

# TRAVAUX PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ.

## Sur la nature et la composition chimique d'un minéral de cobalt provenant du Katanga,

par A. SCHOEP.

(Communiqué à la Rédaction, le 11 juillet 1921.)

On trouve dans la mine de l'Etoile près d'Elisabethville (Katanga) un minéral noir, ressemblant à de l'anhracite, brillant, à éclat vitreux, à cassure conchoïdale et d'une dureté comprise entre 3 et 4. Sa poussière est noire brunâtre. Son poids spécifique est de 3.128. Il présente tous les caractères d'un minéral colloïdal. Examiné au microscope sous une épaisseur très faible, il devient translucide et paraît être une matière parfaitement homogène, de couleur brune sans action sur la lumière polarisée. Son indice de réfraction, déterminé par la méthode de Becke, est supérieur à celui du liquide le plus réfringent employé dans ce procédé, notamment 1,75 (iodure de méthylène).

Le minéral se dissout dans HCl concentré avec dégagement de chlore. Il ne renferme pas de manganèse, mais donne les réactions du cuivre et du cobalt.

Les morceaux que j'en possède remplissent les vides existants dans de la malachite et de la chrysocolle.

Dans la mine on le trouve en couche minces ou en rognons.

On peut sans grande difficulté en isoler des fragments qui, à l'œil nu, paraissent absolument purs. Mais on constate à l'aide du microscope que la malachite et la chrysocolle sont disséminées à tel point dans le minéral noir qu'il ne faut pas songer à l'en séparer par les procédés ordinaires. Par contre, la malachite et la chrysocolle sont les deux seuls minéraux étrangers auxquels le minéral noir est mélangé.

Une première analyse faite sur un matériel soigneusement trié à la main sous le microscope, et que j'appelle échantillon I, a donné :

	Ia	Ie
perte au feu	20.64	. . .
Si O <sub>2</sub>	2.86	. . .
Cu O	23.24	. . .
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	. . .	51.96

Comme j'avais des raisons de considérer la quantité de cuivre trouvée comme étant en dessous de la réalité, j'ai fait encore les trois dosages de silice et de cuivre dont voici les résultats :

	Iib	Iic	Iid
SiO <sub>2</sub>	2.75	2.85	2.47
CuO	25.39	26.06	25.15

ce qui fait pour Cu O une moyenne de 25,53 et pour Si O<sub>2</sub> 2,69.

Le cuivre fut dosé sous forme de  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Le cobalt ramené sous forme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puis réduit à l'état de Co.

En dosant le cobalt directement comme  $\text{Co}_3\text{O}_4$  on trouve des résultats toujours trop élevés; ce qui est connu d'ailleurs. La moyenne des résultats obtenus par cette méthode a été de 53,02 %  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , même après lavage du précipité déjà calciné. Je cite ce chiffre sans m'y arrêter d'avantage.

Pour les analyses Ia, Ib, Ic, Id, on est parti de 0,500 gr. du minéral; l'analyse 1e a été faite sur 0.6032 gr. qui ont donné 0,2305 gr. de cobalt métallique c.-à-d. 38,21 de Co correspondant à 51,96 de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Malgré tout le soin que l'on peut y mettre on ne parvient pas à débarrasser le minéral de toute la malachite et de toute la chrysocolle qu'il contient, tant s'en faut. J'avais espéré pouvoir l'en isoler plus complètement en essayant l'extraction à l'aide d'un électro-aimant. Mais cette méthode n'a donné aucun résultat. Le minéral noir n'est pas du tout magnétique contrairement à ce qu'on pourrait attendre d'un minéral aussi riche en cobalt. La malachite au contraire se laissait attirer par l'électro-aimant, mais elle entraînait mécaniquement trop de minéral noir; le procédé ne valait rien. Il fallait donc bien s'en tenir au procédé de triage à la main sous le microscope ou à l'aide d'une loupe puissante.

Une nouvelle quantité du minéral noir fut préparée de la sorte (échantillon II). Voici les résultats des différents essais faits sur cet échantillon II.

	Ila	Ilb	Ilc	IId
perte au feu	20.58	—	—	—
$\text{H}_2\text{O}$	—	—	14.59	15.97
$\text{SiO}_2$	—	2.42	—	—
$\text{CuO}$	—	26.21	25.32	—
$\text{Co}_3\text{O}_4$	—	—	—	—

L'eau a été dosée par la méthode de Penfield<sup>(1)</sup>.

0,5157 gr. du minéral noir (IId) ont donné 0,0824 gr. d'eau soit 15,97 %; 0,5284 gr. ont donné 0,0771 gr. d'eau, soit 14,59 %; 0,500 gr. du minéral perdent par calcination jusqu'à poids constant 0,1029 gr. ou 20,58 %;

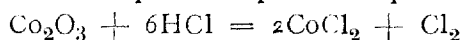
0,500 gr. du minéral ont donné 0,0121 gr. de  $\text{SiO}_2$ , ou 2,42 %; 0,1312 gr. de  $\text{Cu}_2\text{S}$  ou 26,21 % du  $\text{CuO}$ ; 0,4968 gr. ont donné 0,1258 gr. de  $\text{CuO}$  ou 25,32 %.

On peut évaluer  $\text{Co}_3\text{O}_4$  par différence.

Le minéral dégage du chlore quand on le dissout dans l'acide chlorhydrique concentré. Comme il ne renferme pas de man-

(1) Amer. Journ. Sc. 3<sup>e</sup> Ser. vol. 48, 1894, p. 31.

ganèse, le dégagement de chlore ne peut être dû qu'à la présence d'oxyde cobaltique, d'après l'équation :



Se basant sur celle-ci, il est aisé de trouver la quantité de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  contenue dans le minéral. Le chlore est reçu dans une solution d'iodure de potassium ; l'iode mis en liberté est dosé par une solution d'hyposulfite N/10.

Deux analyses ont été faites.

1° *analyse* : 0,200 gr. du minéral (II) mettent en liberté une quantité d'iode correspondant à 11,08 cm<sup>3</sup> d'hyposulfite N/10.

2° *analyse* : 0,200 gr. (II) correspondant à 11,38 cm<sup>3</sup> d'hyposulfite N/10. Ceci fait une moyenne de 11,24 cm<sup>3</sup> d'hypo ou 56,20 cm<sup>3</sup> d'hypo N/10 pour 1 gr. du minéral (II) correspondant à 0,1992 gr. c.-à-d. 46,63 % de  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

J'ai dit que le minéral ne renferme pas d'autres minéraux étrangers que la malachite et la chrysocolle. Puisqu'on y trouve de la silice et de l'acide carbonique, il est clair que ces corps ne peuvent provenir que des deux minerais de cuivre en question. Les quantités de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{CO}_2$  servent donc de base à l'évaluation des quantités de malachite et de chrysocolle mélangées au minéral noir.

L'anhydride carbonique a été dosé par différence en soustrayant de la perte au feu la quantité d'eau trouvée par la méthode de Penfield. Mais avant de soustraire de la perte au feu les 15,28 % d'eau trouvés, il a été tenu compte d'une petite correction à effectuer aux 20,58 % de perte par calcination.

En calcinant le minéral qui renferme  $\text{CoO}$  et  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , il y a oxydation de  $\text{CoO}$  par l'oxygène de l'air ; d'autre part  $\text{Co}_2\text{O}_3$  passe à l'état de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en cédant de l'oxygène. La correction à faire de ce chef à la perte au feu globale dépend de la quantité de  $\text{CoO}$  présente dans le minéral.

En tenant compte des 46.63 %  $\text{Co}_2\text{O}_3$  trouvés et des 51.96 % de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  correspondant à tout le cobalt du minéral on trouve qu'il y a 6.48 % de  $\text{CoO}$  dans la substance.

On trouve d'autre part que les 46.63 de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  donnent 1.49 % d'oxygène, tandis que les 6.48 % en exigent 0.46 % pour passer à l'état de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La différence qui est de 1.03 % vient donc en déduction des 20.58 % de perte au feu. Tous les calculs sont basés sur la composition du minéral exprimée par les résultats des meilleures analyses, notamment :

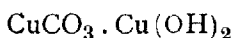
perte au feu	20.58	(IIa)
Si O <sub>2</sub>	2.42	(IIb)
Cu O	25.76	(moyenne de IIb et IIc)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	51.96	(Ie)

Après avoir corrigé la perte au feu et introduit les quantités relatives de CoO et de Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la composition devient :

perte au feu	19.55	}	H <sub>2</sub> O . . .	15.28
			CO <sub>2</sub> . . .	4.27
SiO <sub>2</sub>	2.42			
CuO	25.76			
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46.63			
CoO	6.48			
	100.84			

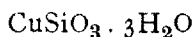
Co<sub>2</sub> est évalué par différence.

La malachite a pour formule



La formule de la chrysocolle est moins certaine.

La chrysocolle n'est pas un minéral cristallisé, comme la malachite, on lui attribue la formule



qui répond, d'autre part, assez bien à une analyse de la chrysocolle du Katanga, due à M. Van Engelen et citée par H. Buttgenbach<sup>(1)</sup>, et que je reproduis ici

SiO <sub>2</sub>	33.05
Cu	34.95
H <sub>2</sub> O	22.92
O et traces de As, Fe, Ca	9.08

D'après les quantités de CO<sub>2</sub> et de SiO<sub>2</sub> présentes dans le minéral noir on peut évaluer avec assez d'exactitude les poids respectifs de malachite et de chrysocolle qu'il contient ou ce qui revient au même les poids de CuO, SiO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O qu'il faut déduire de la composition donnée plus haut pour que celle-ci se rapproche d'avantage de la composition du minéral noir pur.

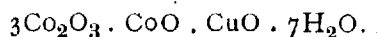
On arrive ainsi aux résultats suivants :

H <sub>2</sub> O	11.44
CuO	7.26
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46.63
CoO	6.48

et en rapportant à 100 on a :

H <sub>2</sub> O	15.93
CuO	10.11
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64.93
CoO	9.02

ce qui conduit à la formule




---

(1) Description des Minéraux du Congo Belge. Ann. du Musée du Congo Belge 1910.

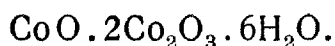
Le minéral noir a certaines propriétés qui le distinguent de tous les minéraux de ce genre que l'on connaît. Tous ces hydroxydes renfermant une quantité dominante de cobalt sont des colloïdes et mieux encore des mélanges de plusieurs hydroxydes colloïdaux.

Pour ne citer que ceux qui me paraissent se rapprocher le plus du minéral noir, je mentionnerai l'*hétérogénite* décrite par A. Frenzel <sup>(1)</sup> et la *schulzénite* décrite par P. Maertens <sup>(2)</sup>.

Frenzel attribue à l'*hétérogénite*, après déduction des éléments étrangers qu'elle contient, la composition :

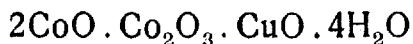
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	64.61
CoO . . . . .	14.61
H <sub>2</sub> O . . . . .	20.78

qu'il rend par la formule



Voici la description qu'il donne de l'*hétérogénite* :

C'est un minéral amorphe, compacte, se présentant en rognons ou en masse botryoïdes, de cassure conchoïdale. Il est peu brillant. Sa couleur est noir, noir brunâtre. Calciné il est noir comme du charbon. Sa poussière est brune. Dureté de la calcite. Poids spécifique 3.44. La *schulzénite* à laquelle P. Maertens attribue la formule



aurait d'après cela la composition suivante :

Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	35.50
CoO . . . . .	32.08
CuO . . . . .	17.01
H <sub>2</sub> O . . . . .	15.83.

La *schulzénite* est un minéral amorphe, de couleur noire, à cassure conchoïdale, de densité 3.39 et d'une dureté de 3.5.

Traité par HCl elle dégage du chlore, comme l'*hétérogénite* d'ailleurs.

La *schulzénite* n'a jamais plus été signalée depuis, et je crois bien qu'on peut en dire autant de l'*hétérogénite*.

Le British Museum possède un échantillon de *schulzénite* que j'ai pu comparer au minéral noir de l'Etoile. Alors que la *schulzénite* n'a pas plus d'éclat que de la poix, le minéral noir ressemble à s'y méprendre à de l'anhracite très brillant. Mais c'est la seule différence palpable entre les deux minéraux. Je n'ai jamais vu d'*hétérogénite*.

Mais la description est assez claire. Peut-on dire que l'on se trouve devant une nouvelle espèce minérale? Je ne le crois pas. Certes les compositions chimiques des trois minéraux ne sont

(1) Journ. für praktische Chemie 1872, p. 401.

(2) Bulletin de la Société française de Minéralogie 1896, XIX, p. 211.

guère comparables au premier abord. Mais lorsqu'il s'agit de minéraux colloïdaux — et c'est bien le cas ici — les formules ne peuvent être prises trop à la lettre.

Maintenant que la composition de ce minéral noir de l'Etoile est connue, on peut se demander si avec la schulzénite et l'hétérogénite ils ne représentent pas un seul et même minéral provenant de l'oxydation et de l'hydrolyse de certains sulfures, arséniures et autres minéraux de cobalt cristallins. Les produits de cette oxydation ne renfermeront pas seulement du cobalt, mais éventuellement tout autre métal dont les sulfures auront subi le même sort.

On ne sait pas d'où vient la schulzénite. Elle fut trouvée dans une collection.

L'hétérogénite vient de Schneeberg. Elle renfermait cuivre, bismuth, fer, aluminium, calcium et magnésium.

Le minéral noir de l'Etoile ne renferme que du cuivre comme métal étranger. Rien d'étonnant d'ailleurs puisqu'on le trouve au milieu des masses de malachite.

Ces hydroxydes de cobalt au moment de leur formation sont très probablement à l'état d'hydroxyde cobaltique. Les composés cobaltiques sont peu stables et on peut admettre qu'avec le temps ils se transforment en composés cobalteux. Les quantités de  $\text{CoO}$  renfermées dans ces minéraux dépendraient de leur âge, en quelque sorte.

Le cuivre que l'on trouve, tant dans la schulzénite que dans le minéral de l'Etoile, y est mélangé mécaniquement d'une manière très intime ; la plus petite parcelle du minéral révèle en effet toujours la présence du cuivre.

Le nom d'hétérogénite étant plus ancien que celui de schulzénite, je suis d'avis que c'est le premier qu'il faut employer pour désigner ces hydroxydes cobalteux cobaltiques plus ou moins purs.

Ces minéraux n'ayant plus jamais été signalés depuis leur découverte j'ai cru qu'il était intéressant de faire connaître leur présence dans la mine la plus connue du Katanga.

Dans toute la partie de cette région qui s'étend d'Elisabethville à Ruwé le cobalt n'est pas rare ; on le trouve en petite quantité dans beaucoup de roches et minéraux. J'ai déjà attiré l'attention sur ce fait dans une note présentée à la Société géologique de Belgique mais qui n'est pas encore publiée.

Je viens en outre de recevoir le premier échantillon d'un minéral primaire de cobalt dont on trouvera la description dans ce Bulletin. Il n'est pas impossible que l'on découvre un jour au Katanga des gisements importants de cobalt, dont l'exploitation pourrait se faire avec profit.