

ANNALES
DE LA
SOCIÉTÉ
GÉOLOGIQUE

DE
BELGIQUE

TOME ONZIÈME.

1883-1884



LIÈGE
IMPRIMERIE H. VAILLANT-CARMANNE
Rue St-Adalbert, 8.

—
1883

MÉMOIRE

TRAITANT

- 1° De la Koninckite, nouveau phosphate ferrique hydraté;
- 2° De la formule de la Richellite;
- 3° De l'oxyfluorure de fer;

PAR

G. CESÀRO.

I

SUR LA KONINCKITE, NOUVEAU PHOSPHATE FERRIQUE
HYDRATÉ.

En étudiant la Richellite, j'ai été amené à examiner les petits globules cristallins qui l'accompagnent.

L'analyse m'a conduit à la conclusion suivante : ces globules sont formés d'un phosphate ferrique hydraté, ayant pour formule : $\text{Fe}^3 (\text{PO}^4)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. (Le fer pouvant y être remplacé partiellement par l'aluminium.)

Cette composition est très remarquable en ceci que ce phosphate résulte de la combinaison d'une molécule d'anhydride phosphorique à une molécule d'oxyde ferrique tandis que la plupart des autres phosphates ferriques ou aluminiques contiennent un excès d'oxyde.

Voici, en effet, les formules de quelques-uns de ces phosphates :

Dufrénite : $P^2O^5.R^2O^3 + Fe^2O^3.3H^2O$. (Moyenne des analyses de la variété du Morbihan, par Pisani, et de celle de Siegen, par Kersten.)

Delvauxine : $P^2O^5.Fe^2O^3 + Fe^2O^3.21H^2O$.

Cacoxène : $P^2O^5.Fe^2O^3 + Fe^2O^3.13H^2O$.

Diadochite : $P^2O^5.Fe^2O^3 + \frac{2}{3}(Fe^2O^3.3SO^5) + 0,8 Fe^2O^3 + 16 H^2O$.

Wavellite : $2(P^2O^5 Al^2O^3) + Al^2O^3.12H^2O$.

Notre phosphate n'est donc pas une Wavellite dans laquelle l'aluminium serait remplacé par du fer.

Les phosphates ferriques ou aluminiques qui se rapprochent du nôtre sont :

Strengite : $Fe^2(PO^4)_2 + 4 H^2O$.

Zepharovichite : $Al^2(PO^4)_2 + 5 H^2O$.

Quant à la Barrandite et à la Variscite, ce ne sont que des variétés de Strengite, dans laquelle le fer aurait été remplacé partiellement ou totalement par l'aluminium.

Notre minéral vient donc continuer la série de ces phosphates neutres de peroxydes.

Voici une expérience directe, pour prouver que notre phosphate diffère complètement du Cacoxène et de la Dufrénite.

Lorsque, sur de l'oxyde ferrique chauffé au rouge, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux, tout le fer se volatilise à l'état de chlorure ferrique, qui vient se déposer dans la partie froide du tube, sous forme d'un anneau.

J'ai soumis à la même action le phosphate ferrique obtenu en précipitant le chlorure ferrique par le phosphate ammoniacal en solution ammoniacale. D'abord du chlorure ferrique se dégage, puis la réaction s'arrête et la nacelle

contenant la matière ne change plus de poids. En ce moment, la matière est blanche, avec des taches bleuâtres à la surface (*).

J'ai conclu de cette expérience que l'acide chlorhydrique enlève une certaine quantité d'oxyde, et que le résidu est probablement un phosphate de composition définie. L'analyse, quoique effectuée sur une petite prise d'essai, a complètement justifié mes prévisions.

<i>Prise d'essai.</i>	<i>Résultats.</i>
0 ^{gr} , 1625	Fe ² O ³ 0,086
	P ² O ⁵ 0,076
	<hr style="width: 10%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	0,162

Ce phosphate correspond exactement à la formule : Fe³(PO⁴)². J'ai aussi vérifié que l'anneau de chlorure ferrique ne contient pas d'anhydride phosphorique entraîné.

M. Wittstein ayant donné une méthode pour préparer le phosphate ferrique normal, j'ai, sur la demande de M. Spring, essayé l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le phosphate préparé d'après cette méthode.

Voici comment j'ai opéré.

J'ai dissous dans l'acide acétique, d'une part, du chlorure ferrique sublimé, d'autre part, du phosphate secondaire de sodium (Na²HPO⁴) : j'ai versé cette seconde solution dans la première, à froid, pour empêcher la formation de sels basiques. J'ai obtenu un précipité caséux et parfaitement

(*) J'ai cru que cette coloration bleue était due à la formation partielle d'un phosphate ferroso-ferrique (vivianite bleue) provenant d'une réduction opérée par les gaz réducteurs se dégageant des bouchons servant à la fermeture de l'appareil. J'ai chauffé la nacelle sur un bec Bunsen, dans un tube ouvert, pour donner libre accès à l'air. La matière est devenue blanche : seulement je n'ai pu constater de variation de poids.

blanc. J'ai lavé ce précipité à l'eau tiède pour enlever le chlorure sodique formé, car les moindres traces de ce sel pourraient donner ultérieurement, au rouge, par double décomposition, un dégagement de chlorure ferrique. Pendant le lavage, j'ai remarqué que le précipité prenait une teinte jaunâtre. J'ai ensuite desséché le précipité à l'étuve, vers 160°. La teinte jaune est devenue encore plus accentuée.

0^{gr},169 de matière ont perdu, par l'action de la chaleur, 0^{gr},011. J'ai chauffé ce résidu dans un courant d'acide chlorhydrique; il y a eu un léger dégagement de chlorure ferrique, et la matière est devenue blanche avec des taches bleues. La perte était de 0^{gr},006. Ainsi l'acide chlorhydrique a enlevé 3,8 % d'oxyde ferrique.

Il est évident que cette légère perte doit être attribuée à ce que le précipité contient une petite quantité d'oxyde ferrique libre, produit sans doute par une altération due au lavage; car, d'un côté, le chlorure ferrique qui se dégage ne contient pas d'acide phosphorique, d'autre côté le résidu ne contient pas de chlore; et que la formation du pyrophosphate ou du métaphosphate exigerait respectivement une perte de 17,7% ou de 35,3 %.

J'en conclus que le phosphate obtenu par la méthode Wittstein n'est pas le phosphate normal, rigoureusement pur, et que pour le rendre tel, il faut le soumettre, après lavage et dessiccation, à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux.

L'expérience qui précède me donnait un moyen sûr pour comparer mon phosphate de fer aux autres phosphates, surtout au Cacoixène, qui, comme lui, se trouve en aiguilles cristallines. Par ce moyen aussi l'analyse d'un phosphate de fer se trouve fort simplifiée: il suffit, en effet, de soumettre un poids connu de matière à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux; le résidu donne la quantité de phosphate normal contenu dans la matière.

Comme l'action de l'acide est plus rapidement achevée, lorsqu'il est humide, il convient de ne pas dessécher le gaz et de le faire passer, avant son entrée dans le tube contenant la nacelle, dans un flacon destiné à retenir les gouttelettes provenant du flacon laveur. Il faut opérer sur une petite prise d'essai, parce qu'il faut un temps assez long avant que le poids de la nacelle ne devienne constant. Il faut en outre chauffer de manière à éviter la fusion de la matière.

J'ai soumis à cette épreuve le Cacoxyène, la Dufrenite, la Richellite et enfin les globules qui nous occupent. Voici les résultats.

Cacoxyène (provenant de Weilburg, Nassau) :

Fibres jaunes, soyeuses, se présentant au microscope sous forme d'aiguilles biréfringentes, jaunes, paraissant appartenir au système orthorombique (desséché d'abord en présence de l'acide sulfurique).

Prise d'essai.

0 ^{gr} ,0485 . . .	Chauffé dans capsule en platine sur toile métallique	} Perte. . 0 ^{gr} ,0135
	au rouge . . .	
	Matières fixes . . .	0 ^{gr} ,0345

On a pesé 0^{gr},03 de ce résidu et on l'a soumis à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux. Les pesées ont été faites de demi-heure en demi-heure.

Pertes.

0 ^{gr} ,006
0 ,009
0 ,0095
0 ,010
0 ,010

Ainsi le Cacoixène perd près de 24 % d'oxyde ferrique par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux. Il suit de là que le Cacoixène est formé de :

Analyse moléculaire.

H ² O + HF1	0,289	16
Fe ³ O ³	0,237	1,5
Fe ² (P O ⁴) ²	0,474	1,5
	<hr/>	
	1,000	

La formule du Cacoixène est donc: Fe³(PO⁴)² + Fe²O³.11H²O. Cette formule est approximative en ce qui concerne l'eau, car le minéral contient de petites quantités de fluor.

La Dufrénite (de Siegen) m'a donné une perte de 33 %.

La Richellite compacte » » 6,74 %.

J'ai enfin essayé les globules dont il s'agit. J'ai à peine obtenu une perte de 2 %. J'attribue cette perte à l'enduit de Richellite dont ils sont recouverts et dont il est impossible de les débarrasser complètement par un moyen mécanique.

Pour s'assurer que la matière qui colore les globules n'est que superficielle, il suffit de remarquer que les globules, plongés dans l'eau froide, acidulée d'acide nitrique, deviennent blancs au bout de quelques secondes; si alors on décante l'acide et on les lave, écrasés entre deux lames de verre, ils donnent une poudre blanche. La Richellite aussi devient blanche dans les mêmes conditions, mais le fragment, brisé après l'action de l'acide, est encore coloré à l'intérieur.

Nous concluons que nos globules sont bien formés de phosphate ferrique normal.

Nous proposons de donner à cette nouvelle espèce, par-

faitement définie et cristallisée, le nom de *Koninckite*, en honneur du célèbre paléontologue belge. Voici les analyses de cette espèce, ainsi que ses propriétés.

Analyses de la Koninckite, préalablement desséchée en présence de l'acide sulfurique.

Analyse moléculaire.

	I	II			
H ² O	0,268 . .	0,268	H ² O	6	
P ² O ⁵	0,347 . .	0,349	P ² O ⁵	1	
Fe ² O ³	0,342 . .	0,335	Fe ² O ³	0,86	}
Al ² O ³ par différence	0,043 . .	0,048	Al ² O ³	0,18	
	1,000	1,000			1,04

Formule : P²O⁵. Fe²O³ + 6 H²O.

La marche suivie pour l'analyse (II) est la suivante. On a déterminé la perte par le feu; dissous le résidu dans l'acide chlorhydrique, ajouté à la solution de l'acide citrique, puis de l'ammoniaque en excès, qui ne produit pas de précipité; additionné la liqueur du réactif magnésien et dosé le phosphore. (On a vérifié que le pyrophosphate de magnésium obtenu ne contenait pas de fer.) Dans le filtrat ammoniacal, chauffé, on a versé du sulfhydrate ammonique, pour précipiter le fer, l'alumine restant en dissolution à cause de l'acide citrique, lavé longtemps le sulfure de fer à l'eau sulfhydratée, pour enlever les dernières traces d'acide citrique, qui empêcheraient plus tard la précipitation du fer à l'état d'hydroxyde, puis dissous le précipité dans l'acide chlorhydrique. Après avoir porté le fer au maximum, on l'a précipité par l'ammoniaque, dissous le précipité sur le filtre par l'acide chlorhydrique et l'eau bouillante, pour le débarrasser du soufre qui le souillait, puis enfin reprécipité le fer par l'ammoniaque et dosé à l'état d'oxyde ferrique.

L'analyse I a été faite par un procédé tant soit peu différent. N'étant pas certain de l'absence du calcium par les essais qualificatifs faits sur de très petites quantités de matière, j'ai effectué l'analyse comme s'il y avait de la chaux. Après avoir ajouté à la solution une liqueur contenant 0^{gr},05 de fer, j'ai précipité par l'acétate sodique à l'ébullition. Le précipité a été traité comme ci-dessus. Le filtrat, additionné d'oxalate ammonique, n'a pas donné de précipité.

L'analyse I a été effectuée sur un poids de 0^{gr},101 formé d'environ 250 globules. L'analyse II a été faite sur un poids de 0^{gr},095.

Je crois que la méthode précédente est celle qui convient le mieux pour analyser des phosphates de fer, aluminium et calcium, quand on n'a que de petites quantités de matière à sa disposition et qu'il faut doser le tout sur la même prise d'essai. La méthode de précipitation par le réactif molybdique rend le dosage du fer embarrassant. Quant à la méthode de précipitation par le réactif bismuthique, elle est tout à fait illusoire. On sait en effet que cette méthode ne peut être appliquée qu'à une liqueur nitrique; mais, dans ce cas, le précipité contient une forte proportion de fer, lorsque celui-ci se trouve au maximum. Il faudrait donc, pour l'appliquer, rendre le fer ferreux dans une solution nitrique.

Caractères chimiques.

Peu attaquable par l'acide nitrique étendu. L'acide nitrique concentré et froid commence par disperser les aiguilles dont les globules sont formés, puis les dissout très lentement. Soluble dans l'acide nitrique à chaud. Très soluble dans l'acide chlorhydrique, surtout à chaud. La solution, qui est colorée en jaune, ne contient pas de sels

ferreux. Les globules blancs (débarrassés de la Richellite qui les recouvre) présentent les réactions suivantes :

a) Deviennent instantanément noirs au contact d'une solution de potasse caustique.

b) Chauffés modérément sur une lame de verre avec la solution molybdique, deviennent jaunes (phosphate ou arséniate).

c) Avec une solution de nitrate d'argent, acidulée par l'acide nitrique, on n'obtient par l'évaporation aucune coloration : mais, si l'on chauffe légèrement le résidu, le globule se colore en jaune.

Caractères minéralogiques.

La Koninckite se présente en globules ou, plus souvent, en demi-sphères, formées d'aiguilles radiées, translucides et presque incolores. Ces globules ont environ un demi-millimètre de diamètre. On trouve quelquefois des agglomérations ayant plusieurs millimètres d'étendue. La Koninckite possède l'éclat vitreux, raie très facilement le spath d'Islande, mais ne raie pas la blende spéculaire; on peut représenter sa dureté par le chiffre 3,5.

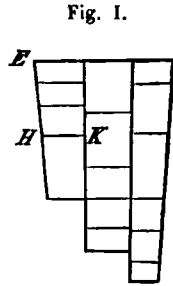
Sa densité = 2,3.

Fond très facilement (degré de fusibilité = 2). Donne une perle noire parfaitement fondue et homogène.

Au microscope, les globules, brisés au préalable, se montrent formés d'une suite d'aiguilles blanches et transparentes. Ces aiguilles sont biréfringentes et se colorent vivement entre les Nicols croisés. Elles s'éteignent, en général, suivant leur axe.

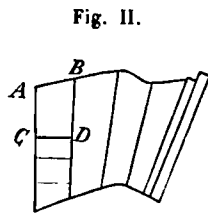
Elles paraissent avoir un clivage facile perpendiculaire à leur axe. En brisant un globule entre deux lames de verre, on rencontre fréquemment des fragments terminés par des angles à peu près droits.

En général, les aiguilles se terminent parallèlement à leur plan de clivage (fig. I) avec $\hat{E} = 88^{\circ} 30'$, ce qui m'avait fait croire d'abord que la Koninckite était orthorhombique; mais le fait suivant, que j'ai observé dans quelques aiguilles, m'a fait soupçonner que l'espèce devait être rapportée au système clinorhombique.



Une aiguille a été placée de façon que l'axe de figure coïncidât avec un fil du réticule. En croisant les Nicols, l'aiguille paraissait s'éteindre complètement. Cependant, en faisant tourner la préparation autour de l'axe du microscope, jusqu'à ce qu'on commence à apercevoir de la lumière, suivant que la rotation s'effectuait vers la droite ou vers la gauche, les angles obtenus différaient de quelques degrés, la différence ayant toujours lieu dans le même sens. Le tout n'était donc pas symétrique par rapport à l'axe de l'aiguille.

Je suis parvenu, après quelques recherches, à trouver un fragment représenté par la fig. II, où j'ai pu observer très distinctement que la face terminale $A B$, qui terminait les aiguilles, n'était pas parallèle au plan de clivage $C D$. L'angle A est de 97° .



Je conclus que les aiguilles de la Koninckite sont formées de prismes clinorectangulaires, observés suivant les faces H' dans la fig. I et suivant les faces G' dans la fig. II.

Ainsi la Koninckite cristallise en prismes clinorectangulaires dont la base est inclinée sur l'axe vertical sous un angle de 97° . Elle possède un clivage facile perpendiculaire à cet axe; la direction de ce clivage est déterminée par la droite HK de la figure I et la droite CD de la figure II.

Le plan de clivage correspond à une face cristalline

obtenue par la troncature de l'angle A du prisme clinorhombique. Si nous adoptons pour cette face la notation A_1 , nous trouvons pour le rapport entre les deux axes du prisme

$$\text{primitif : } \frac{c}{a} = \sin. 7^\circ = \frac{1}{8}.$$

La Koninckite ressemble beaucoup à la Wavellite et s'en rapproche par le rapport entre le nombre de molécules d'eau et le nombre de molécules d'anhydride phosphorique, rapport qui est égal à 6 dans les deux espèces ; mais elle en diffère essentiellement par sa constitution ; car, comme nous l'avons déjà dit, la Koninckite est un phosphate neutre et la Wavellite, un phosphate basique. D'ailleurs, la Wavellite (provenant de Zbirow, Bohême) nous a paru orthorhombique, au microscope. On distingue immédiatement la Koninckite de la Wavellite par l'action du chalumeau.

La Koninckite diffère de la Strengite par sa forme cristalline, cette dernière espèce étant orthorhombique, par 2 molécules d'eau de cristallisation en plus et par sa densité moindre, celle de la Strengite étant égale à 2,87.

La Koninckite sera très difficile à distinguer du Cacoxène, les deux espèces ayant même densité, même dureté (la dureté du Cacoxène pouvant s'élever jusqu'à 3,5) et même degré de fusibilité. Les pertes par le feu ne diffèrent que de 2 %. Pour les distinguer, on aura recours à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux.

II.

NOUVELLES EXPÉRIENCES SUR LA RICHELLITE, ANALYSES ET ÉTABLISSEMENT DE LA FORMULE.

Au mois d'août de l'année dernière, nous avons présenté à la Société une nouvelle espèce découverte dans les en-

