faisant, avec la diagonale inclinée de la base, un angle aigu qui n'a pu être déterminé à cause de la fragilité des cristaux.

Bioxalates. — Il existe deux bioxalates différents par la quantité d'eau qu'ils renferment et par la forme qu'ils affectent.

Bioxalate hydraté, $\text{TlO}, \text{HO}, (\text{C}^2\text{O}^3)^2 + \text{HO}$. — Les cristaux de ce sel, tout à fait transparents, ont pour densité 3,971; ils perdent 1 équivalent d'eau à 100 degrés; ils commencent même à abandonner de l'eau lentement à la température de 30 à 40 degrés, en devenant peu à peu opaques. Quant au second équivalent, ils ne le perdent que vers 195 degrés, en se décomposant partiellement et se transformant en oxalate neutre, si la température est convenablement modérée. Ces cristaux sont solubles dans 19 fois leur poids d'eau à 15 degrés, soit 3,5 fois plus solubles que l'oxalate neutre, et dans moins de leur poids d'eau bouillante.

Ils appartiennent au système clinorhombique; mais la forme primitive est sans analogie avec celle du bioxalate de potasse connu. Ils se présentent sous des aspects assez variés, par suite du développement très-inégal des mêmes faces sur les divers échantillons, et ils offrent un assez grand nombre de combinaisons, dont les principales sont: mg^3pe^1x (fig. 24); $mh^1g^3pe^1x$ (fig. 25); $mh^1g^3po^6e^3e^1xyz$ (fig. 26, Pl. III). Les faces e^1 et x prennent souvent une telle étendue, que la base se trouve réduite à un filet très-mince. Cette base est généralement éclatante. Les faces m et g^3 portent de légères stries verticales qui leur donnent un éclat soyeux; les faces e^1, x, y sont striées parallèlement à leur intersection mutuelle et parfois assez ternes. Les cristaux se clivent facilement suivant h^1 . Le tableau suivant renferme les dimensions de la forme primitive et les incidences calculées comparées aux incidences observées directement.

$$b : h :: 1000 : 1077,014 \quad D = 869,162 \quad d = 494,537.$$

Angle plan de la base..... $120^{\circ} 43' 22''$

Angle plan des faces latérales..... $91.53.41$

Obliquité du prisme primitif..... $93.50.0$

	Angles calculés.	Angles mesurés.
* mm	$120^{\circ} 50'$ en avant	$120^{\circ} 50'$ moyenne.
mh^1	150.25	149.50 environ.
mg^3 adjac...	160.57	$160^{\circ} 22'$ à $40'$
$g^3 g^3$	82.44 sur h^1	$82^{\circ} 5'$ à $83^{\circ} 20'$
po^6	160.32	$160^{\circ} 55'$
* ph^1	93.50 sur o^6	93.50
$o^6 h^1$	113.18	113.0
pe^3	157.36	$157^{\circ} 30'$ à $55'$
* pe^1	128.58	$128^{\circ} 58'$ moyenne.
$e^3 e^1$ adjac...	151.22	151.20
$e^3 e^1$	106.34 sur p	106.25
$e^1 e^1$	77.56 sur p	77.54 moyenne.
pm antér....	93.20	$93^{\circ} 37'$ à $40'$
pm postér...	86.40	$86^{\circ} 34'$
pg^3 antér....	92.32	92.52
pz	150.39	150.40
pg^3 postér...	87.28	87.20
px	127.8	127.12
py	123.35	123.40
$e^3 h^1$ antér...	93.33	94.0
zh^1	74.40 sur e^3	74.55
$e^3 z$	161.7	161.14
$e^3 h^1$ postér...	86.27	85.56
zh^1 adjac...	105.20	105.7
$e^1 h^1$ antér...	92.25	92.32 moyenne.
xh^1	79.27 sur e^1	79.23 moyenne.
yh^1	67.28 sur e^1	67.34
$e^1 x$	167.2	166.51 moyenne.
$e^1 y$	155.3	155.3 moyenne.
xy	168.1	168.6 moyenne.
$e^1 m$ antér...	114.52	113.20 environ.

$$x = (b^1 d^{\frac{1}{2}} g^{\frac{1}{6}}); \quad z = (b^1 d^{\frac{1}{3}} g^{\frac{1}{6}}); \quad y = (b^1 d^{\frac{1}{4}} g^{\frac{1}{3}}).$$

La double réfraction est très-énergique; le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie; la bissectrice *aiguë* est positive; sa direction, indiquée sur le diagramme (*fig. 26 bis, Pl. III*) fait des angles d'environ :

Avec une normale à p ;	Avec une normale à h^1 antér.
75° 46'	10° 24' ray. rouges;
76° 12'	9° 58' ray. bleus.

La dispersion *inclinée* est donc assez faible, puisqu'il n'y a qu'un écart d'environ 0° 26' entre la bissectrice des axes rouges et la bissectrice des axes bleus. Au microscope polarisant, elle se manifeste seulement par une différence dans la forme des anneaux des deux systèmes.

La dispersion *propre* des axes est au contraire forte, avec $\rho < \nu$; leur écartement apparent dans l'air a été trouvé à 14 degrés C. :

$$2E = 106^{\circ} 5' \text{ ray. rouges; } 109^{\circ} 45' \text{ ray. bleus.}$$

Bioxalate anhydre, $TlO, HO (C^2O^3)^2$. — Le bioxalate hydraté se forme constamment lorsqu'on nourrit les cristaux au sein de dissolutions saturées par des variations faibles de température. Mais si l'on fait refondre ce sel, on obtient, par simple refroidissement de la dissolution, des cristaux qui n'ont ni la même composition, ni la même forme que les précédents. Ils sont généralement blancs, peu transparents, et ne contiennent qu'un seul équivalent d'eau, comme le montre la formule.

Leur forme primitive est un prisme rhomboïdal oblique, incompatible avec la forme du bioxalate correspondant de potasse décrit par M. Marignac (¹). Ils se présentent soit en lames hexagonales simples, mg^1p , soit en prismes très-aplatis suivant leur base, et offrant la combinaison, mg^1

(¹) *Recherches sur la forme cristalline de quelques composés chimiques*; Genève, 1855.

$pd^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ (fig. 27, *Pl. III*). Il existe un clivage facile, parallèlement à la base. Les dimensions de la forme primitive et les diverses incidences sont :

$$b : h :: 1000 : 1164,33 \quad D = 711,781 \quad d = 702,402.$$

Angle plan de la base..... $90^{\circ} 45' 36''$

Angle plan des faces latérales..... $92.58.22$

Obliquité du prisme primitif..... $94.14.0$

	Angles calculés.	Angles mesurés.
mm	$90^{\circ} 55'$ en avant	$90^{\circ} 30'$ moyenne.
$mg^{\frac{1}{2}}$ adjac...	$134.32.30''$	134.25 moyenne.
* $g^{\frac{1}{2}}m$	$45.27.30''$ sur m	$45^{\circ} 27' 30''$ moy.
$pd^{\frac{1}{2}}$	115.48	115.50
* pm	93.1 sur $d^{\frac{1}{2}}$	93.1 moyenne.
$d^{\frac{1}{2}}m$	157.13	157.5
$pb^{\frac{1}{2}}$	69.18 sur m	69.14
* $pb^{\frac{1}{2}}$ adjac....	110.42	110.42 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}}m$ adjac...	156.17	156.15
pm	86.59 sur $b^{\frac{1}{2}}$	86.50 moyenne.
$pd^{\frac{1}{2}}$	64.12 sur m	64.5
$g^{\frac{1}{2}}d^{\frac{1}{2}}$	129.14	129.17
$d^{\frac{1}{2}}d^{\frac{1}{2}}$ adjac...	101.32	"
$g^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$	131.5	131.13 moyenne.
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ adjac...	97.50	"

Les cristaux ne sont transparents que par places, et la base offre un éclat nacré. La double réfraction est très-énergique; le plan des axes optiques est normal au plan de symétrie et presque perpendiculaire à la base. La bissectrice *aiguë* est positive et perpendiculaire à la diagonale horizontale de la base; elle s'incline légèrement vers l'angle

postérieur de cette face, et elle fait, avec la normale à sa diagonale inclinée, un angle de 3 à 4 degrés. La dispersion *horizontale* est notable; la dispersion propre des axes est au contraire faible, avec $\rho > \nu$. L'écartement apparent dans l'air a été trouvé approximativement, à travers des lames de clivage, et à 18 degrés C. :

$$2E = 74^{\circ} 5' \text{ ray. rouges; } 73^{\circ} 35' \text{ ray. bleus.}$$

Quadroxalate, $\text{TlO}, (\text{C}^2\text{O}^3)^4 + 7\text{HO}$. — On obtient ce sel en faisant dissoudre ensemble du carbonate de thallium ou l'un des oxalates précédemment décrits avec 4, 3, ou 2 proportions d'acide oxalique. Les cristaux obtenus sont d'autant plus gros, plus nettement formés, plus transparents, qu'ils ont été plus longtemps soumis à la méthode d'accroissement dont nous avons parlé. Ils sont notablement plus solubles que les cristaux de bioxalate. En effet ils n'exigent, pour se dissoudre, que 1,3 fois leur poids d'eau à 23 degrés. Leur densité est représentée par le nombre 2,921.

Il n'est pas facile, ou plutôt il n'est pas possible, de déterminer exactement la quantité d'eau de cristallisation qu'ils contiennent par une simple dessiccation; car à 120 degrés et même à 100 degrés, à la longue, l'acide oxalique est entraîné partiellement par la vapeur aqueuse. Dans le vide, d'ailleurs, et en présence de chaux vive mélangée de potasse caustique, 10 grammes de ce quadroxalate n'ont rien perdu pendant 24 heures à la température de 18 degrés. C'est donc en dosant le thallium et l'acide oxalique, et en déterminant l'eau et le carbone du sel que nous avons pu arriver à la formule donnée plus haut. Nous devons faire observer que, pour obtenir des résultats toujours concordants, il est nécessaire d'opérer sur des cristaux parfaitement définis de quadroxalate, et non sur un mélange de ce sel et de bioxalate qui se produit fréquemment quand on redissout du quadroxalate pur.

On remarquera que ce sel a une composition identique

à celle du quadroxalate de potasse ; il est aussi géométriquement isomorphe avec lui, et appartient au système du prisme doublement oblique. L'aspect des cristaux, comme celui du quadroxalate de potasse, varie beaucoup avec les échantillons, mais surtout avec les circonstances qui ont présidé à leur formation. Les principales combinaisons de formes que nous avons observées sont : $mtg^1pa^1b^1x$ (fig. 28) ; $mt h^1 g^2 g^1 p a^1 b^1 c^1 x$ (fig. 29) ; $mt g^1 p a^1 d^1 b^1 c^1 y x$ (fig. 30, *Pl. III*). Les cristaux qui se rapprochent du type représenté fig. 30 sont quelquefois fortement aplatis parallèlement aux faces x , qui, par leur prédominance, font alors disparaître les faces m et réduisent à des bandes étroites les faces b^1, p, t . Il existe des clivages nets suivant les faces m, p , et b^1 . Dans le sel correspondant de potasse, les clivages parallèles à m et à b^1 sont un peu plus nets que celui qui a lieu parallèlement à p .

Le tableau suivant comprend les dimensions de la forme primitive et les incidences calculées, comparées aux incidences mesurées directement et à celles du quadroxalate de potasse ⁽¹⁾ :

(¹) Dans le supplément au *Handbuch der krystallographischen Chemie* de M. Rammelsberg (1857), voici les lettres par lesquelles sont désignées les formes du quadroxalate de potasse correspondantes à celles qui ont été reconnues dans le quadroxalate de thallium :

quadroxalate de potasse...	$c; q^1; q; q_2; h; a; o''' ; r^1; p; o^1/2; o'''/4.$
» de thallium...	$m; h^1; g^1; g^2; t; p; a^1; c^1; b^1; x; x.$

Outre ces formes communes aux deux sels, M. Rammelsberg cite encore dans le quadroxalate de potasse : $q'_2 = h^2; o' = o^1; o'' = i^1; p' = f^1; {}^1p' = f^{\frac{1}{2}}$; de notre côté, nous avons trouvé dans ce sel la face nouvelle $b^{\frac{1}{2}}$.

$$b : c : h :: 1000 : 1463,514 : 862,556 \quad D = 920,885;$$

$$d = 850,362.$$

Angle plan de la base...	94° 53' 40"	} autour de l'angle solide antér.
Angle plan de la face <i>m</i> .	100.20.16	
Angle plan de la face <i>t</i> ..	96.59.18	
Angle plan de la diagonale inclinée avec le côté <i>b</i> .	59. 1.47	
Angle plan de la diagonale inclinée avec le côté <i>c</i> .	35.51.53	

	Angles calculés.	Angles observés.	Quadroxalate de potasse (RAMMELSBERG).
* <i>mt</i>	96° 18' sur <i>h</i> ¹	96° 18' moy.	95° 40'
<i>mh</i> ¹	147.30	148.45	148. 4
<i>h</i> ¹ <i>t</i>	128.48	127. 4	127.37
<i>mg</i> ²	58.14 sur <i>t</i>	58. 2 moy.	56.50
<i>mg</i> ¹	36.33 sur <i>t</i>	35.18	35.25
<i>tg</i> ²	141.56	142. 0 moy.	141.10
<i>g</i> ² <i>g</i> ¹	158.19	158.16 moy.	158.35
<i>tg</i> ¹	120.15 sur <i>g</i> ²	120. 3 moy.	119.45
<i>h</i> ¹ <i>g</i> ¹	90.44 sur <i>t</i>	91.40	88.47
<i>h</i> ¹ <i>g</i> ¹	69. 3 sur <i>t</i>	68.44	67.22
* <i>mg</i> ¹ adjac.	143.27	143.27 moy.	144.35
<i>mg</i> ²	121.46 sur <i>g</i> ¹	121.51 moy.	123.10
<i>h</i> ¹ <i>g</i> ¹	110.57 sur <i>m</i>	111. 5	112.38
<i>tg</i> ¹	59.45 sur <i>m</i>	59.41 moy.	60.15
<i>mt</i>	83.42 sur <i>g</i> ¹	84.13 moy.	84.20
<i>tg</i> ²	38. 4 sur <i>g</i> ¹	38. 0 moy.	38.50
<i>ph</i> ¹ antér.	102.19	"	105.28
<i>pa</i> ¹ adjac.	125.54	126. 7 moy.	123.14
<i>a</i> ¹ <i>h</i> ¹ adjac.	131.47	"	131.18
<i>pg</i> ¹ droit	89.38	89.10	87.23
<i>pg</i> ¹ gauche	90.22	90.33 moy.	92.37
<i>pg</i> ² antér.	94.27	"	93.13
<i>pd</i> ¹	143. 0	142.30	"
* <i>pm</i> antér.	98. 2	98. 2 moy.	101.10
<i>d</i> ¹ <i>m</i>	135. 2	134.50	"
<i>pc</i> ¹	43.45 sur <i>m</i>	42.25	46.23

	Angles calculés.	Angles observés.	Quadroxalate de potasse (HAMMELSBURG).
<i>mc</i> ¹	125° 43'	125° 13'	125° 13'
<i>pc</i> ¹ adjac...	136.15	"	133.37
<i>pm</i>	81.58 sur <i>c</i> ¹	82. 4 moy.	78.50
* <i>pt</i> antér. ...	101. 4	101. 4 moy.	102.14
<i>pb</i> ¹	33. 0 sur <i>t</i>	33° à 33° 20'	33.28
<i>tb</i> ¹ adjac...	111.56	111° 43' à 112°	111.14
* <i>pb</i> ¹ adjac...	147. 0	147° 0' moy.	146.32
<i>pt</i>	78.56 sur <i>b</i> ¹	78.41 moy.	77.46
<i>tb</i> ¹	68. 4 sur <i>p</i>	68. 8 moy.	68.46
<i>py</i> adjac...	113.49	114.10	111.15
<i>px</i> adjac...	109.33	109.33 moy.	105.55
<i>b</i> ¹ <i>g</i> ¹ adjac..	106.36	107. 5	108.52
<i>b</i> ¹ <i>c</i> ¹	50.22 sur <i>g</i> ¹	50. 0	53.10
<i>g</i> ¹ <i>c</i> ¹ adjac..	123.46	122.54 envir.	124.17
<i>g</i> ¹ <i>x</i>	123.20	122.36 envir.	124.44
<i>g</i> ¹ <i>y</i>	93. 3 sur <i>x</i>	92.20 envir.	93. 0
<i>xy</i>	149.43	149.15	148.16
<i>b</i> ¹ <i>m</i> antér.	94. 5	94.27 moy.	97.24
<i>b</i> ¹ <i>x</i>	61. 8 sur <i>m</i>	60. 0 envir.	65. 0
<i>mx</i> adjac...	147. 3	146.52 moy.	147.36
<i>ma</i> ¹	126.21 sur <i>x</i>	126.25	125.50
<i>xa</i> ¹ adjac..	159.18	159.30	158.14
<i>mb</i> ¹	85.55 sur <i>a</i> ¹	85.58 moy.	82.36
<i>ma</i> ¹	53.39 sur <i>b</i> ¹	53.17	54.10
<i>mx</i>	32.57 sur <i>b</i> ¹	33. 0 moy.	32.24
<i>b</i> ¹ <i>a</i> ¹ adjac..	139.34	139.45	136.46
<i>b</i> ¹ <i>x</i>	118.52 sur <i>a</i> ¹	118.40	115. 0
<i>b</i> ¹ <i>a</i> ¹	40.26 sur <i>x</i>	41. 0	43.14
<i>ty</i>	131.31	131.30	131.33
<i>ta</i> ¹	111.54	111° 45' à 112°	111.22
<i>ya</i> ¹	160.23	160.20	159.49
<i>tc</i> ¹	85.22 sur <i>a</i> ¹	85.26	84. 4
<i>yc</i> ¹	133.51 sur <i>a</i> ¹	133.50	132.31
<i>a</i> ¹ <i>c</i> ¹ adjac..	153.28	153.46	152.42
<i>tx</i> adjac...	107.28	107.40	106.38

$$y = (b^1 c^{\frac{1}{2}} h^1), \quad x = (c^1 b^{\frac{1}{2}} h^1).$$

La double réfraction est très-énergique, comme dans le quadroxalate de potasse. Le plan des axes optiques s'éloigne peu d'un plan normal à la base; sa trace sur cette face fait un angle de 15° à 20° avec l'arête $\frac{p}{g'}$ située à gauche, et un angle de $129^{\circ} 8'$ à $124^{\circ} 8'$ avec l'arête antérieure $\frac{p}{m}$.

A travers des lames très-minces, clivées parallèlement à p , on ne voit dans l'air qu'un seul système d'anneaux très-serrés; mais, dans l'huile, les deux systèmes deviennent visibles, et ils sont situés du même côté de la normale au clivage. La dispersion propre des axes est notable, avec $\rho < \nu$. La dispersion particulière aux cristaux du système triclinique est aussi très-sensible. La bissectrice *aiguë* est négative et fortement oblique à la base; la fragilité des cristaux ne permettant pas de se procurer des plaques qui lui soient normales, on n'obtient avec les lames de clivage, pour l'écartement apparent des axes dans l'huile, que la valeur approximative :

$$2H = 47^{\circ} 48' \text{ ray. rouges; } 49^{\circ} 59' \text{ ray. bleus.}$$

Dans le quadroxalate de potasse, la bissectrice paraît encore plus oblique à la base, et à travers cette face on n'aperçoit qu'un seul système d'anneaux très-excentré.

Picrate de thallium, $TlO, C^{12}H^2 (AzO^3)^3 O$. — Le sel résultant de la neutralisation directe de l'acide picrique par le carbonate de thallium se présente sous la forme d'aiguilles longues, fines et soyeuses, de couleur jaune foncée, quand elles se sont produites par simple refroidissement de liqueurs saturées. C'est ce sel qui a été préparé et analysé pour la première fois par M. Fréd. Kuhlmann fils.

Mais lorsque les liqueurs où se sont formées les aiguilles jaunes sont soumises pendant quelques semaines à des variations successives de température de 15 à 50 degrés,

ces aiguilles se transforment graduellement en beaux cristaux transparents de couleur rouge-vermillon, dont la forme cristalline est aisément déterminable (1).

Les deux sels, en apparence très-dissemblables par la forme et la couleur, sont pourtant identiques sous le rapport de la composition chimique, et par conséquent ne diffèrent en réalité que par un arrangement physique moléculaire. En effet, d'abord, l'un et l'autre peuvent être chauffés jusqu'à 150 degrés sans perdre sensiblement de leur poids (2) : le sel jaune n'éprouve aucune modification dans sa couleur à cette température, tandis que le sel rouge passe au jaune orangé et finalement à la couleur jaune foncé du premier ; ensuite, la poussière du sel rouge est jaune orangé ; enfin, ce sel reprend cette même couleur jaune lorsqu'on le chauffe dans l'eau à une température inférieure à 100 degrés.

Le picrate de thallium est peu soluble à froid, moins encore que le picrate de potasse, car 1 partie exige 280 parties d'eau pour se dissoudre à 15 degrés, tandis que dans les mêmes circonstances nous avons trouvé que 1 partie du sel de potasse se dissolvait dans 245 parties d'eau ; mais il est beaucoup plus soluble à chaud, se rapprochant encore, sous ce rapport, du picrate de potasse. Il est sensiblement soluble dans l'alcool absolu, mais insoluble dans l'essence de térébenthine. Sa densité, prise à l'aide de cette essence, est égale à 3,039.

Le picrate de thallium peut être chauffé jusqu'à 270 degrés sans se décomposer. Si l'on élève la température avec précaution dans un bain-marie d'acide sulfurique, on peut le fondre ; mais dès que l'on dépasse 300 degrés, il détone avec violence. En chauffant des quantités

(1) Le même procédé, appliqué au picrate de potasse, n'a pu nous donner d'aussi beaux cristaux que le picrate de thallium.

(2) Le sel rouge perd en réalité 0,002 à 0,003 de son poids ; perte que l'on peut bien attribuer à l'eau interposée.

égales (0^{sr},05) de picrate de potasse et de picrate de thallium, variétés jaune et rouge, dans des tubes ouverts soumis à une même et graduelle élévation de température, nous avons reconnu d'abord que les picrates thalliques détonaient bien plus facilement, bien plus tôt que le sel correspondant de potasse; de plus, que des deux sels de thallium, le picrate rouge détonait quelques degrés après l'autre, mais encore au-dessous du point d'ébullition de l'acide sulfurique (325 degrés). J'ajoute enfin que le même corps peut détoner aussi sous le choc violent d'un marteau.

Les cristaux rouges appartiennent au système clinorhombique. Ils ont l'apparence de tables rectangulaires biselées sur toutes leurs arêtes, et plus ou moins allongées dans la direction de la diagonale horizontale de la base du prisme primitif. Nous n'avons observé que la combinaison de formes mh^1pa^1 (fig. 38, Pl. III). Les faces m sont toujours étroites; les faces p , a^1 , h^1 ont quelquefois la même étendue; d'autres fois, a^1 est réduite à une bande étroite, et h^1 est prédominante.

Voici les dimensions de la forme primitive et les incidences calculées comparées aux incidences observées :

$$b : h :: 1000 : 780,436 \quad D = 332,411 \quad d = 943,134.$$

Angle plan de la base..... 38° 49' 49"

Angle plan des faces latérales..... 129.57.25

Obliquité du prisme primitif..... 132.55. 0

	Angles calculés.	Angles mesurés.
mm	51° 24' en avant	"
mh^1	115.42	115° 42' moyenne.
h^1m	64.18 sur m	64.10
mm	128.36 de côté	"
ph^1 antér. ...	132.55	132.55 moyenne.
pa^1 adjac. ...	125.46	125.36
a^1h^1 adjac. ...	101.19	101.20
a^1h^1	78.41 sur p	78.41 moyenne.
pm antér. ...	107° 10' 30"	107. 7
a^1m adjac. ...	94.53	94.50

L'éclat des cristaux est vitreux; leur couleur rouge-orangé ne permet pas de déterminer complètement leurs propriétés optiques. On peut seulement constater que le plan des axes est parallèle au plan de symétrie, et en employant comme prisme réfringent l'angle aigu ph^1 , dont l'arête est normale au plan des axes, on obtient pour la valeur de l'indice moyen, $\beta = 1,827$ (raie jaune de la soude).

NOTE SUR LA FORME CRISTALLINE ET SUR LES PROPRIÉTÉS
OPTIQUES DU PARATARTRATE DE POTASSE;

PAR M. DES CLOIZEAUX.

A l'occasion du travail qui précède, voulant comparer les formes assez complexes des paratartrates de thallium avec celles du paratartrate de potasse, j'ai dû reprendre l'étude de ce dernier sel, qui avait été faite d'une manière assez incomplète par de la Provostaye. On avait admis jusqu'ici, sur l'autorité de ce savant, que le paratartrate ou racémate de potasse appartenait au système rhombique; mais tous les cristaux que j'ai eus à ma disposition, et qui provenaient, les uns du laboratoire de M. Pasteur, les autres de nouvelles préparations faites par MM. Lamy et Gernez, dérivent en réalité d'un prisme rhomboïdal oblique de $96^{\circ}56'$. La base de ce prisme est toujours très-développée, et sa diagonale inclinée fait avec l'arête verticale antérieure un angle de $92^{\circ}28'$. Les principales combinaisons de formes observées sur des cristaux provenant de diverses cristallisations sont : $m h^1 g^1 p b^1 x$; $m h^1 g^1 p e^2 b^1 x$; $m h^1 g^1 p o^1 e^2 b^1$ (*fig. 39, Pl. III*); $m h^1 g^1 p o^1 e^2 b^1 x$; $m h^1 g^1 p o^1 e^2 d^1 b^1$ (*fig. 40*); $m h^1 g^1 p e^2 e^1 x$ (*fig. 41*); $m h^1 h^3 g^1 p o^1 e^2 e^1 b^1 x$ (*fig. 42*). Les anciens cristaux de M. Pasteur sont généralement aplatis suivant g^1 , comme le représente la *fig. 39*; ceux récemment obtenus par MM. Lamy et Gernez le sont plutôt parallèlement à la base. Sur quelques-uns de ces derniers, la face d^1 paraît n'exister que sur l'arête basique supérieure gauche de la forme primitive. Les dimensions de cette forme et les incidences calculées, comparées aux incidences mesurées directement, sont données dans le tableau suivant :

Dx.

5

$$b : h :: 1000 : 1125,621 \quad D = 748,265 \quad d = 663,400.$$

Angle plan de la base.....	96° 52' 50"
Angle plan des faces latérales.....	91.38.10
Obliquité du prisme primitif.....	92.28. 0

	Angles calculés.	Angles mesurés.
<i>mm</i>	96° 56' en avant	96° 57' moyenne.
<i>mh</i> ³	162.21	161. 8
<i>mh</i> ¹	138.28	138.30 moyenne.
* <i>mg</i> ¹	131.32	131.32 moyenne.
<i>h</i> ¹ <i>h</i> ³	156. 7	156.35 moyenne.
<i>h</i> ³ <i>g</i> ¹	113.53	113. 0
<i>h</i> ¹ <i>g</i> ¹	90. 0	90. 5
* <i>po</i> ¹	122.20	122.20 net.
* <i>ph</i> ¹	92.28 sur <i>o</i> ¹	92.28 moyenne.
<i>o</i> ¹ <i>h</i> ¹	150. 8	150.22 moyenne.
<i>pe</i> ²	143. 5	142.50 moyenne.
<i>pe</i> ¹	123.38	123.30 moyenne.
<i>pg</i> ¹	90. 0	"
<i>e</i> ² <i>e</i> ²	106.10 sur <i>p</i>	"
<i>e</i> ¹ <i>e</i> ¹	67.16 sur <i>p</i>	"
<i>e</i> ² <i>g</i> ¹	126.55	127. 2 moyenne.
<i>e</i> ¹ <i>g</i> ¹	146.22	146.49 moyenne.
<i>pd</i> ¹	132.28	131.55
<i>pm</i>	91.51 sur <i>d</i> ¹	91.49 moyenne.
<i>d</i> ¹ <i>m</i>	139.23	140.20
<i>pb</i> ¹ adjac....	130.23	130.18 moyenne.
<i>pm</i>	88. 9 sur <i>b</i> ¹	88. 9 moyenne.
<i>b</i> ¹ <i>m</i> adjac....	137.46	137.38 moyenne.
<i>px</i>	119.11	119.25 moyenne.
<i>e</i> ² <i>h</i> ¹ antér....	91.58	"
<i>e</i> ² <i>b</i> ¹ adjac....	145.15	145.17 moyenne.
<i>e</i> ² <i>h</i> ¹	88. 2 sur <i>b</i> ¹	87° 36' à 45'
<i>b</i> ¹ <i>h</i> ¹ adjac....	122.47	122.47 moyenne.
<i>e</i> ¹ <i>h</i> ¹ antér....	91.22	"
<i>e</i> ¹ <i>x</i>	154.35	154.33
<i>e</i> ¹ <i>h</i> ¹	88.38 sur <i>x</i>	88.40
<i>xh</i> ¹ adjac....	114. 3	114. 0

	Angles calculés.	Angles calculés.	
$g^1 d^1$	119° 18'	118° 50'	
{	$g^1 x$	139° 30' 30"	139.24 moyenne.
	$g^1 b^1$	120.21	120.12 moyenne.
{	$x b^1$ adjac....	160° 50' 30"	160.57 moyenne.
	xx	80.59 sur b^1	"
{	$b^1 b^1$ adjac....	119.18	119° 10' à 28'
	mx adjac....	144.2	143° 58'
{	me^2	111.52 sur x	111.55
	xe^2	147.50	147.45
$o^1 m$ adjac....	130.29	130.20	
$e^2 m$ antér...	115.6	"	
$e^1 m$ antér...	124.44	124.50	
$e^2 o^1$	115.19	"	

$$x = (b^1 d^{\frac{1}{2}} g^{\frac{1}{2}}).$$

Le plan des axes optiques est perpendiculaire au plan de symétrie, et il fait des angles d'environ (1) :

Avec une normale à p ;	Avec une normale à o^1 ;	Avec une normale à h^1 antér.
62° 29'	4° 49'	25° 3' ray. rouges ;
62° 20'	4° 40'	25° 12' ray. jaunes ;
61° 26'	3° 46'	26° 6' ray. bleus.

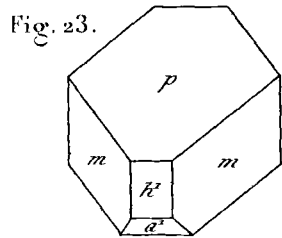
La bissectrice *aiguë* est négative et normale à g^1 . La dispersion *tournante* est notable, comme le montre l'écart qui existe entre le plan où sont situés les axes rouges et celui où sont situés les axes bleus. Elle est très-nettement accusée, au microscope polarisant, à travers les lames minces normales à la bissectrice *aiguë*. La dispersion propre des axes est assez forte avec $\rho < \nu$. J'ai trouvé pour leur écartement apparent dans l'air, à 19 degrés C. :

$$2E = 130°2' \text{ ray. rouges ; } 132°45' \text{ ray. bleus.}$$

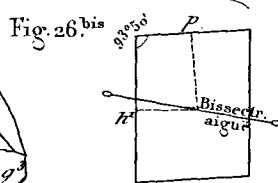
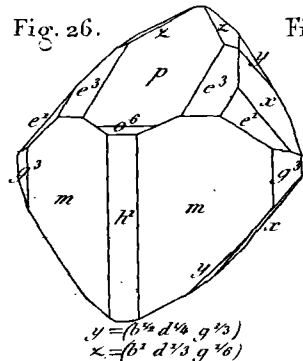
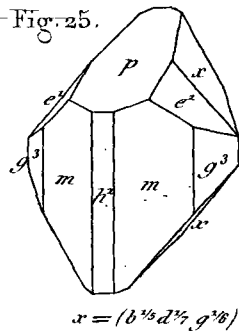
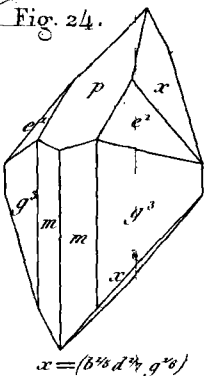
(1) Voyez le diagramme, fig. 42 bis, Pl. III.

Études chimiques, cristallographiques et optiques sur les sels de thallium, par M. Lamy et Des Cloizeaux.

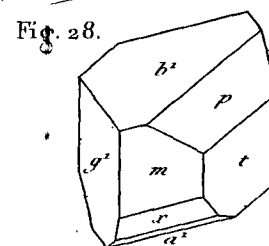
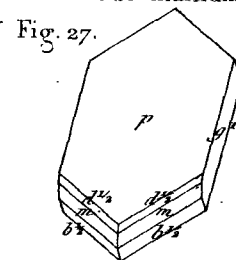
Oxalate neutre de th.



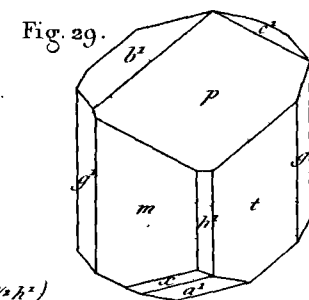
Bioxalate hydraté de thallium.



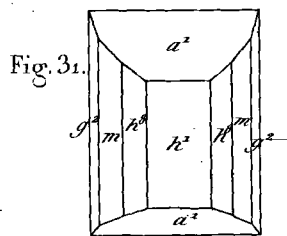
Bioxalate anhydre de thallium.



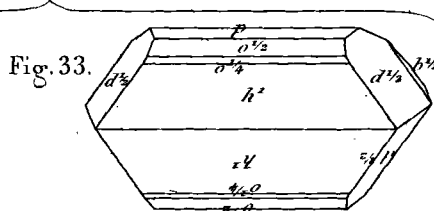
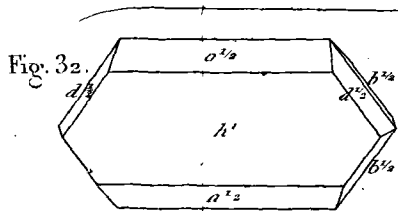
Quadroxalate de th.



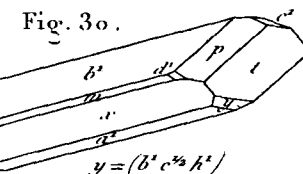
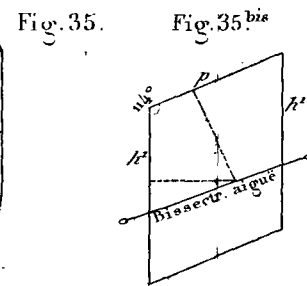
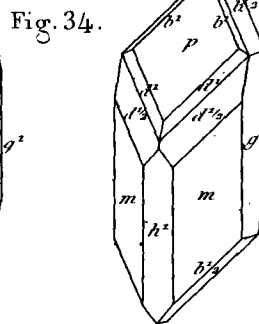
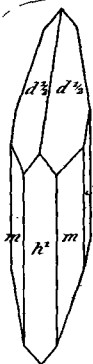
Phosphate de th.



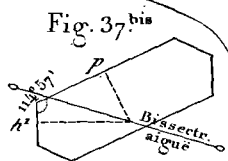
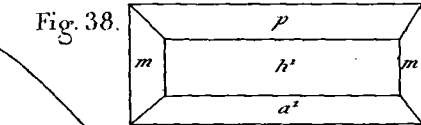
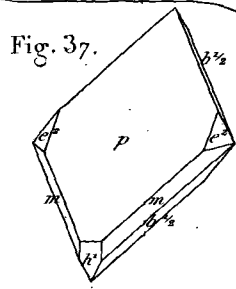
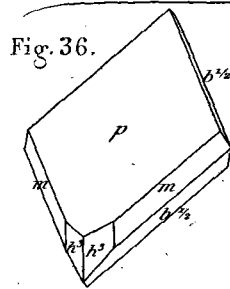
Phosphate acide de th.



Pyrophosphate anhydre de th.



Pyrophosphate hydraté de th.



Paratartrate de Potasse.

