

ANNALES
DE LA
SOCIÉTÉ
GÉOLOGIQUE

DE
BELGIQUE

TOME DIXIÈME.

1882-1883

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

—
1882

MÉMOIRES.

LA RICHELLITE

NOUVELLE ESPÈCE MINÉRALE DES ENVIRONS DE VISÉ,

PAR

MM. G. CESARO & G. DESPRET.

On nous a présenté, il y a quelques mois, un minéral recueilli dans les environs de Visé, à Richelle. Ce minéral, qu'on nous avait donné pour de l'argilite, était très fusible au chalumeau, se dissolvait très facilement dans les acides et donnait, en dissolution, un abondant précipité par le réactif inolybrique ; aussi l'avions-nous d'abord considéré comme une variété de Delvauxite.

Cependant l'analyse nous a conduit au résultat suivant :

Le minéral en question est un fluo-phosphate de ferricum et de calcium hydraté, dans lequel, selon toute probabilité, le fluor se trouve combiné au fer, ce qui n'a pas encore été observé, pensons-nous, dans le règne minéral.

L'analyse quantitative du minéral a donné les résultats suivants :

		II		
	P ² O ⁵	28,78	28,53	
	Fe ² O ³	28,71	28,71	
	Al ² O ³	1,81	1,79	
	CaO	5,76	5,53	
	Perte par calcination.	35,54	35,54	
		100,60	100,22	
				La perte par calcination } se répartit en } (Perte à 100° Eau 23,33 (Perte au rouge) Eau 6,10 HF 16,41

La marche que nous avons suivie dans cette analyse est, en résumé, la suivante.

La solution nitrique a été traitée par le réactif molybdique ; le précipité, bien lavé, a été redissous dans l'ammoniaque, puis enfin, on a précipité l'acide phosphorique par la liqueur magnésienne et dosé à l'état de pyrophosphate de magnésium.

Le filtrat provenant de la séparation du précipité produit par le réactif molybdique, étendu d'eau pour diminuer l'action oxydante de l'acide nitrique, a été traité par un courant d'hydrogène sulfuré, pour séparer le molybdène en excès.

Après avoir porté le fer au maximum, nous avons traité le liquide par un excès d'acétate sodique; on a ainsi précipité par l'ébullition le fer et l'aluminium. La chaux a été dosée comme d'ordinaire, en la précipitant par l'oxalate ammonique.

Le précipité contenant le fer et l'aluminium nous a donné, par la calcination, la somme des deux oxydes. On a alors dosé le fer dans ce mélange par le permanganate de potassium; l'alumine a été calculée par différence.

On a aussi dosé le fer directement, en précipitant la solution nitrique par l'ammoniaque, dissolvant le précipité dans l'acide sulfurique, ramenant le fer à l'état ferreux, et le dosant par une solution titrée de permanganate de potassium.

Cette analyse a été effectuée sur le minéral duquel on avait chassé l'acide fluorhydrique par la chaleur; toutefois, comme le fluor ne se trouve pas à l'état de fluorure calcique et qu'il se trouve tout entier dans le précipité produit par les acétates alcalins, les résultats auraient été les mêmes sur le minéral qui n'aurait pas subi de calcination.

Voici la marche suivie pour le dosage du fluor.

Après fusion avec du carbonate sodique et un peu de silice, on a repris par l'eau, détruit l'excès de carbonate en saturant par l'acide nitrique, sursaturé par le carbonate

ammonique et chauffé longtemps le liquide alcalin pour précipiter la silice et l'alumine. On a filtré et chassé l'excès de carbonate ammonique par l'ébullition.

Le phosphore a été précipité par le nitrate mercurieux en léger excès. Après séparation du précipité, on a traité le liquide par le chlorure calcique, après addition d'un peu de carbonate sodique pour que le précipité ne fût pas gélatineux. Après filtration, comme le précipité contient du chlorure de mercure, provenant de l'excès de réactif, on l'a calciné. On a enfin repris par l'acide acétique pour dissoudre le carbonate de calcium. Le résidu de fluorure calcique a été transformé en sulfate, puis pesé.

Voici, à présent, les faits qui nous ont amenés à supposer que le fluor est combiné au fer dans le métal qui nous occupe.

Lorsqu'on chauffe progressivement la matière dans un tube à réaction sur une lampe à alcool, on la voit d'abord devenir extrêmement mobile ; puis bientôt une vive réaction se manifeste et il se dégage des vapeurs qui corrodent fortement le verre. Lorsque la réaction est terminée, la matière, de jaune clair qu'elle était, est devenue rouge brun ; si alors on cherche le fluor dans le résidu, on n'en trouve pas.

Le fluor ne se trouve donc pas dans notre minéral à l'état de fluorure de calcium, car, dans ce cas, c'est dans le résidu de la calcination que le fluor devrait se trouver, au moins en grande partie.

L'énergie de la réaction et la faible température à laquelle le fluor se dégage, indiquent que ce dernier se trouve dans notre minéral à un état particulier qu'il sera intéressant d'étudier.

Voici en outre une autre expérience qui vient confirmer notre opinion.

Ayant dissous la matière en question dans l'acide chlo-

rhydrique, puis saturé la dissolution par l'ammoniaque et traité le précipité ainsi produit par l'acide acétique en excès, à froid, nous avons constaté que le filtrat contenait la totalité du calcium, tandis que le fluor se trouvait dans le résidu indissous.

Si le fluor s'était trouvé dans notre substance à l'état de fluorure de calcium, celui-ci se serait précipité lors de l'addition de l'ammoniaque et serait resté ultérieurement indissous par l'acide acétique. Nous aurions donc dû trouver du calcium dans le résidu ; or, celui-ci n'en contenait pas, comme nous venons de le dire.

Nous comptons reprendre par la suite l'étude de cet intéressant composé, ainsi que son examen microscopique. Pour le moment, nous nous contenterons de résumer ci-dessous ses principales propriétés physiques et chimiques.

Convaincus que nous nous trouvons en présence d'une nouvelle espèce, vu que l'on n'a pas encore signalé une combinaison de fer et de fluor, nous proposons de lui donner le nom de *Richellite*, pour rappeler le lieu où ce minéral se rencontre.

Si nous comparons la composition de la *Richellite* à celle des phosphates de fer connus, nous ne voyons que le cacoxène qui s'en approche et qui, paraît-il, contient des traces de fluor. Cependant le cacoxène contient 19,6 d'anhydride phosphorique et 67,6 d'oxyde ferrique, tandis que la *Richellite* en contient respectivement 28,55 et 28,71.

Voici les principaux caractères de la *Richellite*.

Caractères physiques. — La *Richellite* se présente en masses d'un jaune crème, devenant jaune d'ocre clair par altération. Sa poussière est jaune d'ocre très clair. Son éclat est gras ou résineux, devenant plus ou moins terreux par altération. La texture intime est la texture compacte ; sa texture proprement dite, la texture stratoïde. La matière se laisse facilement, mais grossièrement diviser suivant

les joints de texture. Les segments produits par cette division laissent voir à leur surface des enduits ou de petites concrétions formées par la même matière qui compose le minéral : souvent ces concrétions paraissent comme enduites de vernis.

Enfin, dans le minéral altéré, on aperçoit dans les fentes, de petits globules à texture fibro-radiée, rappelant ceux de la Wavellite. Nous en reparlerons plus loin. Quelques fois la cassure produite sur la tranche laisse apercevoir des irisations.

La Richellite a une dureté comprise entre 2 et 3 : sa densité moyenne est représentée par le chiffre 2. Sa ténacité est très faible.

Caractères chimiques. — 1° Chauffée à 100°, la Richellite perd 23,33 % d'eau sans changer sensiblement de couleur. Si l'on fait cet essai dans un tube à réaction, on peut constater que l'eau ainsi obtenue est neutre et que le verre n'est nullement attaqué.

2° Chauffée dans un tube fermé sur une lampe à alcool, une vive réaction se produit, il se dégage de l'eau et de l'acide fluorhydrique. Le verre est fortement corrodé. La perte par calcination est alors de 35,54 % ; le résidu est devenu rouge brun. Nous sommes même parvenus, quoique difficilement, à cause de la difficulté de la manipulation, à graver des caractères sur un verre de montre, sans le secours d'un acide, en chauffant tout simplement la matière.

Remarque. — Nous avons déterminé la perte à 100° en chauffant, dans deux essais différents, la matière dans l'étuve, pendant douze heures. Ce n'est qu'au bout de ce temps que les pesées devenaient concordantes.

3° Au chalumeau, la Richellite fond facilement en émail faiblement magnétique, noirâtre. On peut représenter son degré de fusibilité par le chiffre 2.

4° Soluble avec la plus grande facilité dans les acides, surtout dans l'acide chlorhydrique, avec élévation de température.

5° La solution nitrique précipite abondamment par le réactif molybdique et ne précipite ni par le nitrate d'argent, ni par le chlorure de baryum.

6° En chauffant la matière avec de l'acide sulfurique dans une capsule en platine, on parvient à graver très facilement et très nettement des caractères sur un verre de montre. Le résidu, repris par l'eau, laisse du sulfate de calcium indissous.

7° En fondant la matière avec les carbonates alcalins, reprenant la masse par l'eau, acidulant la solution par l'acide acétique en excès (pour empêcher la précipitation du phosphate calcique et détruire l'excès de carbonate alcalin), on obtient par le chlorure de calcium un précipité gélatineux de fluorure calcique.

Les petits globules fibro-radiés, qui se trouvent dans les fissures de la Richellite, avaient été d'abord pris par nous pour de la Wavellite. Ces petits globules, mis dans l'acide nitrique, à froid, se brisent et on voit alors, à la loupe, les petites aiguilles qui formaient le globule, dispersées.

Nous avons constaté que ce caractère est aussi propre aux petits globules de Wavellite.

Ayant cherché à avoir, au moyen de nos globules, la réaction avec le nitrate de cobalt, nous avons obtenu un émail noir, semblable à celui que la Richellite nous avait donné. Nous avons analysé sommairement ces globules : nous y avons trouvé de l'acide phosphorique, de la chaux, du fluor et du fer. Ce dernier a même été dosé : nous y avons trouvé 28,08 d'oxyde ferrique. Il est donc très probable que ces globules soient formés de Richellite.

La Richellite se trouve dans son gisement associée à de l'halloysite, à de l'allophane et à un phosphate verdâtre contenant du fer à l'état ferreux.

Nous y avons aussi trouvé de l'asbolane (oxyde de manganèse et de cobalt) en enduits noirs, prenant parfois quelques millimètres d'épaisseur. A cette occasion, nous avons constaté qu'un bon caractère pour décèler des traces de peroxyde de manganèse est de traiter la matière par l'acide chlorhydrique à une douce chaleur : la liqueur prend une teinte vert olive caractéristique, due probablement au dégagement de chlore.

Formule de la Richellite. — Nous pensons qu'il serait prématuré de chercher à donner pour le moment une formule rationnelle de la Richellite. Nous reviendrons plus tard sur ce sujet, après avoir refait de nombreux dosages du fluor, et après avoir étudié la Richellite au microscope. Nous nous contentons, pour le moment, d'en donner l'analyse moléculaire que voici :

P^2O^5	2
R^2O^3	2
CaO	1
HFl	3
H^2O	46,6

Nous finirons par résumer ici les faits qui portent à croire que le fluor se trouve, dans la Richellite, combiné au fer, et qui font, par conséquent, de la Richellite une espèce nouvelle.

1° Le fluor se dégage en totalité par l'action de la chaleur.

2° La solution chlorhydrique, précipitée par l'ammoniaque, donne un filtrat qui ne renferme que des traces de calcium ; donc il n'y a pas de chaux à d'autre état qu'à l'état de fluorure ou de phosphate. Mais si, après précipitation par l'ammoniaque, on ajoute un grand excès d'acide acétique, à froid, et que l'on filtre, on a :

- a) Un filtrat contenant le phosphate de calcium ;
- b) Un précipité qui, très bien lavé, se dissout dans l'acide

sulfurique, en donnant une liqueur limpide, même par l'addition d'alcool : donc, pas de calcium.

Ce précipité desséché incomplètement à l'air, puis calciné dans un tube à réaction, dégage des vapeurs qui corrodent fortement le verre.

Ainsi la chaux paraît se trouver en totalité à l'état de phosphate, tandis que le précipité contient : fer, fluor, anhydride phosphorique.

A quel état le fluor s'y trouve-t-il ?

L'état d'oxyfluorure semble d'abord très plausible. On sait, en effet, par les travaux de M. Scheurer-Kerstner, que, lorsqu'on traite une solution de fluorure de fer par l'ammoniaque, on obtient un précipité rouge qui est un oxyfluorure de fer. Ce composé donne par la chaleur, en présence de l'eau, de l'acide fluorhydrique et laisse un résidu de $Fe^2 O^3$. Ce sont bien là les principales propriétés de la Richellite.

Cependant il y a deux objections qui paraissent exclure la présence de l'oxyfluorure dans la Richellite.

1° L'analyse donne une trop petite quantité d'oxyde ferrique par rapport à celle de l'acide fluorhydrique, pour pouvoir former un oxyfluorure.

2° On sait que l'hydroxyde de fer, précipité par l'ammoniaque, se dissout très facilement dans l'acide acétique à froid. Si le fer se trouvait à l'état de fluorure basique dans le minéral ou bien dans le précipité produit par l'ammoniaque, il est très probable que, lors de l'addition de l'acide acétique, l'excès d'oxyde du fluorure basique se serait dissous à l'état d'acétate ferrique. Le fluorure ferrique étant ainsi devenu libre devrait réagir avec le phosphate calcique, en solution dans l'acide acétique, et donner par double décomposition du fluorure calcique, insoluble dans l'acide acétique. Or, le résidu insoluble dans l'acide acétique ne contient pas de calcium.

Nous sommes amenés par là à conclure que, pour le moment, sans pouvoir fixer l'état auquel le fluor, le fer et l'anhydride phosphorique se trouvent combinés dans la Richellite, nous sommes certains que le fluor s'y trouve en combinaison avec le fer.
