

ANNALES
DES MINES,

OU

RECUEIL

DE MÉMOIRES SUR L'EXPLOITATION DES MINES

ET SUR LES SCIENCES ET LES ARTS QUI S'Y RAPPORTENT;

RÉDIGÉES

Par les Ingénieurs des Mines,

ET PUBLIÉES

*avec l'autorisation du Sous-Secrétaire d'État au ministère
des Travaux Publics.*

QUATRIÈME SÉRIE.

—•••—
TOME XIII.
—•••—

PARIS.

LEFRÈRE ET V^{os} DALMONT,
RUE ET CHAUSSEES ET DES MINES,
NOS 39 ET 41.
1848.

NOTICE

Sur un nouveau phosphate de fer, de manganèse et de soude, l'ALLUAUDITE, trouvé dans le département de la Haute-Vienne ;

Par M. A. DAMOUR.

Cette substance a été récemment trouvée dans les pegmatites de Chanteloube, près Limoges, et recueillie par M. Mathieu, marchand de minéraux, qui m'a prié d'en faire l'examen. Ses caractères physiques, ses réactions au chalumeau et avec les acides m'ont donné lieu de présumer qu'elle constituait une espèce distincte.

Elle a été trouvée sur place, formant un nid d'environ 3 décimètres cubes, engagé dans la pegmatite. Vue en masse, sa couleur est le brun de girofle. Sa cassure est lamelleuse et miroitante, et dans certaines parties qui semblent avoir subi quelque altération, chatoyante à la manière de l'hypersthène. Elle présente trois clivages rectangulaires entre eux. Deux de ces clivages s'obtiennent facilement; le premier, mieux que le second: le troisième est moins net, et c'est par approximation seulement que j'ai pu déterminer son incidence. Cette structure autorise à supposer que le minéral cristallise en prisme rectangulaire droit. Certains échantillons se divisent en fragments à surfaces lisses qui semblent dues à une agglomération de cristaux accolés et gênés dans leur développement.

Réduit en fragments minces, et examiné à la

leur d'une bougie, le minéral offre, sur ses bords seulement, une légère transparence et une couleur rouge-brunâtre.

Il raie la chaux fluatée et est rayé par une pointe d'acier. Sa poussière est jaune-brunâtre.

Sa pesanteur spécifique a été prise sur une quantité pesant 2 grammes, réduite en fragments de la grosseur d'une tête d'épingle. Je l'ai trouvée égale à 3,468.

Les échantillons un peu volumineux de cette substance paraissent contenir, par places, des mélanges accidentels d'oxyde ferrique et d'oxyde noir de manganèse. Ils sont quelquefois associés au fer phosphaté vert (Dufrenite) et au fer phosphaté bleu.

A la flamme du chalumeau, sur la pince de platine, ce minéral fond très-facilement et avec bouillonnement, en un globule noir, non magnétique.

Au feu d'oxydation, il se dissout complètement dans le sel de phosphore et donne la réaction du manganèse.

Chauffé dans le matras, il décrépite et dégage une petite quantité d'eau neutre.

Réduit en poudre fine il se laisse facilement dissoudre, à froid, par l'acide chlorhydrique. La dissolution prend d'abord une teinte noire et dégage du chlore. Si l'on élève la température jusqu'à 60 degrés, la liqueur s'éclaircit et reste colorée en jaune-brun.

L'acide sulfurique étendu de quatre fois son volume d'eau ne l'attaque pas à froid. A 100 degrés, la matière se dissout lentement et la liqueur se colore en rouge-violâtre. Cette coloration en rouge, indice de la présence d'une certaine pro-

portion de manganèse à un degré d'oxydation supérieur à celui de l'oxyde manganoux, ne se manifeste pas si l'on opère sur les parties chatoyantes des échantillons.

L'acide nitrique ordinaire l'attaque avec difficulté et seulement par suite d'une longue digestion à la température de 60 degrés, sans aucun dégagement de gaz nitreux. Une petite quantité de la matière reste indissoute et se dépose sous forme de poudre brune foncée.

L'acide oxalique le dissout complètement à l'aide de la chaleur. La liqueur acide reste colorée en vert pâle; au bout de quelques jours, et par suite de l'évaporation spontanée, elle laisse déposer des cristaux grenus d'oxalate manganoux et d'oxalate ferrique.

Chauffée à 100 degrés dans une dissolution de potasse caustique, la poudre du minéral devient noire. Elle est ainsi décomposée partiellement et cède à l'alcali le quart de l'acide phosphorique qu'elle contenait. 1^e,0000 du minéral renfermant 0^e,4118 d'acide phosphorique a cédé à la potasse 0^e,1052 de cet acide.

Une analyse qualitative me permet de reconnaître que le minéral est essentiellement formé d'oxyde de fer, d'oxyde de manganèse et de soude unis à l'acide phosphorique et à une petite quantité d'eau.

Il était essentiel de déterminer à quels degrés d'oxydation le fer et le manganèse existent dans ce minéral. J'ai exposé plus haut, que cette substance attaquée par l'acide chlorhydrique laissait dégager du chlore. Ce dégagement de chlore, qui s'est montré constant sur les échantillons non altérés que j'ai pu soumettre à l'essai, me semble indi-

quer : 1° que le manganèse ou du moins une partie de ce métal est ici à un degré d'oxydation supérieur à celui d'oxyde manganeux ; 2° que le fer contenu dans la dissolution est à l'état d'oxyde ferrique. Ainsi le minéral doit contenir une proportion d'oxygène plus que suffisante pour constituer le fer à l'état d'oxyde ferrique, Fe , et le manganèse à l'état d'oxyde manganeux Mn . Pour déterminer la proportion d'oxygène excédant j'ai employé le procédé de M. Ebelmen décrit dans les Annales des mines, 3^e série, t. XII, p. 607.

Dans une première expérience, 0^g,9240 du minéral ont dégagé une proportion de chlore qui, réagissant sur l'eau, l'acide sulfureux et le chlorure de baryum, a produit 0^g,0500 de sulfate barytique. Un gramme du minéral aurait ainsi produit 0^g,0541 de sulfate barytique correspondant à 0^g,0036 d'oxygène.

Dans une seconde expérience, 2^g,1135 du minéral ont donné : sulfate de baryte = 0^g,0970.

Un gramme aurait donné : sulfate de baryte = 0^g,0459 correspondant à 0^g,0031 d'oxygène.

Pour se rendre compte du rôle que peut jouer cette faible quantité d'oxygène dégagé, il est nécessaire de connaître exactement la proportion des oxydes de fer et de manganèse qui font partie du minéral.

La détermination de ces oxydes et de l'acide phosphorique a été obtenue par le procédé suivant :

La matière finement pulvérisée et séchée à 70 degrés a été fondue, dans un creuset de platine, avec du carbonate de potasse. La masse rendue a été traitée par l'eau chaude et la dissolution

renfermant l'acide phosphorique avec l'excès d'alcali a été filtrée. Les oxydes de fer et de manganèse restés sur le filtre ont été dissous dans l'acide chlorhydrique et l'oxyde ferrique séparé au moyen d'une dissolution de carbonate de soude versée goutte à goutte dans la liqueur ferrugineuse chauffée à 80 degrés. Cet oxyde renfermait encore une petite quantité d'acide phosphorique. On l'a purifié en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique et en le précipitant à l'état de sulfure, au moyen du sulfhydrate ammoniac. Le sulfure a été traité par l'eau régale et le fer précipité à l'état d'oxyde ferrique. La liqueur sulfureuse retenant l'acide phosphorique a été chauffée pour chasser le sulfhydrate ammoniac et réunie à la liqueur alcaline qui renfermait la majeure partie de l'acide phosphorique.

L'oxyde de manganèse dissous dans la liqueur séparée de l'oxyde de fer a été précipité par le carbonate de potasse ajouté en excès, puis chauffé dans un courant d'hydrogène pour être dosé à l'état d'oxyde manganoux.

La liqueur alcaline contenant l'acide phosphorique a été saturée d'acide chlorhydrique, évaporée à siccité et le résidu repris par l'eau. Il s'est séparé ainsi une faible quantité de silice. L'acide phosphorique a été dosé ensuite à l'état de sous-phosphate ferrique, au moyen d'une quantité déterminée d'oxyde ferrique ajoutée à la dissolution et précipitée suivant la méthode de M. Berthier.

La soude a été déterminée en dissolvant le minéral dans l'acide chlorhydrique, saturant la liqueur acide par l'ammoniacque et séparant la liqueur ammoniacale des phosphates de fer et de manganèse qui se sont précipités. Cette liqueur

On voit maintenant que les 0^e,0033 d'oxygène qui figurent à part, à la suite de l'oxyde manganoux, seraient bien insuffisants pour amener à un degré d'oxydation supérieur à celui d'oxyde manganoux, la totalité du manganèse contenu dans le minéral. Cet excédant d'oxygène doit, à mon avis, être attribué à un mélange accidentel de peroxyde de manganèse réparti, en faible quantité, dans la masse du minéral. Ces mélanges se montrent d'ailleurs fréquemment sur les minerais manganésifères. L'analyse peut donc être présentée ainsi qu'il suit :

		Oxygène.	Rapp.
Acide phosphorique.	0,4125	0,2311	10
Oxyde ferrique.	0,2562	0,0785	3
Oxyde manganoux. '	0,2308	0,0518	} 0,0658 3
Soude.	0,0547	0,0140	
Eau.	0,0265	0,0235	1
Silice.	0,0060		
Peroxyde de manganèse.	0,0106		
	<hr/>		
	0,9973		

On pourrait, à la vérité, supposer aussi que l'oxyde de fer contenu dans le minéral est à l'état d'oxyde ferreux ; dans ce cas, le manganèse devrait être à l'état d'oxyde manganique $\ddot{\text{Mn}}$. On aurait ainsi un phosphate ferreux et sodique $(\text{F}, \text{N})^3 \text{Ph}$ uni à un phosphate manganique $\ddot{\text{Mn}} \ddot{\text{Ph}}$; mais cette dernière combinaison est bien peu probable.

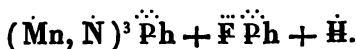
On sait que les sels à base d'oxyde manganique $\ddot{\text{Mn}}$ sont difficiles à obtenir et peu stables, surtout en présence des sels ferreux ; tandis que les sels ferriques et notamment les phosphates de cette base

sont bien déterminés et se conservent sans altération.

En admettant ainsi que, dans ce minéral, le fer soit à l'état d'oxyde ferrique et le manganèse à l'état d'oxyde manganoux : si l'on réunit l'oxygène de la soude à l'oxygène de l'oxyde manganoux, on observera entre les bases et l'acide phosphorique les rapports suivants :

$$1 : 3 : 3 : 10.$$

On pourra donc établir la formule :



Calculant la composition du minéral d'après cette formule, on trouve :

	En 10000 ^{es} .
2 atomes d'acide phosphorique.	178456 = 0,4263
1 at. d'oxyde ferrique.	97841 = 0,2338
2 1/2 at. d'oxyde manganoux.	111472 = 0,2663
1/2 at. de soude.	19545 = 0,0467
1 at. d'eau.	11248 = 0,0269
	418562
	1,0000

Ces nombres se rapprochent sensiblement de ceux que l'analyse m'a fournis. La proportion d'oxyde ferrique que j'ai obtenue est un peu plus forte ; il semble assez naturel d'attribuer cet excédant à un mélange d'oxyde ferrique.

Ce minéral serait donc un phosphate de peroxyde de fer, de protoxyde de manganèse et de soude renfermant un atome d'eau. Les substances qui s'en rapprochent le plus par leur composition et leur gisement sont : la *triplite*, l'*hétérosite*, la *triphylite*, l'*eisen-apatite* et le *pseudo-triplite* récemment découvert en Bavière. Sans recourir

à l'analyse, la triphylline et l'hétérosite se distinguent aisément du nouveau minéral par leur couleur : la première est gris-bleuâtre clair ; la seconde est d'un violet foncé. L'eisen-apatite ne présente ni le chatoiement ni la dureté du nouveau minéral. Elle ne dégage pas d'eau dans le tube, et elle contient de l'acide fluorique.

La triplite offre, dans sa cassure, un éclat gras et vitreux. Le nouveau minéral présente une cassure lamelleuse, mais terne, et des clivages très-apparens.

La poussière de la triplite est grise ; celle du nouveau minéral est brune.

La triplite fondue à la flamme du chalumeau donne un globule magnétique ; le nouveau minéral fournit un globule non magnétique.

La triplite se dissout même à froid, dans l'acide sulfurique étendu de quatre fois son volume d'eau ; la dissolution présente une teinte vert pâle. Exposée à la chaleur, elle ne subit aucun changement.

Le nouveau minéral ne se dissout pas dans le même acide étendu d'eau, tant que la liqueur reste froide. Par l'effet de la chaleur, la dissolution s'opère lentement et la liqueur se colore en rouge violacé.

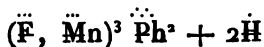
La triplite se dissout aisément dans l'acide nitrique, en laissant quelquefois un faible résidu d'oxyde noir de manganèse. Le nouveau minéral n'est attaqué par cet acide qu'à l'aide d'une longue digestion à chaud : une quantité notable de matière reste sans se dissoudre.

Le pseudo-triplite dont je viens de lire la description dans le recueil d'analyses par M. Rammeisberg (3^e supplément, 1847) offre la composition suivante, suivant M. Delff :

350 NOUVEAU PHOSPHATE DE FER, ETC.

			Oxygène.	Rapp.
Acide phosphorique. . .	0,3571		0,2000	10
Oxyde ferrique.	0,5100	0,1530	} 0,1770	9
Oxyde manganique. . .	0,0807	0,0240		
Eau.	0,0452		0,0400	2
Résidu insoluble. . . .	0,0070			
	<hr/>			
	1,0000			

M. Delff lui donne pour formule :



Cette substance trouvée à Bodenmais, en Bavière, présente, comme on le voit, une composition notablement différente de celle du minéral du département de la Haute-Vienne.

D'après les caractères que j'ai exposés ci-dessus je pense que le phosphate de fer, de manganèse et de soude des environs de Chanteloube doit être classé comme espèce distincte; je propose de lui donner le nom d'*alluaudite*, comme hommage à Alluau, honorablement connu dans les sciences et dans les arts par de bons et utiles travaux.

