

# ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

A. JOLY

## Recherches sur les composés du nobium et du tantale

*Annales scientifiques de l'É.N.S. 2<sup>e</sup> série*, tome 6 (1877), p. 125-186

<[http://www.numdam.org/item?id=ASENS\\_1877\\_2\\_6\\_\\_125\\_0](http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1877_2_6__125_0)>

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1877, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'É.N.S. » (<http://www.elsevier.com/locate/ansens>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme  
Numérisation de documents anciens mathématiques  
<http://www.numdam.org/>

# RECHERCHES

SUR LES

## COMPOSÉS DU NIOBIUM ET DU TANTALE,

PAR M. A. JOLY,  
AGRÉGÉ PRÉPARATEUR A L'ÉCOLE NORMALE.

---

### INTRODUCTION.

Les belles recherches de M. Marignac sur les fluosels du niobium et du tantale l'ont conduit à indiquer un procédé de séparation de ces deux corps assez précis pour permettre d'obtenir les acides niobique et tantalique à l'état de pureté, de fixer définitivement leurs formules et leurs équivalents. Les formules des combinaisons oxygénées, des chlorures et fluorures tendraient à rapprocher le niobium et le tantale du vanadium, que les travaux de M. Rosecœ ont permis de classer définitivement, par l'ensemble de ses propriétés chimiques, dans la série du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine. Est-ce là la place que devraient occuper ces deux métaux dans une classification naturelle?

Je me suis proposé d'étudier, au point de vue des analogies chimiques, un certain nombre de combinaisons, jusqu'ici peu connues, du niobium et du tantale, et de combler ainsi quelques lacunes que présente leur histoire.

Ces recherches sont actuellement poursuivies. Dans le présent travail, j'examinerai les combinaisons du niobium et du tantale avec l'azote et le carbone, quelques composés fluorés, enfin divers sels obtenus par voie sèche, dont l'étude pourra, je l'espère, jeter quelque jour sur la constitution si complexe des minéraux niobifères et tantalifères.

Un travail de ce genre exigeait des quantités notables de deux corps

très-rares et dont la préparation, à l'état de pureté, présente de grandes difficultés. M. H. Sainte-Claire Deville a mis à ma disposition, dans son laboratoire de l'École Normale, une riche collection de minéraux et des produits d'une grande pureté, préparés par lui, il y a quelques années, en vue de la détermination des densités de vapeur des chlorures niobique et tantalique. Qu'il me soit permis de le remercier ici des conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer et que son expérience de ces deux corps rares rendait si précieux.

Berzélius <sup>(1)</sup>, H. Rose <sup>(2)</sup> et M. Marignac <sup>(3)</sup> ont, au début de leurs études sur le niobium et le tantale, résumé les travaux de leurs devanciers. En 1869, M. Rammelsberg <sup>(4)</sup> a publié la monographie de ces deux métaux, en adoptant les formules et les interprétations du savant chimiste de Genève; cette monographie, je n'ai donc pas à la refaire ici. Malgré cela, l'histoire du niobium et du tantale, qui a passé depuis le commencement de ce siècle par des phases si diverses, est encore trop peu connue pour que je puisse me dispenser d'y revenir brièvement.

## I. — HISTORIQUE.

Quelques minéraux rares renferment, constamment associés, deux acides métalliques à très-forte densité, dont les propriétés chimiques présentent de si nombreuses analogies qu'ils ont été pendant longtemps confondus.

Dans un minéral d'Amérique (la *colombite*), Hatchett signala, en 1801, l'existence d'un nouveau métal, qu'il désigna sous le nom de *columbium*. Ekeberg, en 1802, trouva dans un minéral de Kimito, en Finlande (*tantalite*), et dans un minéral d'Ytterby (*yttrotantalite*) un métal qu'il crut nouveau, le *tantale*. Quelques années plus tard, Wollaston, en 1809, identifiait ces deux corps, et, lorsque Berzélius publia, en 1824, ses travaux sur l'acide extrait des tantalites de Suède, l'acide tantalique subsista seul.

<sup>(1)</sup> BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*, 1846, t. II, p. 348.

<sup>(2)</sup> H. ROSE, *Pogg. Annalen*, t. LXIII, p. 317; *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XIII, p. 350 (1845).

<sup>(3)</sup> MARIGNAC, *Archives de Genève*, t. XXIII, p. 167 (1865).

<sup>(4)</sup> RAMMELSBERG, *Pogg. Annalen*, t. CXXXVI, p. 177 et 352.

Les minéraux de Suède et de Finlande renferment, nous le savons aujourd'hui, des mélanges variables d'acides niobique et tantalique, mais où ce dernier prédomine; aussi les propriétés assignées par Berzélius à l'acide étudié par lui différaient-elles peu de celles que l'on attribue à l'acide tantalique. Ce n'est que dans les dernières éditions de son *Traité de Chimie* qu'il décrit comme appartenant à l'acide tantalique quelques réactions de l'acide niobique, d'après les travaux de Wöhler. Ce dernier, en effet <sup>(1)</sup>, en 1838, signala dans le pyrochlore l'existence d'un acide qu'il crut être de l'acide tantalique; il obtenait, par l'action du chlore sur un mélange de cet acide et de charbon, deux chlorures, l'un jaune, l'autre blanc, et il essaya de prouver que la modification incolore était une combinaison du chlorure de tantale avec l'acide tantalique, c'est-à-dire un oxychlorure; or l'acide du pyrochlore est en réalité de l'acide niobique titanifère sans mélange d'acide tantalique <sup>(2)</sup>.

Les tantalites des diverses localités présentent des variations très-notables de densité; il en est de même des acides que l'on en extrait (niobite du Groënland,  $D = 5,37$ ; tantalite de Kimito,  $D = 7,85$ ). H. Rose, frappé de ces divergences, fut conduit à les étudier de plus près, et poursuivit, de 1844 à 1862, une longue série de recherches publiées aux *Annales de Poggendorff* <sup>(3)</sup>.

Il fut amené à distinguer dans ces minéraux :

L'acide *tantalique* d'Eckeberg et de Berzélius (tantalites de Suède et de Finlande),

et deux autres acides :

L'acide <i>niobique</i>	} mélangés en diverses proportions dans les tantalites (colombites) de l'Amérique du Nord et du Boden- mais, en Bavière;
L'acide <i>pélopique</i>	

le premier caractérisé par un chlorure blanc, le second par un chlorure jaune.

<sup>(1)</sup> WÖHLER, *Pogg. Annalen*, t. XLVIII, p. 83.

<sup>(2)</sup> RAMMELSBERG, *Pogg. Annalen*, t. CXLIV, p. 191.

<sup>(3)</sup> H. ROSE a résumé, dans son *Traité de Chimie analytique*, édition française, vol. I, ses travaux sur le niobium et le tantale.



Mais, remarquant bientôt que l'acide extrait du premier chlorure pouvait donner naissance au second et réciproquement, ces deux acides devinrent deux degrés d'oxydation différents d'un même métal, le *niobium* :

L'acide *niobique*,  $\text{NbO}^2$ , correspondant au chlorure jaune;

L'acide *hyponiobique*,  $\text{Nb}^2\text{O}^3$ , correspondant au chlorure blanc.

Ces deux acides, qui ont été étudiés comparativement par Rose avec le plus grand soin, offrent une similitude de propriétés chimiques que l'on est peu habitué à rencontrer chez deux oxydes différents d'un même métal <sup>(1)</sup>; il est impossible, en effet, de passer par oxydation de l'acide  $\text{Nb}^2\text{O}^3$  à l'acide niobique  $\text{NbO}^2$ , ou par chloruration du chlorure hyponiobique au chlorure niobique.

Berzélius avait donné à l'acide tantalique la formule  $\text{Ta}^2\text{O}^3$ . H. Rose, reprenant l'étude des tantalites de Suède et de Finlande, crut devoir adopter la formule  $\text{TaO}^2$  <sup>(2)</sup>. C'est l'isomorphisme supposé de l'acide tantalique et de l'acide stannique qui le conduisit à changer les formules de Berzélius; les tantalites des environs de Fahlun renferment, en effet, des quantités considérables de bioxyde d'étain.

Une tantalite de Finbo a donné à Berzélius :

Acide tantalique.....	66,99
Bioxyde d'étain.....	16,75

et un oxyde d'étain natif de la même localité :

Acide tantalique.....	12,22
Bioxyde d'étain.....	83,65

La coexistence de l'acide tantalique et de l'acide titanique  $\text{TiO}^2$  dans quelques minéraux s'expliquait ainsi facilement par une identité de composition <sup>(3)</sup>.

Quant à l'acide niobique, les analogies étroites qu'il présente avec

(1) « L'acide hyponiobique et l'acide niobique ne se comportent du reste, sous aucun rapport, comme deux degrés d'oxydation d'un même métal; ils se comportent plutôt comme les oxydes de deux métaux différents » (H. Rose, *Chimie analytique*, t. I<sup>er</sup>, p. 331).

(2) H. ROSE, *Pogg. Annalen*, t. XCIX, p. 80.

(3) Quelques points de rapprochement avec l'acide antimonique firent songer un moment H. Rose à donner à l'acide tantalique la formule  $\text{Ta}^2\text{O}^5$ ; mais elle ne semblait point justifiée par l'analyse des tantalates (H. ROSE, *loc. cit.*).

l'acide tantalique lui firent attribuer la formule  $\text{NbO}^2$ . La composition de l'acide hyponiobique découle de l'analyse du chlorure correspondant, qui, si l'on donne au chlorure niobique la formule  $\text{NbCl}^2$ , doit se formuler  $\text{Nb}^2\text{Cl}^3$ . Suivant Rose, l'acide hyponiobique entrerait seul dans la composition des minéraux niobifères.

L'isomorphisme de la niobite et du wolfram constaté par G. Rose venait à l'appui de cette manière de voir; mais alors n'eût-il pas fallu attribuer également à l'acide tantalique une formule analogue à celle de l'acide tungstique? Ce dernier se rencontre presque toujours dans les tantalites; les tantalites de Brodbo, près Fahlun, en renferment 6 pour 100 (Berzélius); les wolframs de Zinnwald et de Limoges renferment fréquemment les acides niobique et tantalique.

Ce sont les différences de densités considérables que présentent les acides extraits des diverses tantalites qui ont amené H. Rose à soumettre ces acides à un nouvel examen. Il s'en faut de beaucoup pourtant que son acide hyponiobique présentât tous les caractères d'une matière unique; la densité varie, en effet, de 5,2 à 6,5 pour l'acide obtenu par la fusion au bisulfate de potasse.

En 1864, M. Marignac expliqua nettement la cause des singularités que présenteraient, suivant H. Rose, les deux degrés d'oxydation du niobium : l'acide niobique du chimiste allemand n'était qu'un mélange d'acides niobique et tantalique; quant à l'acide hyponiobique provenant de la décomposition par l'eau du chlorure blanc, c'est l'acide *niobique* pur.

L'étude chimique et cristallographique d'un grand nombre de fluosels avait permis à M. Marignac de mettre en évidence l'isomorphisme des fluosilicates, des fluostannates, des fluotitanates, des fluozirconates, et d'établir d'une façon définitive les formules de la silice et de la zircon; l'acide tungstique ne lui a fourni que des oxyfluorures; mais la comparaison de ces fluosels aux fluotitanates correspondants lui montra que, dans ces composés,  $\text{O}^2 = 16$  et  $\text{Fl} = 19$  pouvaient se remplacer comme éléments isomorphes <sup>(1)</sup>.

L'acide extrait de la niobite du Groënland <sup>(2)</sup> donne un fluorure

---

<sup>(1)</sup> *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LXIX, p. 75.

<sup>(2)</sup> *Archives de Genève*, t. XXIII, p. 173.

isomorphe dans presque toutes ses combinaisons avec les fluorures alcalins ou métalliques, avec les fluorures titanique  $\text{Ti}^2\text{Fl}^4$ , stannique  $\text{Sn}^2\text{Fl}^4$  et l'oxyfluorure tungstique  $\text{W}^2\text{O}^4\text{Fl}^2$ . Si l'on compare, par exemple, les combinaisons de ces fluosels avec le fluorure de potassium, on trouve que, pour 2 équivalents de fluor combinés au potassium, le fluorure niobique en renferme 3; l'isomorphisme serait inexplicable si l'on n'admettait que c'est un oxyfluorure  $\text{Nb}^2\text{O}^2\text{Fl}^3$ . La formule de l'acide niobique devient alors  $\text{Nb}^2\text{O}^5$  et son équivalent  $\text{Nb}^2 = 94$ .

Si l'on fait cristalliser le fluoxyniobate de potasse  $2\text{KFl}$ ,  $\text{Nb}^2\text{O}^2\text{Fl}^3$  dans l'acide fluorhydrique concentré, il donne le fluoniobate  $2\text{KFl}$ ,  $\text{Nb}^2\text{Fl}^5$ .

Si l'on s'adresse, pour obtenir les fluosels précédents, à l'acide extrait des colombites de Haddam ou du Bodenmais, on obtient toujours, en même temps que le fluoxyniobate de potasse, un fluosel beaucoup moins soluble, et cela en proportion d'autant plus grande que la densité du minéral est plus élevée. C'est le fluotantalate de potasse, isomorphe du fluoniobate, et auquel il convient d'attribuer une formule analogue,  $2\text{KFl}$ ,  $\text{Ta}^2\text{Fl}^5$ . La formule  $\text{Ta}^2\text{O}^5$  de l'acide tantalique se trouve en même temps fixée, ainsi que l'équivalent du tantale ( $\text{Ta}^2 = 182$ ). M. Marignac mettait ainsi en évidence, d'une façon très-nette, l'association constante de l'acide niobique et de l'acide tantalique dans les colombites ou tantalites <sup>(1)</sup>, et le procédé dont il s'est servi est encore aujourd'hui le procédé le plus exact de séparation des deux acides <sup>(2)</sup>.

Les recherches sur les chlorures de niobium, publiées à la même époque par MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, apportèrent une confirmation précieuse aux vues de M. Marignac <sup>(3)</sup>.

La densité de vapeur du chlorure jaune s'accorde avec la formule

<sup>(1)</sup> Hermann avait constaté déjà la présence de l'acide tantalique dans certaines colombites, mais son procédé de séparation était imparfait. — Blomstrand, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 168 (1865), par la publication d'un travail achevé depuis deux ans, vint confirmer les principaux résultats annoncés par M. Marignac : le chlorure hyponiobique était un oxychlorure  $\text{Nb}^4\text{Cl}^2\text{O}^3$ . M. Blomstrand admit depuis l'interprétation de M. Marignac.

<sup>(2)</sup> MARIGNAC, *Archives de Genève*, t. XXV, p. 17 (1866).

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, 12 juin 1865, t. LX, p. 1221.

$\text{Nb}^2\text{Cl}^6$ ; quant au chlorure blanc (chlorure hyponiobique de H. Rose), la densité de vapeur et les analyses lui assignent la composition d'un oxychlorure  $\text{Nb}^2\text{O}^2\text{Cl}^3$ . MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ont démontré synthétiquement la présence de l'oxygène dans ce composé, que l'on peut obtenir en faisant passer un grand nombre de fois le chlorure en vapeurs sur de l'acide niobique porté au rouge (').

Les acides extraits des deux chlorures présentent d'ailleurs des propriétés identiques.

La couleur, les points de fusion et d'ébullition ne permettent guère de distinguer le chlorure de tantale du chlorure jaune de niobium; sa densité de vapeur et les analyses effectuées par MM. Deville et Troost concordent parfaitement avec la formule  $\text{Ta}^2\text{Cl}^5$ . On n'a pas obtenu jusqu'ici d'oxychlorure de tantale.

Ainsi se trouve expliquée l'erreur de H. Rose. Par suite du mélange constant des acides niobique et tantalique, son chlorure jaune était un mélange, à proportions variables, des chlorures niobique et tantalique, dont les points de fusion et d'ébullition sont si voisins.

M. H. Deville a, en effet, déterminé les nombres suivants :

	Chlorures	
	niobique.	tantalique.
Points de fusion . . . . .	194	203
Points d'ébullition . . . . .	240,5	226

Quant à son chlorure hyponiobique (oxychlorure), volatil sans fusion vers 400 degrés et que l'on peut séparer facilement par distillation des chlorures précédents, il a pu lui fournir un acide pur, le véritable acide niobique. Les observations si complètes de H. Rose sur l'acide hyponiobique et ses principales combinaisons ne sont donc pas perdues pour la Science.

L'association constante des acides niobique et tantalique, la présence de l'acide titanique dans les minéraux niobifères et les procédés imparfaits de séparation employés avant M. Marignac ont permis d'expliquer les erreurs dans lesquelles sont tombés deux savants de grand mérite, MM. de Kobell et Hermann.

---

(') *Comptes rendus et Archives de Genève*, t. XXVIII, p. 166 (1867).

*Dianium*. — En 1860, M. de Kobell <sup>(1)</sup> remarqua que, si l'acide extrait d'un certain nombre de minéraux (columbites d'Amérique et du Groënland, œschynite, samarskite) donne, avec l'acide chlorhydrique et l'étain, la dissolution bleue obtenue par Wöhler avec l'acide extrait du pyrochlore, cette réaction ne se produit pas avec l'acide extrait des columbites du Bodenmais. Réservant donc pour l'acide extrait de ces dernières et étudié par Rose le nom d'*acide hyponiobique*, il proposa le nom d'*acide dianique* pour l'acide extrait des autres minéraux.

Hermann expliqua la particularité que présente l'acide niobique des columbites du Bodenmais par la présence d'une assez forte proportion d'acide tantalique; en séparant avec soin l'acide tantalique, l'acide métallique, ainsi purifié, se comporte exactement comme celui que l'on extrait des autres minéraux.

MM. H. Sainte-Claire Deville et Damour <sup>(2)</sup> ont également montré que, quelle que fût sa provenance, l'acide niobique pur donnait, avec le zinc et l'acide chlorhydrique, une coloration bleue.

L'œschynite, suivant les analyses de Marignac, est un niobotitanate de protoxyde de cérium, renfermant de la thorine, sans traces d'acide tantalique <sup>(3)</sup>.

*Ilménium*. — M. Hermann avait annoncé la présence dans un minéral de l'Oural (yttro-ilménite) d'un nouvel acide, l'acide ilménique, qu'il retrouva depuis dans la plupart des minéraux niobifères <sup>(4)</sup>. M. Marignac constata que les acides métalliques extraits des niobites de diverses provenances, et qui lui avaient servi dans ses recherches, ne renfermaient aucune trace de cet acide, et que les réactions indiquées comme caractéristiques de l'acide ilménique étaient dues au mélange de l'acide niobique avec les acides tantalique et titanique, par suite de l'imperfection des procédés de préparation employés <sup>(5)</sup>.

Il n'y aurait pas lieu d'insister davantage sur ce prétendu métal nouveau si M. Hermann n'avait publié sur ce sujet un très-long Mémoire

<sup>(1)</sup> *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIX, p. 291; et t. LXXXIII, p. 193 et 449.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, t. LIII, p. 1044.

<sup>(3)</sup> MARIGNAC, *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. XIII, p. 5.

<sup>(4)</sup> HERMANN, *Journal für praktische Chemie*, t. XXXVIII, p. 91 et 119.

<sup>(5)</sup> MARIGNAC, *Archives de Genève*, t. XXV, p. 5.

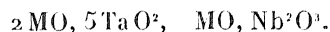
dans lequel il maintient l'existence de l'acide ilménique et reprend l'ancienne thèse de Rose sur les composés oxygénés du niobium <sup>(1)</sup>. M. Hermann se refuse à considérer le chlorure blanc de Rose comme un oxychlorure; il lui attribue la formule  $Nb'^2Cl^3$ . L'équivalent  $Nb'^2 = 114,3$  diffère peu de  $Nb^2O^2 = 110$ ; aussi la densité de vapeur calculée de son chlorure s'accorde-t-elle aussi bien avec la densité trouvée par MM. Deville et Troost qu'avec le nombre que l'on déduit de la formule  $Nb^2O^2Cl^3$  et de l'équivalent  $Nb^2 = 94$  :

Trouvé.	Calculé	
	d'après Marignac.	d'après Hermann.
7,87 — 7,89	7,48	7,64

Il n'en est plus de même pour le chlorure jaune  $Nb'Cl^3$ . Dans leur Mémoire *Sur les densités des vapeurs obtenues à des températures très-élevées* <sup>(2)</sup>, MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost donnent comme densité du chlorure de niobium 10,9 et pour le chlorure de tantale 9,6. Mais il y a eu interversion dans les nombres : 9,6 représente la densité du chlorure niobique. Si l'on compare, avec M. Hermann, à ce nombre erroné la densité calculée de son chlorure (11,32), l'accord est satisfaisant; il y a désaccord visible si l'on prend comme terme de comparaison le nombre rectifié donné par M. Deville <sup>(3)</sup>; on a, en effet,

Trouvé.	Calculé	
	d'après Marignac.	d'après Hermann.
9,6	9,4	11,32

Traités par l'eau, ces deux chlorures donneraient naissance à deux composés oxygénés du niobium, l'acide *niobeux*  $Nb'^2O^3$ , l'acide *niobique*  $Nb'O^3$ ; à ces deux acides Hermann en joint un troisième, l'acide *hypo-niobique*  $Nb'O^2$ , qui se rencontrerait dans le ferro-ilménite, la samarskite, la fergusonite, l'œschynite, le pyrochlore et l'euxénite. Il conserve à l'acide tantalique la formule  $TaO^2$ ; les niobites et tantalites, isomorphes pourtant, deviennent alors



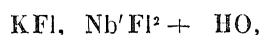
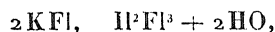
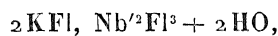
<sup>(1)</sup> HERMANN, *Journal für prakt. Chemie*, nouvelle série, t. III, p. 373; et t. IV, p. 178.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, t. LVI, p. 891.

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, séance du 12 juin 1865.

L'ilménium ne donnerait qu'un chlorure jaune  $\text{Il}^2\text{Cl}^3$  ( $\text{Il}^2 = 104,75$ ), dont la densité de vapeur n'a pas été déterminée.

Les fluoxyniobates de M. Marignac seraient, d'après M. Hermann, des fluorures et même des mélanges de fluosels niobeux et ilménieux. Il existerait en effet, suivant lui, quatre sels de même forme cristalline :



Il est à remarquer que, si ces sels ont même forme cristalline, ils ont également des compositions centésimales bien voisines; ils présentent plutôt le caractère de sels incomplètement purifiés, souillés tantôt de fluosel tantalique, tantôt de fluosel titanique. Si l'on prend la moyenne des analyses données par Hermann et qu'on la compare au fluoxyniobate lamellaire, on a :

		Marignac (moyenne).
Acides métalliques.....	44,18	44,36
Potassium.....	25,15	25,92
Fluor.....	33,31	31,72
Eau.....	6,25	5,87

L'écart le plus considérable s'observe pour le fluor, dont les procédés de dosage sont si imparfaits.

Le procédé de séparation des acides niobique, tantalique et titanique par les fluosels ne peut donner que des résultats approchés, et ce n'est qu'après de nombreuses cristallisations, et quand on dispose de quantités de matières assez considérables pour qu'on puisse chaque fois en sacrifier une partie, que l'on peut espérer obtenir par l'analyse des nombres concordants.

Enfin, suivant M. Hermann, les fluoniobates n'existeraient point; ce seraient des fluosels niobeux acides. Le fluoniobate de potasse  $2\text{KFl}, \text{Nb}^2\text{Fl}^5$  deviendrait  $2\text{KFl}, \text{Nb}^{1/2}\text{Fl}^3 + 2\text{HFl}$ , et cela parce que 100 parties de ce sel ont perdu dans un creuset fermé à une température inférieure au rouge, 12,50 pour 100 d'acide fluorhydrique. La conclusion ne me semble pas légitime; le fluoniobate de potasse est peu stable, et l'on peut tout aussi bien dire que, par calcination à basse

température et sous l'influence de la vapeur d'eau,  $2\text{KFl}, \text{Nb}^2\text{Fl}^5$  se transforme lentement en un fluoxyniobate,  $2\text{KFl}, \text{Nb}^2\text{O}^2\text{Fl}^3$  avec perte de  $2\text{HFl}$ . La perte ainsi calculée s'élèverait à 13,11 pour 100.

La présence d'acide fluorhydrique libre dans ce composé ne peut d'ailleurs se concilier avec ce fait que, fondu avec un excès d'oxyde de plomb, il ne présente aucune perte de poids.

## II. — MINÉRAUX.

Les matières que j'ai eues à ma disposition, et qui m'ont fourni l'acide niobique dont je me suis servi dans le cours de cette étude, sont de deux sortes :

1° De l'oxychlorure de niobium cristallisé très-pur, préparé par M. H. Sainte-Claire Deville, il y a quelques années. Il avait été débarrassé par distillation de la petite quantité de chlorure jaune de niobium qui se produit simultanément, et qui pouvait renfermer un peu de chlorure de tantale. Sa décomposition par l'eau fournit un acide très-pur, et dans lequel on ne put constater la présence de l'acide tantalique.

2° Des minéraux niobifères de diverses provenances :

Niobite du Groënland.....	(D : 5, 37)
Niobite de Middleton.....	(D : 5, 68)
Niobite de Chanteloube.....	(D : 5, 6 à 5, 7)

Ces minéraux ne différant pas de ceux qui ont été analysés par Mari-gnac, et pour lesquels il a déterminé la proportion d'acide tantalique, je n'ai pas cru devoir les étudier à nouveau.

A l'acide tantalique, que j'ai pu retirer du traitement des minéraux ci-dessus, est venu se joindre celui qui provenait :

1° De la décomposition par l'eau d'une petite quantité de chlorure de tantale fondu provenant des préparations de M. Deville ;

2° Du traitement d'une *tantalite* de Limoges, aujourd'hui très-rare, que je dois à l'obligeance de M. Damour, et d'une *ytrotantalite* de Kârarfvet.

La *tantalite* de Limoges a été décrite pour la première fois et analysée par M. Damour <sup>(1)</sup> ; mais les analyses publiées depuis par Jenzsch

---

(1) DAMOUR, *Annales des Mines*, t. XIII (1848).



et Chandler <sup>(1)</sup> montrent que ce minéral n'a pas une composition bien constante et indiquent la présence de la zircon. J'ai dû, avant d'en extraire les acides niobique et tantalique, m'assurer de la présence de ce corps. De plus, on n'a jamais jusqu'ici déterminé les proportions d'acide tantalique et niobique que renferme cette tantalite, et la densité (7,64-7,65) déterminée par M. Damour, si on la compare aux densités des tantalites de Finlande et de Suède analysées par Rammelsberg <sup>(2)</sup>, montre que ce minéral doit être un des plus riches en acide tantalique. La densité de l'échantillon que j'avais entre les mains est de 7,58.

L'analyse effectuée par la fusion au bisulfate de potasse, d'après les méthodes connues, donne

Acide tantalique.....	73,14
Acide niobique (titanifère).....	6,63
Acide stannique.....	2,85
Acide tungstique.....	traces
Zircone.....	0,85
Protoxyde de fer.....	14,97
Protoxyde de manganèse.....	1,56
	<hr/> 100,00

Je me suis borné à déterminer dans la liqueur qui ne renfermait plus que des oxydes de fer et de manganèse le rapport de ces deux oxydes. On a rapporté par le calcul à 100 de matière employée.

L'*yttrotalite de Kårarfvet*, sur gangue, sans indices de cristallisation, très-impure, que j'ai eue à ma disposition en quantité beaucoup plus considérable, nécessitait une étude préliminaire. Elle m'avait été fournie sous le nom de *hjelmite*. La densité et la composition s'éloignent de celles qui ont été assignées à ce minéral par Nordenskjöld.

Ce dernier <sup>(3)</sup> lui attribue une densité de 5,82; les bases dominantes sont les protoxydes d'urane et de fer et l'yttria; l'eau y entre pour 3,26 pour 100; acides niobique et tantalique, 62,42; acides stannique et tungstique, 6,56.

Rammelsberg en a donné depuis une analyse qui s'éloigne nota-

---

<sup>(1)</sup> DANA, *Descriptiv. Mineralogy*, Londres, 1874, p. 515.

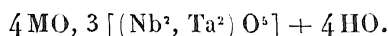
<sup>(2)</sup> RAMMELSBURG, *Pogg. Annalen*, t. CXLIV, p. 63.

<sup>(3)</sup> NORDENSKJÖLD, *Pogg. Annalen*, t. CXI, p. 287.

blement de la précédente (<sup>1</sup>). Elle renferme d'après lui, outre les oxydes signalés par Nordenskjöld et dans des proportions différentes,

Eau.....	4,57	
Acide tantalique.....	54,52	} 70,87
Acide niobique.....	16,35	
Acide stannique.....	4,60	} 4,88
Acide tungstique.....	0,28	

La densité est de 6,77, et il lui attribue la formule



Divers échantillons, pris arbitrairement parmi les matériaux que j'avais entre les mains, ont présenté des densités variables de 6,40 à 6,76, sans que je puisse affirmer, d'après les analyses de quelques échantillons très-riches en acide tantalique, que la densité ne s'élève pas au-dessus de ce dernier nombre.

Sans me préoccuper de donner ici les analyses complètes qui ne présentent qu'un intérêt très-minime, j'indiquerai seulement les teneurs extrêmes en acides métalliques et en eau :

	I.	II.	
Acide tantalique.....	} 66,04	65,99	} 74,02
Acide niobique.....		8,03	
Acide stannique.....	8,53	} 9,46	
Acide tungstique.....	0,85		
Eau.....	1,12	0,82	

Cette matière présente plutôt les caractères d'un mélange à proportions variables d'une tantalite et d'une yttrotantalite dont elle renferme tous les principes constituants. Je n'ai pu d'ailleurs y trouver ni acide titanique ni zircone.

### III. — EXTRACTION DES ACIDES.

Si, pour les analyses, l'attaque des minéraux niobifères par le bisulfate de potasse, indiquée par Berzélius, peut être difficilement rem-

(<sup>1</sup>) RAMMELSBERG, *Deutsche Chemische Gesellschaft*, t. III, p. 947.

*Ann. de l'Éc. Normale*, 2<sup>e</sup> Série. Tome VI. — AVRIL 1877.

placée, il n'en est pas de même pour la préparation des acides métalliques.

M. H. Sainte-Claire Deville s'est servi, pour l'extraction de l'acide niobique des niobites, d'un procédé qui paraîtra peut-être plus complexe, mais qui, entre les mains d'un expérimentateur aussi habile, permettait d'arriver rapidement à un résultat précis. Le minéral finement pulvérisé, mélangé de charbon de sucre, est fortement calciné dans un creuset de charbon. Après traitement par l'acide chlorhydrique bouillant qui enlève l'étain, la majeure partie du fer et du manganèse, et par l'acide fluorhydrique étendu, on traite par le chlore sec dans un large tube de verre. L'oxychlorure de niobium peut aisément par distillations successives, dans le tube même, être séparé des autres chlorures plus volatils. On est certain, de cette façon, de s'être débarrassé du titane, avantage que ne présente pas l'attaque au bisulfate, suivie de la transformation en fluosels par la méthode de Marignac. L'étain est facilement éliminé; quant au tungstène, sa présence est signalée par son chlorure rouge, toujours d'ailleurs en très-faible quantité; il se trouve rejeté avec une petite quantité de chlorure de tantale et de niobium.

J'ai utilisé ce traitement au chlore gazeux pour l'attaque de la hjelmite, en le modifiant légèrement suivant le but différent qu'il s'agissait d'atteindre. Ici, en effet, l'acide tantalique domine et la séparation du chlorure tantalique d'une petite quantité d'oxychlorure de niobium présenterait de grandes difficultés.

Le minéral en poudre très-fine est intimement mélangé avec  $\frac{1}{5}$  de son poids de carbonate de soude sec et  $\frac{1}{8}$  de charbon de sucre; le tout est calciné pendant cinq à six heures dans un creuset de charbon de cornue à la température des essais de fer; on opérait chaque fois sur 150 à 200 grammes de hjelmite. On transforme les acides niobique, tantalique et titanique, comme je le montrerai plus loin, en un mélange d'azoture et de carbure. En reprenant par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant la masse fortement agglomérée et semi-fondue, on enlève l'étain, le fer et la chaux, du moins en grande partie, ainsi qu'une petite quantité d'yttria. Une purification complète pourrait être obtenue par l'acide chlorhydrique gazeux agissant sur le résidu insoluble du premier traitement, mais cela ne présente aucun intérêt dans le cas actuel.

La matière, réduite ainsi à un très-petit volume et bien sèche, est attaquée par le chlore gazeux dans un large tube en verre de Bohême présentant plusieurs étranglements, en évitant d'élever la température au-dessus de celle qui est nécessaire pour la volatilisation des chlorures métalliques. Il ne se produit en général ici que des traces d'oxychlorure niobique; par déplacements successifs, on amène dans la dernière portion renflée du tube une petite quantité de chlorure de fer, d'oxychlorure rouge de tungstène et de chlorures niobique et tantalique entraînés. Quant aux chlorures d'étain, de titane et de silicium, beaucoup plus volatils, ils sont entraînés par le courant gazeux sous l'influence d'une légère élévation de température.

Dans la partie du tube où la matière avait été placée, on trouve une masse saline fondue empâtant une petite quantité de matière inattaquée et un résidu charbonneux très-divisé, que l'on sépare en reprenant par l'eau bouillante acidulée d'acide chlorhydrique. La dissolution renferme des chlorures d'uranium et de manganèse, et des chlorures ou oxychlorures d'yttrium et des métaux de la cérite.

Les chlorures de niobium et de tantale sont décomposés par l'eau; la liqueur décantée est remplacée par de l'eau pure, à deux ou trois reprises. La dernière eau de lavage qui surnage les acides est neutralisée par l'ammoniaque et abandonnée à l'étuve jusqu'à ce que toute odeur ammoniacale ait disparu; on reçoit sur un filtre l'ensemble des acides précipités; ils sont, en général, très-purs. Si l'on craignait la présence d'une petite quantité de fer ou de tungstène, on s'en débarrasserait en fondant les acides calcinés avec six fois leur poids d'un mélange à parties égales de soufre et de carbonate de soude, d'après les méthodes connues.

Quant aux liqueurs acides provenant de la décomposition par l'eau des chlorures et des lavages successifs, elles renferment une assez forte proportion d'acides métalliques que l'on peut précipiter complètement par l'ammoniaque. J'ai préféré m'appuyer sur une réaction qui n'avait pas été indiquée jusqu'ici : les acides niobique et tantalique, en solution chlorhydrique très-étendue, sont complètement précipités par l'acide sulfureux, surtout si l'on élève la température vers 70 ou 80 degrés. On obtient ainsi un précipité volumineux qui paraît être une combinaison de ces acides avec l'acide sulfureux. Le précipité peut

être aisément lavé avec de l'eau chargée d'acide sulfureux sans craindre qu'il passe à travers les filtres, avec cette précaution pourtant de ne pas interrompre les lavages; autrement, il se produit du sulfate d'acide niobique ou tantalique, qui colle les filtres et rend toute filtrations impossible. Par l'emploi de l'acide sulfureux, on évite la précipitation d'une petite quantité de fer que renferment les liqueurs acides et les eaux de lavage.

Ce traitement par le chlore paraîtra plus compliqué que l'attaque au bisulfate, quoique, dans ce dernier procédé, les lavages de quantités un peu considérables des sulfates d'acide niobique et tantalique soient longs et pénibles. Mais il a l'avantage de permettre de suivre toutes les phases de la préparation, et de voir nettement, lorsqu'il s'agit du traitement de matières aussi complexes que les yttrotantalites, les différentes impuretés qu'il s'agit d'éliminer. De plus, des matières aussi précieuses que l'yttria et les oxydes de la cérite peuvent être aisément recueillies.

Les acides métalliques hydratés ainsi obtenus sont dans les meilleures conditions pour être dissous dans l'acide fluorhydrique; pour la séparation des acides niobique et tantalique, je me suis strictement conformé aux prescriptions si nettes de M. Marignac, et les fluosels obtenus ont été purifiés par de nombreuses cristallisations.

J'ai adopté, dans le cours de cette étude, pour équivalent du niobium le nombre donné par M. Marignac ( $Nb^2 = 94$ ). L'analyse de deux échantillons du *fluoxyniobate de potasse lamellaire*, obtenus par le traitement de tous les acides métalliques qui ne provenaient pas de la décomposition par l'eau de l'oxychlorure, montre que ce nombre peut être admis.

En prenant pour formule du fluosel  $Nb^2 O^2 Fl^3, 2 KFl + 2 Aq$ , on a

	Calculé.		Trouvé.		Marignac (moyenne).
			I.	II.	
$Nb^2$ . . . . .	94	31,23	31,20	31,17	31,12
$2K$ . . . . .	78	25,91	25,70	25,73	25,92
$5Fl$ . . . . .	95	31,56	»	»	31,72
$2O$ . . . . .	16	5,32	»	»	»
$2Aq$ . . . . .	18	5,98	5,78	5,81	5,87
	301	100,00			
$Nb^2 O^2$ . . . . .	134	44,52	44,48	44,44	44,36
$2KO, SO^3$ . . .	174	57,82	57,24	57,39	57,82

Pour le tantale, j'ai admis également l'équivalent de M. Marignac  $Ta^2 = 182$ . Les analyses effectuées à plusieurs reprises sur des fluotantalates de potasse purifiés par de nombreuses cristallisations s'accordent très-sensiblement avec ce nombre. D'ailleurs, c'est ce même équivalent que l'on retrouverait en admettant pour le fluoxytantalate d'ammoniaque cubique une formule analogue au fluosel correspondant du niobium,  $3AzH^4Fl$ ,  $Ta^2O^2Fl^3$ , comme je le montrerai plus loin.

---

## CHAPITRE PREMIER.

### ESSAIS DE RÉDUCTION DU NIOBIUM ET DU TANTALE. CARBURES. AZOTURES.

---

On a vainement essayé jusqu'ici de préparer le niobium et le tantale métalliques; néanmoins les diverses tentatives faites dans ce but ont conduit à des résultats intéressants.

Nous savons aujourd'hui, d'après les travaux de M. Marignac <sup>(1)</sup>, que Rose, en réduisant par le sodium le fluoxyniobate de potasse, n'a pu obtenir que l'oxyde inférieur  $Nb^2O^2$ . En substituant le fluoniobate au fluoxyniobate, le savant chimiste de Genève obtint une poudre noire qui, par grillage, se transformait en acide niobique en absorbant de 35 à 38 pour 100 d'oxygène; le niobium pur devrait en absorber 42,5 pour 100. La matière renferme, en effet, de 0,9 à 1,05 d'hydrogène et correspond à un hydrure solide  $Nb^2H$ , provenant vraisemblablement de la décomposition par l'eau d'un alliage avec le sodium, pendant les lavages de la masse saline provenant de la réaction.

La réduction par l'aluminium des fluoniobates et fluotantalates de potasse donne des alliages cristallisés,  $NbAl^3$ ,  $TaAl^3$ .

Il est probable que la réduction par le sodium du fluotantalate de potasse exécutée par Berzélius et H. Rose ne leur a également donné qu'un hydrure.

En 1868, M. H. Sainte-Claire Deville <sup>(2)</sup>, essayant de réduire l'acide

---

<sup>(1)</sup> MARIGNAC, *Archives de Genève*, t. XXXI, p. 89.

<sup>(2)</sup> H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 180.

niobique par un mélange de carbonate de soude et de charbon dans un creuset de charbon à 1200 degrés, constata la production d'une matière cristallisée qui, fondue avec de la potasse, dégagait de l'ammoniaque. Le niobium se comporte donc, vis-à-vis de l'azote, comme le titane, qui, d'après les recherches de MM. Wöhler et Deville (<sup>1</sup>), absorbe si facilement l'azote de l'air qui traverse au rouge les parois des creusets ou les traces de ce gaz laissées dans les appareils.

En répétant cette expérience dans des circonstances variées et à des températures différentes, j'ai constaté que, toutes les fois que l'acide niobique et l'acide tantalique se trouvent portés à une haute température en présence du carbone, ce dernier élément se combinait également avec le niobium et le tantale.

#### I. — AZOTO-CARBURES ET CARBURE DE NIOBIUM.

On a opéré le plus souvent sur un mélange intime d'acide niobique, de carbonate de soude pur et de charbon de sucre dans les proportions suivantes :

Acide niobique.....	4 parties.
Charbon de sucre.....	1 »
Carbonate de soude sec.....	1 »

La substitution du carbonate de potasse au carbonate de soude donne de moins bons résultats. La masse fond plus facilement, s'imprègne dans les creusets qui se fendillent; on perd une quantité notable de matière et les produits obtenus restent fortement imprégnés de cyanure alcalin. Il est préférable d'employer un niobate acide,  $\text{KO}, 3\text{Nb}^2\text{O}^5$ , obtenu en faisant bouillir une dissolution de fluoxyniobate avec du bicarbonate de potasse, lavant le précipité et calcinant.

La matière est placée dans un creuset de charbon de cornue enveloppé d'un ou deux creusets de plombagine, suivant la température et la durée de chauffe. On a opéré à des températures comprises entre la température de fusion de la fonte et la température de fusion du nickel, soutenue pendant six à sept heures dans un grand fourneau à

---

(<sup>1</sup>) WÖHLER et H. DEVILLE, *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LII.

vent, alimenté avec du coke de cornue dont la combustion est activée par un ventilateur à vapeur.

Il est nécessaire le plus souvent de purifier les produits avant de les soumettre à l'analyse. Après pulvérisation, ils sont mis en digestion à la température ordinaire avec de l'acide sulfurique concentré, puis avec de l'acide étendu de son volume d'eau à 50 ou 60 degrés; on traite par l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus de réaction acide. On enlève ainsi de petites quantités d'alcalis. La matière séchée à basse température peut être ensuite traitée par HCl gazeux, au rouge sombre, dans un tube de verre: l'eau enlève des traces de chlorures alcalins; mais cette dernière purification est à peine nécessaire.

Traités par le chlore, les divers produits ainsi purifiés donnent du chlorure de niobium sans traces d'oxychlorure, ce qui montre que l'oxygène a été complètement expulsé. Il se forme en même temps une petite quantité de sesquichlorure de carbone, et le résidu de l'opération est du charbon très-divisé.

Le grillage à l'air ou dans l'oxygène se fait avec incandescence et donne un acide niobique volumineux; l'oxydation est d'autant plus rapide que la matière est plus riche en azote; les carbures cristallisés obtenus aux températures élevées ne brûlent que très-difficilement dans l'oxygène.

Chauffée avec les oxydes de cuivre ou de plomb, ils les réduisent avec un dégagement de chaleur considérable; l'oxyde de cuivre très-divisé est réduit avec une telle vivacité que le cuivre est projeté en gouttelettes fondues sur les parois du tube. C'est en mélangeant les matières avec un grand excès d'oxyde qu'on a effectué les dosages d'azote.

La détermination du carbone et du métal (calculé d'après le poids d'acide) <sup>(1)</sup> se fait par oxydation dans un courant d'oxygène sec et dépouillé d'acide carbonique. La matière est placée dans une nacelle de platine à la partie antérieure d'un tube de verre de Bohême de 50 à 60 centimètres de long; les gaz traversent ensuite une colonne d'oxyde de cuivre, puis du cuivre porté au rouge. L'acide carbonique

---

(1) 100 d'acide correspondent à 70,15 pour 100 de niobium.



desséché par son passage sur du chlorure de calcium est recueilli dans des tubes à potasse.

La proportion de carbone va en augmentant à mesure que le produit a été obtenu à une température plus élevée; il en est de même pour le métal.

Les résultats fournis par l'analyse peuvent être facilement interprétés en admettant que l'on a affaire à des mélanges d'un azoture  $\text{Nb}^2\text{Az}$  et d'un carbure  $\text{Nb}^2\text{C}^2$ , dont la composition serait représentée par les nombres suivants :

	$\text{Nb}^2\text{Az.}$		$\text{Nb}^2\text{C}^2.$
Niobium.....	87,04	Niobium.....	88,68
Azote.....	12,96	Carbone.....	11,32
	<hr/> 100,00		<hr/> 100,00

La méthode que j'ai dû employer pour la préparation de ces azotocarbures et carbures rend inévitable la présence d'une petite quantité d'alcali, que l'on peut déterminer en fondant avec du bisulfate d'ammoniaque, soit le résultat du grillage, soit la matière primitive.

Je décrirai quelques-uns de ces produits, en insistant particulièrement sur le carbure cristallisé  $\text{Nb}^2\text{C}^2$  obtenu à la température de fusion du nickel.

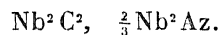
1° *Matière obtenue à la température de fusion de l'acier.* — Masse cristalline de couleur olive :

- I. 0,902 ont donné par combustion dans l'oxygène 1,127 d'acide et 0,2295 d'acide carbonique équivalant à  $\text{C} = 0,0625 = 6,92$  pour 100.
- II. 0,861, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont laissé dégager 34 centimètres cubes à zéro et sous la pression de 0,760, soit  $\text{Az} = 0,04275$ .
- III. 1,217 de matière provenant d'une préparation différente ont fourni 1,518 d'acide.
- IV. L'acide provenant de la combustion de la matière I renferme 0,004 de soude, ce qui correspond à 0,73 pour 100 de cyanure de sodium.

Cette correction effectuée, on trouve pour le rapport des équivalents de carbone et d'azote

$$\frac{5666}{3564} = 1,59.$$

La composition de ce produit s'écarte peu de



On a, en effet,

	Trouvé.			Calculé.
Nb <sup>2</sup> .....	87,98	»	87,82	88,01
C.....	6,80	»	»	6,74
Az.....	»	4,99	»	5,25

2° *Produit obtenu à la même température, un peu moins longtemps soutenue.*

- I. Dans l'oxygène, on obtient avec 0<sup>gr</sup>,727 de matière finement pulvérisée 0,903 d'acide et 0,177 d'acide carbonique, correspondant à 0,0482 de carbone.
- II. 0,914 ont donné 38 centimètres cubes d'azote à zéro et sous la pression de 760 millimètres, soit Az = 0,048.

La matière renferme un peu plus de cyanure que la précédente (0,97 pour 100). En effectuant les corrections, on a

Nb <sup>2</sup> .....	87,53	
C.....	6,44	
Az.....	»	5,08

Cette matière diffère peu de la précédente. Elle semble pourtant renfermer un peu moins de carbone. Le nombre trouvé pour l'azote est presque identique; mais le dosage en volume sur un poids de matière peu considérable et une quantité d'azote aussi faible présente peu de certitude.

La formule Nb<sup>2</sup>C<sup>2</sup>,  $\frac{4}{5}$ Nb<sup>2</sup>Az exigerait

Nb <sup>2</sup> .....	87,94
C.....	6,24
Az.....	5,82
	<hr/>
	100,00

3° *Obtenu à la température de fusion du nickel.* — Longues aiguilles très-fines douées d'un grand éclat. Couleur violacée. Cette matière a été obtenue au moyen du niobate acide de potasse KO, 3Nb<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.

Les cristaux ont été pulvérisés et purifiés avec le plus grand soin par l'acide sulfurique, comme je l'ai indiqué plus haut.

- I. 0,619 par grillage dans un creuset de platine à la flamme du bec Bunsen ont donné 0,782 d'acide; soit  $Nb^2 = 0,5486 = 88,62$  pour 100.  
 II. 0,3395 brûlés dans l'oxygène ont donné 0,429 d'acide; soit

$$Nb^2 = 0,301 = 88,65 \text{ pour } 100.$$

On a recueilli en même temps 0,141 d'acide carbonique correspondant à 0,0385 de carbone = 11,34 pour 100.

Ces nombres ne diffèrent pas de ceux qui correspondent au carbure  $Nb^2C^2$ . On a en effet

	Trouvé.		Calculé.
$Nb^2$ .....	88,62	88,65	88,68
C.....	»	11,34	11,32
		99,99	100,00

L'analyse faite sur les cristaux non purifiés m'avait conduit à des résultats bien différents.

- I. 0,956 par combustion dans l'oxygène donnèrent 1,197 d'acide et 0,374 d'acide carbonique.  
 II. Par combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,9145 n'ont donné que 3<sup>cs</sup>,6 d'azote à 15 degrés et 758 millimètres, soit  $Az = 0,0043 = 0,47$  pour 100.  
 III. En reprenant par le bisulfate d'ammoniaque l'acide de l'opération I, on en a retiré 0,033 de sulfate de potasse; soit pour la potasse 0,0178. Ce poids de potasse correspond à 0,0246 de cyanure de potassium renfermant 0,005 d'azote = 0,52 pour 100 de la matière analysée. Le dosage direct d'azote a donné 0,47.

L'azote trouvé par la combustion avec l'oxyde de cuivre provenait donc du cyanure mélangé; et, si l'on fait cette correction, on trouve pour le niobium le nombre 88,78, identique à celui que l'on a obtenu avec la matière purifiée.

L'action prolongée du cyanhydrate d'ammoniaque, au rouge vif, sur l'acide niobique donne des produits qui, par leur aspect extérieur, rappellent ceux que l'on obtient dans un creuset de charbon à la température de fusion du fer. Mais la transformation de l'acide est loin d'être complète; par l'attaque au chlore on obtient en effet un mélange de chlorure et d'oxychlorure, et, outre du charbon très-divisé, il reste

un résidu d'oxyde noir de niobium. De plus, la décomposition du cyanhydrate à la température élevée à laquelle la réduction se produit doit laisser la matière mélangée de charbon en quantité d'autant plus considérable que la température est plus élevée et que l'opération a duré plus longtemps.

Enfin la réduction, par un mélange de carbonate de soude et de charbon, des niobites du Groënland et de Chanteloube permet d'obtenir des carbures ou azotocarbures de niobium très-nettement cristallisés. Les cristaux se trouvent disséminés dans une masse demi-fondue, dans une fonte manganésifère renfermant une petite quantité d'étain. Le culot attaqué à plusieurs reprises par l'acide chlorhydrique bouillant permet d'isoler la matière cristalline; les produits varient suivant le niobite employé.

## II. — AZOTO-CARBURES ET CARBURE DE TANTALE.

L'acide tantalique réduit, dans les mêmes conditions que l'acide niobique, par un mélange de carbonate de soude et de charbon, dans un creuset de charbon, donne lieu également à des mélanges d'azoture et de carbure.

La carburation du tantale paraît cependant beaucoup plus facile que celle du niobium.

Le mélange suivant est celui qui a donné les résultats les plus nets:

Acide tantalique.....	6
Carbonate de soude fondu.....	1
Charbon de sucre.....	1

On peut lui substituer simplement du tantalate neutre de potasse  $\text{KO}, \text{Ta}^2\text{O}^5$ .

Comme la proportion d'alcali employée est beaucoup plus faible que lorsqu'il s'agit de réduire l'acide niobique, les produits obtenus ne renferment que des traces de cyanure alcalin.

L'analyse a été faite par les méthodes précédemment indiquées; les matières ne renferment que très-peu d'azote; ne possédant qu'une petite quantité de produits, cet élément n'a pas été dosé directement.

Les azoture et carbure de tantale purs renfermeraient :

Azoture $Ta^2Az$ .			Carbure $Ta^2C^2$ .		
$Ta^2$ .....	182	92,86	$Ta^2$ .....	182	93,82
Az.....	14	7,14	$C^2$ .....	12	6,18
	<u>196</u>	<u>100,00</u>		<u>194</u>	<u>100,00</u>

1° *Produit obtenu à la température de fusion de l'acier.* — Cristallin. Couleur bronze plus claire que pour le produit obtenu avec le niobium à la même température.

I. 0<sup>gr</sup>,4755 par combustion dans l'oxygène ont donné 0,542 d'acide tantanique (1); soit  $Ta^2 = 0,4443 = 93,43$  pour 100.

On a recueilli en même temps 0<sup>gr</sup>,102 d'acide carbonique  $C = 0,0278 = 5,84$  pour 100.

II. 0,646 par combustion, à l'air, dans un creuset de platine ont fourni 0,736 d'acide tantanique :

$$Ta^2 = 0,603 = 93,40 \text{ pour } 100.$$

Ce produit diffère peu du mélange  $Ta^2C^2 + \frac{1}{9}Ta^2Az$ .

On a en effet

	Trouvé.		Calcul <sup>1</sup> .
Tantale.....	93,43	93,40	93,72
Carbone.....	5,84		5,58
Azote (p. d.).....	0,73		0,70
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

2° *Carbure obtenu à la température de fusion du nickel.* — Jaune de laiton. Longues aiguilles très-fines et douées d'un grand éclat.

La matière brûle difficilement dans l'oxygène, ce qui ne permet pas de déterminer le carbone par la méthode précédemment indiquée.

La matière finement pulvérisée est traitée par l'acide sulfurique concentré à froid et par l'acide étendu à la température de 50 degrés; la liqueur ne renferme pas de sulfate alcalin. Le traitement par l'acide chlorhydrique gazeux au rouge sombre reste également sans résultat.

(1) 100 grammes d'acide tantanique correspondent à 81,98 de tantale.

Par grillage au moufle, 0<sup>gr</sup>,475 de matière donnent 0,543 d'acide tantalique :

$$\text{Ta}^2 = 0,445 = 93,71 \text{ pour } 100.$$

0<sup>gr</sup>,817 donnent 0,937 d'acide :

$$\text{Ta}^2 = 0,758 = 94,00.$$

La moyenne de ces nombres est 93,85.

Le carbure  $\text{Ta}^2\text{C}^2$  correspond à 93,82 pour 100 de tantale.

On obtient une matière d'un beau jaune de laiton, mais beaucoup mieux cristallisée, en réduisant à la température, de fusion du nickel le tantalite de Limoges, en poudre très-fine, par le carbonate de soude, dans un creuset de charbon. Il reste un culot de fonte très-dure, cassante, qui n'est que très-lentement attaqué par l'acide chlorhydrique bouillant; à mesure que le fer se dissout, on voit apparaître de longues aiguilles très-denses. Examinées au microscope, elles se montrent composées d'octaèdres; mais les cristaux sont trop petits pour qu'ils puissent être mesurés.

Si les cristaux sont plus nets, la matière est impure; elle retient en effet du fer et du manganèse dont on ne peut la débarrasser complètement; elle renferme en outre du carbure de niobium.

J'ai vérifié directement que l'azoture noir de tantale  $\text{Ta}^2\text{Az}$ , chauffé dans un creuset de charbon à la température de fusion de l'acier, se transformait partiellement en carbure. Partout où la matière avait le contact du charbon, elle a pris la couleur jaune de laiton du carbure de tantale. La matière renfermait 3,93 pour 100 de carbone.

Enfin j'ajouterai que le même produit paraît avoir été obtenu par Berzélius en chauffant l'acide tantalique dans un petit creuset de charbon. Il constata que la masse fortement agglomérée et noire à l'intérieur avait, au contact du charbon, la couleur du laiton; il crut avoir obtenu ainsi du tantale métallique.

### III. — AZOTURES DE TANTALE ET DE NIOBIUM.

J'ai admis précédemment l'existence d'azotures de formules  $\text{Ta}^2\text{Az}$ ,  $\text{Nb}^2\text{Az}$  qui jusqu'ici n'ont pas été décrits.

Ces azotures s'obtiennent par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure correspondant ou sur l'acide.

H. Rose avait constaté <sup>(1)</sup>, en faisant réagir l'ammoniaque sur les chlorures de niobium et de tantale, la production d'une matière noire qu'il regarda tout d'abord comme du niobium et du tantale métalliques. Mais, lorsque Wöhler eut montré que les cristaux cubiques des hauts-fourneaux, considérés jusque-là comme du titane métallique, renfermaient de l'azote, Rose reprit l'étude des produits obtenus par lui et constata qu'ils dégageaient de l'ammoniaque par la fusion avec la potasse; il avait donc préparé ainsi des azotures; il n'en détermina pas la composition.

*Azoture Ta<sup>o</sup>Az<sup>s</sup>.* — En étudiant l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de tantale, j'ai obtenu deux azotures.

Le chlorure de tantale préparé dans un tube en verre de Bohême, par l'action du chlore sur un mélange d'acide tantalique pur et de charbon de sucre fortement calciné, a été déplacé trois fois dans le tube même, afin de s'assurer qu'il ne renfermait pas d'oxychlorure niobique et de le débarrasser d'une petite quantité de chlorure de silicium formé aux dépens du verre. Le tube renfermant le chlorure de tantale est introduit rapidement, après qu'on en a ouvert les deux bouts, dans un tube de verre plus large préalablement bien desséché. L'ammoniaque est lentement absorbée à la température ordinaire; mais, à l'approche de quelques charbons, une réaction très-vive se produit et du chlorhydrate d'ammoniaque se volatilise. La matière gonfle et prend une couleur jaune d'or. Si l'on continue à faire passer l'ammoniaque pendant plusieurs heures, de façon à compléter la réaction et à volatiliser le chlorhydrate d'ammoniaque, le tube se trouve rempli d'une matière amorphe rouge foncé, très-volumineuse. Dans les parties du tube où la couche est très-mince, sa couleur est d'un beau rouge de cuivre, bleue par transparence.

Analysée à cet état, elle est loin de présenter une composition bien constante; elle renferme encore du chlorhydrate d'ammoniaque, des traces de chlorure de tantale qui s'est trouvé soustrait à l'action de

---

(<sup>1</sup>) H. ROSE, *Pogg. Annalen*, t. CVI, p. 141; et t. C, p. 146.

l'ammoniaque par l'azoture formé à sa surface, d'autant plus qu'on a employé du chlorure de tantale plus compacte.

La matière pulvérisée rapidement est de nouveau soumise à l'action d'un courant de gaz ammoniac parfaitement sec, dans un tube de verre, au rouge sombre, jusqu'à ce qu'il ne soit plus possible de constater trace de volatilisation du sel ammoniac; on laisse refroidir dans le courant de gaz.

La matière se présente alors sous la forme d'une poudre amorphe d'un rouge vif. Fondue avec de la potasse, elle dégage de l'ammoniaque. Chauffée à l'air sur une lame de platine, elle se transforme rapidement avec incandescence en acide tantalique. Elle réduit l'oxyde de cuivre à une température peu élevée, en dégageant de l'azote. Le dosage de ce dernier élément a été fait en chauffant la matière avec un grand excès d'oxyde de cuivre, comme pour une analyse organique.

I. 0,435 ont donné par grillage 0,472 d'acide tantalique, soit

$$\text{Ta}^2 = 0,387 = 88,84 \text{ pour } 100.$$

0<sup>sr</sup>,689 brûlé par l'oxyde de cuivre ont dégagé 63 centimètres cubes d'azote à 12 degrés et 757<sup>mm</sup>,5 de pression, soit en poids 0<sup>g</sup>,076 = 11,03 pour 100.

II. 0,364 par grillage ont donné 0,395 d'acide correspondant à

$$\text{Ta}^2 = 0,324 = 88,93 \text{ pour } 100.$$

0<sup>g</sup>,3555 ont fourni 0,386 d'acide

$$\text{Ta}^2 = 0,316 = 89,01.$$

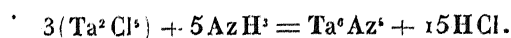
	I.	II.
Tantale.....	88,84	88,93
Azote.....	» 11,03	89,01

Dans l'analyse I, le rapport des équivalents d'azote et de tantale ( $\text{Ta}^2$ ) est  $\frac{78,18}{48,81} = 1,614$ , soit  $\frac{5}{3}$ .

La formule  $\text{Ta}^6\text{Az}^5$  exigerait

$\text{Ta}^6$ .....	88,63
$\text{Az}^5$ .....	11,37
	<hr/> 100,00

Cet azoture résulterait de la réaction





L'excès de tantale observé dans l'analyse II doit être attribué à une perte d'azote. A une température peu supérieure à celle où l'on volatilise le chlorhydrate d'ammoniaque, cet azoture éprouve déjà une perte sensible, noircit et donne un composé moins riche en azote.

*Azoture, Ta<sup>2</sup> Az.* — La matière précédente, chauffée au rouge vif dans un courant de gaz ammoniac parfaitement sec, pendant six à sept heures, perd les  $\frac{2}{3}$  de l'azote qu'elle contient. On obtient ainsi une poudre amorphe, de couleur noire, inattaquable par tous les acides, excepté par un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique.

100 parties d'azoture Ta<sup>6</sup> Az<sup>5</sup> ont donné 95,65 de ce nouveau produit; la transformation en azoture Ta<sup>2</sup> Az exigerait 95,51.

L'analyse ne laisse d'ailleurs aucun doute, quoiqu'elle accuse un excès d'azote, indiquant que la transformation n'a pas été complète.

0<sup>gr</sup>,507 donnent par grillage 0,564 d'acide tantalique, soit

$$\text{Ta}^2 = 0,464 = 91,52 \text{ pour } 100.$$

0,898 dégagent par combustion avec de l'oxyde de cuivre 57<sup>cc</sup>,5 d'azote à 14 degrés et 758<sup>mm</sup>,3 de pression, ou en poids 0,0686 = 7,64 pour 100.

Le rapport des équivalents d'azote et de tantale est  $\frac{54,57}{50,24} = 1,08$ .

La formule Ta<sup>2</sup> Az exigerait

Tantale.....	92,86
Azote.....	7,14
	<hr/>
	100,00

Cette transformation de l'azoture rouge en azoture noir sous l'action de l'ammoniaque présente une très-grande difficulté. La présence d'une petite quantité d'air ou de vapeur d'eau laissée dans les appareils suffit pour troubler le résultat final; l'acide tantalique n'est pas en effet réductible en azoture par l'ammoniaque, comme les acides niobique et titanique.

C'est certainement un mélange des deux azotures précédemment décrits que H. Rose avait obtenus; car la température à laquelle il opérait, dans un tube de verre, trop élevée pour ne pas décomposer en

partie l'azoture  $Ta^6 Az^5$ , n'était pas suffisante pour le transformer entièrement en azoture noir  $Ta^2 Az$ .

Par suite des difficultés que l'on rencontre à se procurer du chlorure de niobium exempt d'oxychlorure, j'ai étudié uniquement l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de tantale; mais les analogies si étroites entre le niobium et le tantale signalées par M. Marignac, et que j'ai été à même de vérifier bien souvent, permettent de prévoir que les deux chlorures doivent se comporter vis-à-vis de l'ammoniaque d'une manière identique.

Cette transformation d'un azoture en un autre moins riche en azote dans un courant d'ammoniaque est analogue à la transformation signalée par M. Wöhler <sup>(1)</sup> de l'azoture de titane  $Ti^3 Az^2$  ( $Ti = 25$ ) en un azoture plus simple auquel les analyses de MM. Friedel et Guérin <sup>(2)</sup> assignent la formule  $Ti^2 Az$ .

Ce même azoture  $Ti^2 Az$  se produit également, comme l'ont montré MM. Friedel et Guérin, lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque sur l'acide titanique au rouge vif. En est-il de même pour le niobium et le tantale?

L'acide tantalique irréductible par l'hydrogène n'est pas altéré par l'ammoniaque aux températures élevées.

Rose obtint avec l'acide niobique, dans les mêmes circonstances, une poudre noire; la matière avait perdu 5,2 pour 100 de son poids et fourni 14,31 pour 100 d'eau.

On calcule pour la composition du produit

Niobium . . . . .	74,0
Oxygène . . . . .	16,4
Azote . . . . .	9,6
	<hr/>
	100,0

Rammelsberg <sup>(3)</sup> fait remarquer que cette composition se rapproche de celle qui correspond à la formule  $Nb^2 O^2 Az$  (azoture de niobyle) et qui exigerait

Niobium . . . . .	75,80
Oxygène . . . . .	12,90
Azote . . . . .	11,30

<sup>(1)</sup> WÖHLER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXIII, p. 46.

<sup>(2)</sup> FRIEDEL et GUÉRIN, *Annales de Chimie et de Physique*, 5<sup>e</sup> série, t. VIII, p. 51.

<sup>(3)</sup> RAMMELSBURG, *Pogg. Annalen*, t. CXXXVI, p. 372.

*Ann. de l'Éc. Normale*. 2<sup>e</sup> Série. Tome VI. — MAI 1877.

La matière obtenue par Rose renfermait encore de l'acide inaltéré. Mais l'existence d'un tel composé offre peu de probabilités, et l'hypothèse la plus naturelle est que la réduction était fort incomplète. M. H. Sainte-Claire Deville, par l'action répétée de l'ammoniaque sur l'acide niobique, obtint une réduction plus avancée.

16<sup>gr</sup>,30 d'acide ont donné, après une chauffe prolongée au rouge blanc,

14<sup>gr</sup>,58, perte = 8,09 pour 100;

après une deuxième chauffe,

13<sup>gr</sup>,68, perte = 16,07 pour 100;

après une troisième

13<sup>gr</sup>,30, perte = 18,40 pour 100.

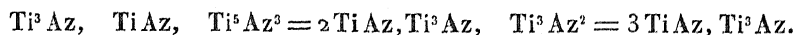
La transformation complète de  $\text{Nb}^2\text{O}^5$  en  $\text{Nb}^2\text{Az}$  exigerait une perte de 19,4 pour 100.

J'ai pu constater moi-même que, sans atteindre le nombre théorique, la perte de poids que l'on observe, lorsque l'on chauffe de l'acide niobique au rouge vif dans un courant de gaz ammoniac, dépassait de beaucoup la valeur que Rose lui assigne.

La poudre noire obtenue présente tous les caractères d'un azoture mélangé d'un excès d'acide; et, si l'on n'obtient pas une réduction plus complète, il faut l'attribuer à la difficulté d'éloigner toute trace d'humidité pendant cinq à six chauffes successives dans un tube de porcelaine; de plus, au rouge blanc, l'acide s'agglomère, et la réduction ne peut être que superficielle.

#### IV. — SUR LES CUBES DE TITANE DES HAUTS-FOURNEAUX.

En étudiant les combinaisons du titane avec l'azote, Wöhler <sup>(1)</sup> a admis l'existence de quatre composés ( $\text{Ti} = 25$ ):



MM. Friedel et Guérin <sup>(2)</sup> ont montré dernièrement que l'azoture

<sup>(1)</sup> WÖHLER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXIII, p. 43.

<sup>(2)</sup> FRIEDEL et GUÉRIN, *Annales de Chimie et de Physique*, 5<sup>e</sup> série, t. VIII, p. 51.

TiAz devait être considéré comme un mélange de sesquioxyde de titane et d'azoture, et, qu'en faisant passer de l'ammoniaque au rouge vif sur l'acide titanique, on obtenait, en se plaçant dans de bonnes conditions, l'azoture  $Ti^2Az$ .

Le composé  $Ti^3Az^2$ , qui résulte de l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de titane, se transforme au rouge, dans un courant de gaz ammoniac, en un composé moins riche en azote  $Ti^2Az$ .

Quant à l'azoture  $Ti^3Az$ , Wöhler n'en a admis l'existence que pour expliquer la composition des cubes de titane des hauts-fourneaux.

On sait que ces cristaux ont été longtemps considérés comme du titane métallique, et que l'illustre chimiste de Göttingen a signalé le premier dans cette matière la présence de l'azote et du carbone. MM. Wöhler et H. Sainte-Claire Deville ont d'ailleurs montré directement qu'à une température élevée un mélange d'acide titanique et de charbon absorbait l'azote.

Les cubes des hauts-fourneaux constitueraient, d'après Wöhler, un azotocyanure de titane  $TiC^2Az, 3(Ti^3Az)$ .

Le cyanure  $TiC^2Az$  n'a jamais été obtenu seul, et les observations sur lesquelles on s'est fondé pour admettre l'existence d'un tel composé peuvent être, ce me semble, diversement interprétées.

1° Traités par le chlore, les cubes donnent du chlorure de titane et une petite quantité d'une matière cristallisée, le chlorocyanure de titane, qui a été reproduit synthétiquement par Wöhler<sup>(1)</sup>,  $CyCl, 2TiCl^2$ .

Or les cristaux renferment des cyanures alcalins et alcalino-terreux dont il est excessivement difficile de les débarrasser. Le chlorure de cyanogène ne proviendrait-il pas simplement de l'action du chlore sur ces cyanures?

2° Les cubes sont oxydés par la vapeur d'eau; il se dégage de l'ammoniaque et du cyanhydrate d'ammoniaque.

La matière renferme du carbone et de l'azote. Le cyanhydrate d'ammoniaque peut être considéré comme résultant de l'action de l'ammoniaque au rouge sur le carbone.

L'explication donnée par Wöhler est suffisante, elle ne me semble pas nécessaire.

---

(1) WÖHLER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXIII, p. 219.

Les cubes de titane ne seraient-ils pas plus simplement un mélange d'un carbure de titane  $Ti^2C^2$  et de l'azoture  $Ti^2Az$ , si nettement étudié par MM. Friedel et Guérin? La formule donnée par Wöhler deviendrait alors  $Ti^2C^2, 4(Ti^2Az)$ , et le titane se comporterait exactement comme le niobium et le tantale vis-à-vis de l'azote et du carbone.

Les nombreux essais de reproduction des cubes de titane, que j'ai tentés à des températures et dans des circonstances très-diverses, montrent que l'on peut obtenir des mélanges à proportions variables d'azoture  $Ti^2Az$  et de carbure  $Ti^2C^2$ . On se rapproche du carbure en opérant à des températures de plus en plus élevées.

L'étude de ces composés obtenus avec le titane fera l'objet d'un Mémoire spécial.

---

## CHAPITRE II.

### FLUOXYTANTALATES.

---

Lorsqu'on dissout l'acide niobique hydraté dans l'acide fluorhydrique, en présence de fluorures alcalins ou métalliques, on obtient, comme l'a montré M. de Marignac<sup>(1)</sup>, des sels bien cristallisés résultant de la combinaison de l'oxyfluorure  $Nb^2O^2Fl^3$  avec les autres fluorures. Ce n'est qu'en faisant cristalliser les sels précédents dans l'acide fluorhydrique concentré que les fluosels obtenus renferment le fluorure  $Nb^2Fl^5$ .

L'acide tantalique hydraté se dissout également dans l'acide fluorhydrique, mais les composés obtenus en présence de divers fluorures ne correspondent pas aux fluoxyniobates<sup>(2)</sup>, isomorphes des fluonio-bates; ils doivent être considérés comme renfermant le fluorure de tantale  $Ta^2Fl^5$ . Ces fluotantalates se décomposent quand on les traite par l'eau pure, et M. de Marignac ne décrit aucun sel analogue aux fluoxyniobates.

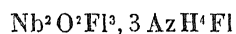
---

(<sup>1</sup>) MARIGNAC, *Archives de Genève*, t. XXIII, p. 270.

(<sup>2</sup>) MARIGNAC, *Archives de Genève*, t. XXVI, p. 107.

En substituant le fluorure ammonique à l'acide fluorhydrique pour dissoudre l'acide tantalique, on peut préparer des fluoxytantalates.

L'acide niobique hydraté disparaît dans une dissolution concentrée et chaude de fluorure ammonique aussi facilement que dans l'acide fluorhydrique, et l'on obtient par refroidissement le fluoxyniobate cubique



en octaèdres réguliers, limpides et volumineux.

Si l'on traite de même un mélange d'acides niobique et tantalique hydratés (<sup>1</sup>), il se produit, quelle que soit la composition du mélange, des cristaux identiques, par leur forme, aux précédents.

Ainsi 20 grammes d'acides métalliques extraits de la hjelmite de Kârarivët, débarrassés d'étain et de tungstène, ont été dissous par le fluorure d'ammonium en solution concentrée et chaude. Par refroidissement, il s'est produit un abondant dépôt de cristaux octaédriques. Par de nouvelles concentrations, on retire des cristaux identiques aux précédents, et cela jusqu'à ce que la liqueur, réduite à un petit volume, laisse cristalliser le fluorure d'ammonium.

Les cristaux lavés avec une petite quantité d'eau froide sont séchés sur du papier à filtre et par exposition à l'air pendant quelques heures. Ce sont des octaèdres non modifiés : l'examen dans la lumière polarisée parallèle montre qu'ils appartiennent au système cubique.

Limpides et éclatants, ils ne tardent pas à devenir opaques par exposition à l'air; à 100 degrés ils ne subissent aucune altération, mais un séjour prolongé à l'étuve leur fait perdre leur transparence et leur poids diminue lentement avec le temps.

Pour mettre en évidence la présence du tantale dans ces cristaux, on peut s'appuyer sur la faible solubilité à froid du fluotantalate de potasse  $2\text{KFl}, \text{Ta}^2\text{F}^{15}$ . Le sel est dissous dans une petite quantité d'eau dont on élève la température à 60 degrés environ; si l'on ajoute à cette dissolution du fluorure neutre de potassium, il se produit, par refroidissement, une abondante cristallisation de fluotantalate potassique

---

(<sup>1</sup>) J'ai toujours opéré sur des acides hydratés provenant de la décomposition par l'eau des chlorures, afin d'éviter la présence d'une petite quantité de potasse que des lavages très-prolongés ne parviennent pas à enlever aux acides provenant de l'attaque au bisulfate.

en cristaux aciculaires et un abondant précipité grenu identique à celui que l'on obtient par la décomposition par l'eau du fluotantalate de potasse.

Identique, par sa forme cristalline et son procédé de préparation, au fluoxyniobate  $\text{Nb}^2\text{O}^3\text{Fl}^3, 3\text{AzH}^4\text{Fl}$ , ce fluosel renferme néanmoins du tantale; il y a donc lieu de considérer les cristaux obtenus dans l'opération précédente comme constituant un mélange isomorphique de fluoxyniobate triammonique et d'un fluoxytantalate de même formule.

L'existence du fluoxytantalate ammonique se trouve établie par l'analyse du fluosel précédent et des produits obtenus en opérant avec de l'acide tantalique parfaitement pur.

On déduit le poids du tantale que renferment ces fluosels du poids d'acide tantalique qu'ils fournissent :

- 1° Par un grillage prolongé à basse température;
- 2° Par décomposition au moyen de l'acide sulfurique.

Dans le second cas, le fluorure est mis en digestion dans une capsule de platine avec son poids d'acide sulfurique jusqu'à liquéfaction complète; on élève ensuite lentement la température jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus d'odeur d'acide fluorhydrique, et l'on chasse l'acide sulfurique en excès et le sulfate d'ammoniaque à une température inférieure au rouge; on termine par une calcination au rouge vif. Si le fluosel a été obtenu au moyen d'acide préparé par le bisulfate de potasse, il est rare que l'acide obtenu ne renferme pas une petite quantité de potasse qu'on détermine de la manière suivante : après avoir chassé l'excès d'acide et le sulfate d'ammoniaque au rouge sombre, on reprend par l'eau; après évaporation de la liqueur filtrée et calcination, il reste du sulfate de potasse. Mais cette dernière opération devient inutile lorsque l'acide provient de la décomposition par l'eau du chlorure.

Ces deux méthodes donnent en général des résultats identiques. Il peut ne pas en être de même de la suivante.

L'ammoniaque précipite complètement l'acide tantalique. On éprouve, il est vrai, une difficulté à laver l'acide; car, dès que la majeure partie des sels ammoniacaux ont été enlevés, il passe à travers les filtres; on remédie à cet inconvénient en effectuant les lavages avec de l'eau renfermant une petite quantité d'acétate d'ammoniaque. Les acides métalliques, obtenus par cette méthode, présentent parfois,

après calcination, un poids plus élevé que par les deux méthodes précédentes : c'est qu'ils renferment alors une petite quantité de silice. En examinant avec soin au microscope les cristaux soumis à l'analyse, on peut y constater alors la présence de cubo-octaèdres ou de lames hexagonales de fluosilicate ammonique. La silice provient d'une mauvaise préparation du chlorure de tantale ou du fluorure ammonique.

La liqueur, débarrassée par l'ammoniaque de l'acide tantalique, renferme tout le fluor, que l'on transforme, par les méthodes connues, en fluorure de calcium.

L'ammoniaque est dosée par distillation avec de la potasse ou par calcination avec de la chaux vive. Dans le cas où le sel renfermerait de l'eau non chassée à 100 degrés ou de l'acide fluorhydrique, la différence des résultats donnés par ces deux méthodes servirait à les déterminer.

Le fluor peut se déterminer indirectement en combinant la perte subie par le grillage avec la perte subie par calcination avec de la chaux. La différence de ces deux pertes représente en effet l'excès du poids du fluor sur l'oxygène fixé.

En appliquant ces méthodes à l'analyse du fluosel niobotantalique, on a obtenu les résultats suivants :

- I. 1<sup>er</sup>, 558 traités par l'acide sulfurique ont donné 0<sup>gr</sup>, 907 d'acides métalliques, soit 58, 21 pour 100.
- II. 1<sup>er</sup>, 458 dissous dans l'eau froide sont précipités par l'ammoniaque. Le précipité, lavé et calciné, pèse 0,849, soit 58, 23 pour 100 d'acides.
- III. Dans la liqueur filtrée de l'opération précédente, on précipite le fluor à l'état de fluorure de calcium. On recueille ainsi 0,971 de Ca Fl, soit 0,473 de Fl = 32,41 pour 100.
- IV. 2<sup>es</sup>, 317 soumis, à la distillation avec de la potasse caustique, donnent 0<sup>gr</sup>, 312 d'ammoniaque, soit Az H<sup>3</sup> = 14,26 pour 100. Ce dosage d'ammoniaque a été effectué sur des cristaux déjà effleuris.

A une dissolution dans l'eau pure à 60 degrés de 6<sup>gr</sup>, 646 de fluosel, on a ajouté 2<sup>gr</sup>, 106 de fluorure neutre de potassium <sup>(1)</sup>.

La liqueur abandonne par refroidissement du fluotantalate potassique mélangé d'un dépôt pulvérulent riche en acide tantalique. On recueille le tout sur un filtre, on y ajoute les cristaux aciculaires ob-

---

(1) Ce poids de fluorure de potassium est celui qu'il faudrait employer pour transformer en fluotantalate de potasse 6<sup>gr</sup>, 646 du fluosel, en admettant qu'il ne renfermât que du tantale.



tenus par concentrations successives, et on lave avec de petites quantités d'eau froide. La matière recueillie sur le filtre, séchée et décomposée par l'acide sulfurique, donne l'acide tantalique.

L'eau mère, évaporée à sec et traitée par l'acide sulfurique, a donné 0<sup>gr</sup>, 457 d'acide niobique, soit 6,89 pour 100 de fluosel.

Les 58,22 d'acide métallique renferment donc :

Acide niobique.....	6,89
Acide tantalique.....	51,33
	<u>58,22</u>

En attribuant au fluosel niobique la formule  $\text{Nb}^2\text{O}^2\text{Fl}^3, 3\text{AzH}^4\text{Fl}$ , qui correspond, d'après les analyses de M. de Marignac, à 48,20 pour 100 d'acide, on en conclut pour la composition du mélange :

Fluosel niobique.....	14,29
Fluosel tantalique.....	85,71
	<u>100,00</u>

Or, 14,29 de fluosel niobique se décomposent de la façon suivante :

Nb <sup>2</sup> .....	4,83	33,82
3AzH <sup>4</sup> .....	2,78	19,42
6Fl.....	5,86	41,01
O.....	<u>0,82</u>	<u>5,75</u>
	14,29	100,00

Les 85,71 de fluosel tantalique auraient donc donné 51,33 d'acide, soit 59,98 pour 100; la formule  $\text{Ta}^2\text{O}^2\text{Fl}^3, 3\text{AzH}^4\text{Fl}$  exigerait 60,65.

On aurait d'ailleurs, pour la composition de ce fluosel,

Ta <sup>2</sup> .....	42,08	49,10
AzH <sup>4</sup> .....	11,48	13,39
Fl.....	26,55	30,99
O.....	<u>5,60 (p. diff.)</u>	<u>6,52</u>
	85,41	100,00

Le rapport du tantale ( $\text{Ta}^2 = 182$ ) au fluor est, en équivalents, 1 : 6,04.

Cette analyse, bien qu'imparfaite par suite des difficultés que pré-

sente la séparation des acides niobique et tantalique effectuée sur une faible quantité de matière, suffit pourtant pour montrer que l'on a affaire, non à un fluorure, mais à un oxyfluorure tantalique.

*Fluoxytantalate triammonique.*

Si l'on opère sur de l'acide tantalique parfaitement pur, on obtient encore des cristaux octaédriques dont l'analyse peut être faite avec la plus grande exactitude et ne laisse aucune incertitude sur la nature du produit.

Le sel n'éprouve aucune perte à 100 degrés, à condition pourtant que le séjour à l'étuve ne soit pas prolongé.

L'ammoniaque, le niobium et le fluor ont été dosés par les méthodes indiquées plus haut. La formule  $3\text{AzH}^4\text{Fl}$ ,  $\text{Ta}^2\text{O}^2\text{Fl}^3$ , se trouve pleinement vérifiée.

	Calculé.		Trouvé.	
$\text{Ta}^2$ .....	182	49,73	49,38	49,73
$3\text{AzH}^4$ .....	54	14,75	14,76	
$6\text{Fl}$ .....	114	31,15	31,29	
$2\text{O}$ .....	16	4,37		
	366	100,00		
$\text{Ta}^2\text{O}^5$ .....	222	60,65	60,24	60,66

Ce fluosel se dissout sans décomposition dans une petite quantité d'eau pure et froide; mais, à l'ébullition, la liqueur se trouble, laisse déposer un précipité blanc, amorphe, et, par refroidissement, on obtient une abondante cristallisation du fluosel ammonique  $2\text{AzH}^4\text{Fl}$ ,  $\text{Ta}^2\text{Fl}^5$  en larges lames rectangulaires biseautées, mêlées d'un excès de fluoxytantalate non décomposé. Si à la dissolution chaude on ajoute du fluorure de potassium, la solution se trouble de nouveau par refroidissement et laisse déposer des cristaux aciculaires caractéristiques de fluotantalate de potasse.

*Fluoxytantalate acide d'ammoniaque.*

Si l'on concentre par évaporation l'eau mère qui a laissé déposer le fluoxytantalate octaédrique, il se dégage de l'ammoniaque; la liqueur

devient fortement acide, et, par refroidissement, on obtient un nouveau fluosel en petits cristaux lamellaires.

Ce sont des prismes fortement aplatis terminés par un pointement octaédrique; les cristaux sont trop minces pour être déterminés.

Les dosages effectués par les méthodes connues s'accordent avec la formule  $\text{Ta}^2\text{O}^3\text{Fl}^3$ ,  $3\text{AzH}^4\text{Fl}$ ,  $\text{HFl}$ .

La dissolution de ce sel dans l'eau pure est fortement acide; elle ne se trouble pas à l'ébullition comme celle du fluoxytantalate précédent.

Il s'effleurit rapidement à l'air. A l'étuve à 100 degrés, il laisse dégager des vapeurs acides; au bout d'une vingtaine de minutes, la perte de poids cesse d'être sensible. C'est ainsi qu'on a dosé l'acide fluorhydrique libre. La petite quantité de matière que j'avais à ma disposition ne m'a pas permis d'effectuer le dosage de la totalité du fluor.

	Calculé.		Trouvé.
Ta <sup>2</sup> .....	182	47,15	47,18
6Fl.....	114	29,53	
3Az H <sup>4</sup> .....	54	13,99	14,02
2O.....	16	4,15	
H Fl.....	20	5,18	4,71
	386	100,00	
Ta <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	222	57,51	57,55

Ce sel doit être rapproché du fluoxyniobate de potasse aciculaire  $\text{Nb}^2\text{O}^3\text{Fl}^3$ ,  $3\text{KFl}$ ,  $\text{HFl}$  <sup>(1)</sup> et du fluostannate acide  $\text{Sn}^2\text{Fl}^4$ ,  $3\text{KFl}$ ,  $\text{HFl}$  <sup>(2)</sup> décrits par M. Marignac.

#### *Fluoxytantalate potassique.*

Lorsqu'à une dissolution encore chaude d'acide tantanique dans un grand excès de fluorure d'ammonium, concentrée par une ébullition prolongée, on ajoute du carbonate de potasse pur, par petites portions, jusqu'à saturation presque complète, on obtient, par refroidissement, de volumineux octaèdres réguliers, transparents. Traités par une petite quantité d'eau pure, ces cristaux deviennent immédiatement opaques

<sup>(1)</sup> MARIGNAC, *Archives de Genève*, t. XXIII, p. 260.

<sup>(2)</sup> MARIGNAC, *Annales des Mines*, 5<sup>e</sup> série, t. XV, p. 233.

et ne se dissolvent, par une légère élévation de température, qu'en laissant un volumineux résidu amorphe riche en acide tantanique.

Cette décomposition du sel au contact de l'eau semble prouver l'existence d'un fluoxytantalate potassique analogue au composé ammoniacal précédemment décrit; mais ce procédé ne permet pas de le préparer à l'état de pureté.

Les fluoniobate et fluotantalate de potasse  $2\text{KFl}$ ,  $\text{Nb}^2\text{Fl}^3$ ;  $2\text{KFl}$ ,  $\text{Ta}^2\text{Fl}^3$  étaient jusqu'ici les deux seuls fluosels isomorphes: c'est cette relation d'isomorphisme qui avait permis à M. Marignac d'attribuer à l'acide tantanique la formule  $\text{Ta}^2\text{O}^5$ , analogue à celle que l'examen des fluoxyniobates avait fait admettre pour l'acide niobique.

Les mêmes relations d'isomorphisme qui unissent les fluoxyniobates aux fluoxytungstates, fluoxymolybdates, fluotitanates, fluostannates, fluozirconates, fluosilicates, permettent de joindre les fluoxytantalates à cette longue série de fluosels.

On a, en effet, en se bornant aux principaux:

Prisme rhomboïdal oblique.	Cubiques.	Prisme rhomboïdal oblique.
$\text{Ti}^2\text{Fl}^4$ , $2\text{KFl}$ , $2\text{HO}$ ,	$\text{Zr}^2\text{Fl}^4$ , $3\text{KFl}$ ,	$\text{Sn}^2\text{Fl}^4$ , $3\text{KFl}$ , $\text{HFl}$ ,
$\text{W}^2\text{O}^4\text{Fl}^2$ , $2\text{KFl}$ , $2\text{HO}$ ,	$\text{Zr}^2\text{Fl}^4$ , $3\text{AzH}^4\text{Fl}$ ,	$\text{Nb}^2\text{O}^2\text{Fl}^3$ , $3\text{KFl}$ , $\text{HFl}$ ,
$\text{Nb}^2\text{O}^2\text{Fl}^3$ , $2\text{KFl}$ , $2\text{HO}$ .	$\text{Ti}^2\text{Fl}^4$ , $3\text{AzH}^4\text{Fl}$ } <sup>(1)</sup>	$\text{Ta}^2\text{O}^2\text{Fl}^3$ , $3\text{AzH}^4\text{Fl}$ , $\text{HFl}$ <sup>(2)</sup>
Prisme rhomboïdal droit.	$\text{Si}^2\text{Fl}^4$ , $3\text{AzH}^4\text{Fl}$ }	
$\text{W}^2\text{O}^4\text{Fl}^2$ , $2\text{AzH}^4\text{Fl}$ ,	$\text{Nb}^2\text{O}^2\text{Fl}^3$ , $3\text{KFl}$	
$\text{Nb}^2\text{O}^2\text{Fl}^3$ , $2\text{AzH}^4\text{Fl}$ ,	$\text{Nb}^2\text{O}^2\text{Fl}^3$ , $3\text{AzH}^4\text{Fl}$ ,	
	$\text{Ta}^2\text{O}^2\text{Fl}^3$ , $3\text{AzH}^4\text{Fl}$ ,	
	$[\text{Ta}^2\text{O}^2\text{Fl}^3, 3\text{KFl}]$ .	

Ces fluoxytantalates, tout en établissant une analogie plus étroite encore entre le niobium et le tantale, rattachent directement les fluosels tantaniques aux fluosels du zirconium, du silicium, du titane, du tungstène et du molybdène.

(<sup>1</sup>) Ces deux sels sont placés dans cette série, quoiqu'ils cristallisent en prismes carrés très-voisins du cube.

(<sup>2</sup>) Le fluosel tantanique, ayant même formule que les deux précédents, leur est joint quoiqu'on n'ait pu déterminer la forme cristalline.

## CHAPITRE III.

## NIOBATES ET TANTALATES.

Les combinaisons de l'acide niobique avec les bases ont été étudiées par H. Rose<sup>(1)</sup> et par M. de Marignac<sup>(2)</sup>.

Les niobates alcalins sont seuls solubles; quant aux niobates métalliques, ils n'ont été obtenus jusqu'ici que sous forme de précipités amorphes, par double décomposition entre un niobate de soude soluble et diverses solutions métalliques.

H. Rose n'a pas réussi à obtenir de niobate de potasse cristallisé et nettement défini. En fondant de l'acide niobique pur avec deux ou trois fois son poids de carbonate de potasse, et concentrant la dissolution dans le vide, M. de Marignac obtient un sel en cristaux volumineux dont la formule est  $3\text{Nb}^2\text{O}^5, 4\text{KO}, 4\text{HO} + 12\text{Aq}$ . En dissolvant ce sel dans l'eau pure, on a le niobate  $7\text{Nb}^2\text{O}^5, 8\text{KO}, 9\text{HO} + 23\text{Aq}$ , et en présence d'un excès de potasse  $2\text{Nb}^2\text{O}^5, 3\text{KO}, 6\text{HO} + 7\text{Aq}$ .

Par contre, M. de Marignac n'a pu obtenir de niobate de soude nettement cristallisé. H. Rose en a décrit plusieurs dont quelques-uns ne sont pas de composition bien constante. Il en est un pourtant dont on ne peut révoquer en doute l'existence et que j'ai obtenu à plusieurs reprises dans le cours de ce travail, en fondant de l'acide niobique pur avec trois fois son poids de carbonate de soude. La masse fondue est laissée quelque temps en contact avec une petite quantité d'eau froide qui enlève le carbonate alcalin en excès et ne dissout que des traces de niobate sodique. Le résidu insoluble se dissout dans l'eau bouillante et abandonne, par refroidissement, de petits cristaux prismatiques très-brillants qui paraissent appartenir au système rhombique. Le mode de préparation, identique à celui de H. Rose, ne pouvant

---

(<sup>1</sup>) H. ROSE, *Sur les hyponiobates*. (Pogg. *Annalen*, t. CXIII, p. 105-292.)

(<sup>2</sup>) MARIGNAC, *Archives de Genève*, t. XXIII, p. 250.

laisser aucun doute sur la nature du produit, je me suis contenté de vérifier sa teneur en acide <sup>(1)</sup>.

La formule  $\text{NaO}, \text{Nb}^2\text{O}^5 + 6\text{HO}$  s'accorde assez exactement avec les analyses de Rose.

		Calculé.	Trouvé.	H. Rose (moyenne).
$\text{Nb}^2\text{O}^5$ .....	134	61,18	61,14	60,82
$\text{NaO}$ .....	31	14,15	»	15,86
$6\text{HO}$ .....	54	24,67		
	<u>219</u>	<u>100,00</u>		

Ce niobate est peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans une solution de soude ou de carbonate de soude; exposée à l'air, la dissolution se trouble et laisse déposer un niobate acide pulvérulent. Il résulte de la décomposition par l'eau d'un sel plus riche en alcali, probablement  $3\text{NaO}, \text{Nb}^2\text{O}^5$ .

Les tantalates alcalins ont été étudiés par Rose avec un soin minutieux <sup>(2)</sup>; la plupart des sels décrits par lui ne doivent être considérés pourtant que comme des mélanges. M. Marignac <sup>(3)</sup> ne regarde comme nettement définis que deux tantalates potassiques :

1°  $3\text{Ta}^2\text{O}^5, 4\text{KO} + 16\text{HO}$  qu'il obtient en fondant, au creuset d'argent, l'acide tantalique avec deux ou trois fois son poids de potasse caustique. Isomorphe du sel niobique de même composition;

2°  $\text{Ta}^2\text{O}^5, \text{KO}$  insoluble, que l'on obtient en calcinant le sel précédent.

Quant aux sels de soude, les tantalates  $3\text{Ta}^2\text{O}^5, 4\text{NaO} + 25\text{Aq}$  et  $\text{Ta}^2\text{O}^5, \text{NaO}$  présentent seuls les caractères de composés définis.

#### *Action des acides niobique et tantalique sur le carbonate de soude.*

H. Rose fit de nombreuses expériences en vue de déterminer les poids d'acide carbonique déplacé par les acides *niobique*, *hyponiobique* et l'acide tantalique, lorsqu'on les fond avec du carbonate de soude.

<sup>(1)</sup> Le même sel a été décrit, depuis la rédaction de ce travail, par M. Birger-Santesson (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXIV, p. 53; juillet 1875).

<sup>(2)</sup> H. ROSE, *Pogg. Annalen*, t. C, p. 551; t. CI, p. 11.

<sup>(3)</sup> MARIGNAC, *Archives de Genève*, juin 1866.

Il n'y a pas lieu de se préoccuper de son acide *niobique*, qui n'est qu'un mélange d'acide niobique réel et d'acide tantalique.

Mais, si les nombres obtenus avec un acide provenant de la décomposition par l'eau de l'oxychlorure de niobium (acide hyponiobique de Rose) peuvent être considérés comme concordants et différent peu de ceux qui correspondent à la formation du sel  $3\text{NaO}, \text{Nb}^2\text{O}^5$ , il n'en est plus de même avec l'acide tantalique, et Rose avait cru pouvoir en conclure l'existence de sels différents.

Scheerer, en 1861, étudiant l'action de la silice sur le carbonate de soude, crut établir que la silice et la soude se combinent en diverses proportions suivant la température et les quantités d'acide et de carbonate mises en présence.

M. Mallard<sup>(1)</sup> a montré que les acides métalliques se comportent différemment suivant qu'ils sont monobasiques ou bibasiques.

L'alumine, le sesquioxyde de fer, l'acide borique donnent rapidement une perte en acide carbonique correspondant aux sels  $\text{NaO}, \text{Al}^2\text{O}^3$ ;  $\text{NaO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$ ;  $\text{NaO}, \text{BoO}^3$ .

Avec les acides bibasiques les phénomènes sont plus complexes :

1° La proportion d'acide carbonique chassé tend vers une limite qui varie d'une manière continue avec la température.

2° Le phénomène est limité d'une part par la tension de l'acide carbonique à la surface du mélange dans le creuset; d'autre part, par la réaction mutuelle des deux sels monobasique et bibasique.

Les acides niobique et tantalique étant, comme nous le verrons plus loin, tribasiques, il y avait quelque intérêt à les étudier par les méthodes mêmes de M. Mallard.

Les résultats sont beaucoup plus simples qu'avec les acides bibasiques (silice, acide titanique).

1° *Acide niobique et carbonate de soude.* — Les pertes en acide carbonique, rapportées à 100 d'acide, sont corrigées de la perte éprouvée par le carbonate de soude seul, déterminée par des expériences préliminaires.

---

(1) MALLARD, *De l'action que la silice et quelques oxydes analogues exercent à une température élevée sur le carbonate de soude.* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVIII, p. 88; 1873.)

Le carbonate et l'acide réagissaient sensiblement dans le rapport en poids de 4 à 1, ou en équivalents de 10 à 1.

*a. Fusion au creuset de platine au-dessus d'un bec Bunsen. —*

Pression du gaz : 41 millimètres d'eau.

Acide niobique.....	1,0085
Carbonate calciné, mais non fondu.....	3,7655

Pertes observées de dix minutes en dix minutes :

1. ....	46,35
2. ....	47,62
3. ....	47,62

En vingt minutes, à une température relativement basse, la perte limite est atteinte. La formation d'un niobate tribasique  $3\text{NaO}, \text{Nb}^2\text{O}^3$  exigerait 49,26.

*b. Bec Bunsen. — Pression du gaz : 18 millimètres d'eau.*

Acide niobique.....	1,013
Carbonate.....	4,012

On observe de dix en dix minutes les pertes suivantes :

1. ....	25,07
2. ....	36,82
3. ....	40,27
4. ....	42,74
10. ....	47,38

Sauf la rapidité d'action, la limite est sensiblement la même que précédemment.

*c. Bec Bunsen. — Pression : 18 millimètres.*

Acide niobique.....	0,996
Carbonate.....	4,040

Au bout de dix minutes, la matière étant fondue, on fait passer dans le creuset un courant d'air sec. La limite est atteinte après une heure dix minutes de chauffe; elle est de 47,29 égale aux précédentes.



L'expérience est continuée en substituant au courant d'air un courant d'acide carbonique sec. On constate une absorption lente, et, au bout de trois heures dix minutes, la perte se trouve réduite à 42,21.

La limitation de la perte en acide carbonique par la tension du gaz ne se manifeste donc ici qu'à condition que cette dernière ait atteint une valeur bien supérieure à celle qui s'exerce dans le creuset.

Quant aux expériences faites à des températures supérieures, au chalumeau, elles ne donnent pas de résultats différents de ceux que je viens de signaler. De plus, l'incertitude des corrections ne permet pas de leur attribuer une confiance absolue.

H. Rose (1) opérait dans des conditions de température très-différentes et mal déterminées; il ne faisait pas les corrections relatives aux pertes éprouvées par le carbonate seul; enfin, pour 1 d'acide, les poids de carbonate variaient dans le rapport de 4 à 13. Les nombres obtenus ont varié de 47,7 à 52,1. Dans un cas où il avait négligé d'employer un acide provenant de la décomposition par l'eau de l'oxychlorure, la perte observée fut de 34,1 pour 100 d'acide; ce résultat doit être attribué à la présence de l'acide tantalique.

2° *Acide tantalique et carbonate de soude.* — L'attaque de l'acide tantalique est beaucoup plus lente qu'avec l'acide niobique.

Les poids de carbonate et d'acide étaient dans le rapport de 5 à 1.

a. *Bec Bunsen.* — Pression du gaz: 32 millimètres d'eau.

Acide.....	1,0775
Carbonate.....	6,3055

La perte limite corrigée après deux heures vingt minutes de chauffe est de 28,67.

b. *Fusion au bec Bunsen.* — Pression : 42 millimètres.

Carbonate.....	3,1835
Acide.....	0,5575

Au bout de deux heures, la perte limite est de 28,87.

L'expérience, continuée au chalumeau, accuse une perte en acide

---

(1) H. ROSE, *Pogg. Annalen*, t. CXIII, p. 105.

carbonique qui ne diffère pas de celle qui aurait été constatée avec le carbonate seul.

*c. Fusion au chalumeau.*

Carbonate.....	2,700
Acide.....	0,450

La perte limite est atteinte au bout d'une heure dix minutes. Elle est de 38,66 pour 100 d'acide et, après correction, de 30,00.

La formation du tantalate  $3\text{NaO}, \text{Ta}^2\text{O}^5$  correspondrait à une perte de 29,72.

Tous ces nombres peuvent être considérés comme identiques.

H. Rose<sup>(1)</sup> avait constaté des pertes très-différentes :

16,8	24,8	33,7	40,3
	24,9	35,1	
	25,0		
	26		

Ces nombres obtenus à des températures élevées, difficiles à préciser, et qui n'ont subi aucune correction, ne représentent en aucune façon l'action du carbonate de soude sur l'acide tantalique. Il résulte, au contraire, des expériences ci-dessus que, pour l'acide tantalique comme pour l'acide niobique, le seul composé dont on puisse admettre la formation est un sel tribasique.

*Niobates et tantalates par voie sèche.*

Les minéraux niobifères et tantalifères constituent des niobates et tantalates complexes renfermant presque constamment les acides titanique, stannique et tungstique, souvent de la zircone et de la thorine. Les *niobites* et *tantalites*, qui sont, de ces minéraux, les plus simples au point de vue de la composition chimique et les mieux caractérisés par leur forme cristalline, doivent être considérés, d'après les analyses de Blomstrand, Marignac et Rammelsberg, comme des niobo-tantalates monobasiques de fer et de manganèse.

$$(\text{FeO}, \text{MnO}) (m \text{Nb}^2\text{O}^5, n \text{Ta}^2\text{O}^5) \left\{ \begin{array}{l} m > n \text{ niobites,} \\ m < n \text{ tantalites.} \end{array} \right.$$

(<sup>1</sup>) H. ROSE, *Pogg. Annalen.*, t. CI, p. 40.



des composés analogues aux apatites et aux wagnérites, si faciles à obtenir avec les acides phosphorique, arsénique et vanadique.

Dans une même opération, on obtient le plus souvent des sels de basicité différente, qu'il faut soumettre à un triage rigoureux pour l'analyse. Cela n'est pas toujours possible; avec l'acide tantalique notamment, les cristaux sont souvent trop petits pour être isolés et j'ai dû me borner à ne décrire que les sels dont la pureté ne pouvait être mise en doute.

### I. — NIOBATES DE POTASSE.

*Niobate monobasique.* — L'acide niobique se dissout au rouge vif dans le fluorure de calcium. Si l'on fond avec une petite quantité de carbonate de potasse (1 équivalent de  $\text{KOCO}^2$  pour 1 équivalent d'acide employé) la masse cristalline ainsi obtenue, on trouve, après refroidissement lent, à la surface du culot et contre les parois du creuset, de belles tables rectangulaires trémisées d'un beau jaune paille. Vu la nature de la gangue, il est très-pénible d'isoler ces cristaux, et ce n'est qu'après plusieurs jours d'un traitement par l'acide sulfurique étendu et bouillant, qui ne les altère nullement, et des lavages prolongés, que la purification peut être considérée comme complète.

Pour l'analyse, les cristaux finement pulvérisés ont été attaqués par le bisulfate d'ammoniaque; la dissolution se fait lentement. Après disparition complète de la poussière cristalline, on reprend par l'eau, qui précipite à l'ébullition le sulfate d'acide niobique; la liqueur filtrée, évaporée à sec, laisse, après calcination, déterminer le sulfate de potasse. On s'est assuré que ce sel, repris par l'eau, ne laissait aucun résidu insoluble, et que la dissolution ne renfermait pas de chaux.

C'est un niobate de potasse monobasique.

		Calculé.	Trouvé.
KO .....	47	25,96	25,40
Nb <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .....	134	74,04	74,16
	181	100,00	99,56

Les cristaux renfermaient en outre une très-petite quantité de  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ . On ne peut mesurer sur ces cristaux que des angles de 90 degrés;

l'examen dans la lumière polarisée montre qu'ils n'appartiennent pas au système cubique.

*Niobate acide de potasse.* — L'acide niobique, maintenu au rouge blanc pendant plusieurs heures dans un creuset de platine avec deux fois son poids environ de sulfate de potasse, donne un sel différent du précédent. Après lavages prolongés qui enlèvent du sulfate de potasse en excès, il reste une matière cristallisée en minces lamelles transparentes, à éclat nacré correspondant à la formule  $3\text{KO}, 4\text{Nb}^2\text{O}^5$ .

		Calculé.	Trouvé.
3KO.....	141	20,83	21,59
4Nb <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .....	536	79,17	78,41
	677	100,00	100,00

MM. Henri Sainte-Claire Deville et Damour avaient obtenu avec l'acide tantalique le sel correspondant  $3\text{KO}, 4\text{Ta}^2\text{O}^5$  dans des circonstances analogues.

## II. — NIOBATES DE MAGNÉSIE.

*Niobate de magnésie tétrabasique*  $4\text{MgO}, \text{Nb}^2\text{O}^5$ . — On place dans un creuset de platine de l'acide niobique avec un excès de chlorure de magnésium récemment fondu et bien pur; il convient de mettre à la surface un peu de chlorhydrate d'ammoniaque. Le creuset, muni de son couvercle, est placé, enveloppé de magnésie, dans un creuset de terre luté. On chauffe dans un bon fourneau à vent avec du coke de cornue, en ayant soin d'élever la température aussi rapidement que possible jusqu'au rouge blanc; cette température est soutenue pendant une heure environ. Un refroidissement lent paraît favorable au développement des cristaux, mais il entraîne la formation de périclase dont il est difficile de se débarrasser.

On peut remplacer sans avantage sensible l'acide niobique par un niobate alcalin préalablement calciné.

Lorsqu'on traite par l'eau la matière fondue restée dans le creuset de platine, il reste, après disparition du chlorure de magnésium en excès, de larges plaques hexagonales transparentes, incolores ou légèrement colorées en jaune.

Ces plaques peuvent atteindre de 4 à 5 millimètres de diamètre, ce qui permet de les séparer aisément d'une poussière cristalline ou d'autres cristaux prismatiques qui les accompagnent d'ordinaire; il suffit pour cela de les agiter sur un tamis très-fin; un triage à la pince permet ensuite d'en recueillir une quantité suffisante pour l'analyse. Si l'on examine ces plaques au microscope, on n'y trouve aucune trace d'inclusions étrangères.

L'analyse a été faite en attaquant la matière finement pulvérisée par le bisulfate d'ammoniaque dans un creuset de platine. Lorsque la dissolution est complète, on reprend par l'eau qui, à l'ébullition, précipite l'acide niobique en flocons volumineux. L'acide est reçu sur un filtre, desséché et calciné jusqu'à cessation de perte de poids. Dans la liqueur filtrée, la magnésie est précipitée à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

On a obtenu ainsi :

	I.	II.	Oxygène (I).	Rapport.
Acide niobique....	62,23	61,26	18,58	1,24 ou $\frac{5}{4}$
Magnésie.....	<u>37,55</u>	<u>37,80</u>	15,02	
	99,78	99,06		

La formule  $4\text{MgO}, \text{Nb}^2\text{O}^5$  exige

Acide niobique.....	62,62
Magnésie.....	<u>37,38</u>
	100,00

L'analyse I portait sur 0<sup>gr</sup>,188 de cristaux triés; l'analyse II sur 0<sup>gr</sup>,222.

Les lames hexagonales de niobate de magnésie présentent l'éclat particulier aux lames de mica, dont elles ont d'ailleurs tous les caractères extérieurs.

La densité prise sur les cristaux triés est de 4,37. Ces cristaux n'exercent aucune action sur la lumière polarisée parallèle les traversant normalement; l'action devient manifeste si l'on incline la plaque.

Au microscope polarisant dans la lumière convergente, on aperçoit nettement les anneaux et la croix noire des cristaux à un axe; ils appartiennent donc au système rhomboédrique.

Les acides nitrique et chlorhydrique bouillants sont sans action; l'acide sulfurique les dissout à la faveur d'une longue ébullition.

Dans son travail sur les titanates (<sup>1</sup>), M. Hautefeuille a décrit deux combinaisons de l'acide titanique avec la magnésie : un titanate monobasique  $\text{MgO}, \text{TiO}^2$  et un titanate bibasique  $2\text{MgO}, \text{TiO}^2$  en beaux octaèdres réguliers. Quant au premier, il présente avec le niobate une similitude complète de forme, d'éclat et de propriétés optiques, comme j'ai pu le vérifier en suivant, pour leur reproduction, les indications si précises de l'auteur. Il est à remarquer de plus que la composition centésimale du titanate diffère peu de celle du niobate. On a, en effet, pour la formule  $\text{MgO}, \text{TiO}^2$  ( $\text{Ti} = 25$ )

Acide titanique .....	67,22
Magnésie.....	32,78
	<hr/>
	100,00

Mais il ne pouvait exister de doute sur la nature de l'acide qui avait servi à la préparation du niobate hexagonal, préparation que j'ai d'ailleurs répétée bien souvent, toujours avec des acides provenant de la décomposition par l'eau d'un oxychlorure bien pur.

D'ailleurs, la densité du titanate n'est que de 3,91. Si l'on traite par l'acide sulfurique bouillant les lamelles hexagonales de ce sel, sans pulvérisation préalable, elles deviennent rapidement opaques et la carcasse d'acide titanique ne se dissout qu'à la longue. Il n'en est pas de même avec le niobate, qui disparaît sans que les cristaux cessent d'être transparents.

Ce n'est pas là le seul exemple que j'aurai à signaler d'un niobate et d'un titanate présentant des formes cristallines identiques ou presque identiques, quoique de formule différente.

*Niobate tribasique*  $3\text{MgO}, \text{Nb}^2\text{O}^5$ . — Les cristaux de ce sel accompagnent fréquemment les lames hexagonales du niobate à 4 équivalents de magnésie, sur lesquelles ils se trouvent implantés, et l'impossibilité de les séparer complètement fait que peu d'opérations permettent d'obtenir des cristaux assez purs pour l'analyse.

Ce sont de petits prismes fortement aplatis, transparents et incolores; ils n'ont pu être mesurés.

L'analyse faite sur des cristaux triés à la pince donne

		Calculé.	Trouvé.
3MgO.....	60	30,92	30,28
Nb <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .....	134	69,08	69,72
	<u>194</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

L'analyse a porté sur 0<sup>gr</sup>, 185 de matière. Elle a été faite au moyen du bisulfate de potasse.

*Niobate bibasique* 2MgO, Nb<sup>2</sup>O<sup>5</sup>. — Dans une préparation de niobate de magnésie hexagonal se sont formés de petits prismes très-brillants, d'un noir d'acier.

Leur couleur noire n'est que superficielle et provient d'une réduction partielle par le chlorhydrate d'ammoniaque qui accompagne presque toujours le chlorure de magnésium fondu. La poudre est grise, mais une calcination au rouge pendant quelques minutes suffit pour la blanchir.

L'analyse effectuée sur 0<sup>gr</sup>, 1175 correspond à un niobate bibasique. On a en effet

	Trouvé.	Calculé.
2MgO.....	76,50	77,02
Nb <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .....	23,24	22,98
	<u>99,74</u>	<u>100,00</u>

Quoique très-petits, ces cristaux permettent des mesures assez précises par suite de la netteté des faces. Ils dérivent d'un prisme rhomboïdal droit dont la forme primitive diffère peu de celle de la niobite. Si l'on place horizontalement la plus grande dimension du prisme de telle sorte qu'elle devienne la grande diagonale de la base, et si l'on prend les mêmes notations que pour le niobate de fer, on a

	Niobate de magnésie.	Niobite (calculée).
$a^{\frac{1}{2}} a^{\frac{1}{2}}$ .....	128°, 14	
$h' a^{\frac{1}{2}}$ .....	154°, 7	154°, 35
$h' g^2$ .....	110°, 20	111°, 54



Pour les autres faces, notamment dans la zone  $g^1 p$ , les mesures sont incertaines.

### III. — TANTALATE DE MAGNÉSIE.

L'action du chlorure de magnésium fondu sur l'acide tantalique est beaucoup plus lente et exige une température plus élevée que pour l'acide niobique. Il est nécessaire, si l'on veut obtenir des produits nettement cristallisés, de maintenir le mélange d'acide et de chlorure fondu au rouge blanc pendant quatre ou cinq heures. Il est impossible d'éviter dès lors la production de magnésie cristallisée qui reste mélangée aux cristaux d'ailleurs très-petits; ces derniers correspondent probablement eux-mêmes, comme cela se passe pour l'acide niobique, à des sels différents.

Il se produit toujours en grande quantité des plaques hexagonales; mais, ou les cristaux sont trop petits pour être séparés à la pince, ou les lamelles plus larges, examinées au microscope, présentent des inclusions d'octaèdres réguliers de périclase.

L'analyse montre, en effet, que les cristaux renferment une proportion de magnésie supérieure à celle qu'exigerait la formule  $4\text{MgO}, \text{Ta}^2\text{O}^5$ . Cette dernière exigerait :

Acide tantalique.....	73,50
Magnésie.....	26,50
	<u>100,00</u>

L'analyse de deux échantillons a donné :

		II
Acide tantalique.....	70,16	69,23
Magnésie.....		31,02
		<u>100,25</u>

C'est aussi la nécessité d'opérer à une température élevée qui a empêché Hiortdahl (1) d'obtenir un zirconate de magnésie exempt de périclase.

---

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 213.

## IV. — NIOBATES DE CHAUX.

*Niobate bibasique*,  $2\text{CaO}, \text{Nb}^2\text{O}^5$ . On introduit, dans un creuset de platine, de l'acide niobique bien pur avec un grand excès de chlorure de calcium récemment fondu. Le creuset, protégé, comme toujours, par un creuset de terre, est chauffé pendant cinq à six heures au rouge très-vif; on laisse refroidir lentement dans le fourneau. La masse fondue se dissout très-lentement dans l'eau bouillante acidulée par l'acide chlorhydrique. On lave à plusieurs reprises par décantation et lévigation.

Après tamisage, qui sépare une poussière cristalline, on trie à la pince.

Pour l'analyse la matière est attaquée par le bisulfate d'ammoniaque. L'acide niobique précipité par l'eau renferme encore de la chaux; il est nécessaire de l'attaquer de nouveau par le bisulfate.

On a obtenu ainsi, sur des produits provenant de préparations différentes:

	I.	II.	Oxygène.	
Acide niobique..	70,29	70,32	20,98	Rapport $\frac{5}{2}$ .
Chaux.....	30,07		8,59	
	100,36			

La formule  $2\text{CaO}, \text{Nb}^2\text{O}^5$  exigerait :

Acide niobique.....	70,53
Chaux.....	29,47
	100,00

Ce niobate se présente sous la forme de petits prismes incolores très-brillants, le plus souvent maclés, ce qui fait que les mesures au goniomètre de Wollaston ne sont possibles que sur un petit nombre d'échantillons. Ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit; quelques cristaux, réduits à l'état de tables rectangulaires très-minces par le développement excessif des faces  $g'$ , peuvent être examinés au microscope polarisant. Le plan des axes optiques est perpendiculaire à  $g'$  et parallèle à l'axe vertical du prisme.

Les mesures effectuées dans la zone du prisme s'écartent peu des angles suivants :

$h'm$ .....	139°
$h'g^2$ .....	112°

Pour la niobite les angles correspondants sont 140° et 111°54'. Les cristaux de niobate bibasique de chaux ne sont pas attaqués par les acides nitrique et chlorhydrique; l'acide sulfurique bouillant les attaque lentement.

L'adjonction de silice au mélange d'acide niobique et de chlorure de calcium donne lieu au même produit; on n'a pu constater la production d'un siliconiobate, quelles que fussent les proportions d'acide niobique et de silice mises en présence.

L'acide titanique et le zircon ne sont attaqués par le chlorure de calcium qu'en présence de la silice, et la pérowskite  $\text{CaO}, \text{TiO}_2$  résulte, comme l'a montré M. Hautefeuille, de la décomposition du sphène qui s'est formé tout d'abord.

*Niobate monobasique*,  $\text{CaO}, \text{Nb}_2\text{O}_5$ . — L'action directe du chlorure de calcium sur l'acide niobique au rouge vif ne donne jamais que le niobate à 2 équivalents de chaux. J'ai pu préparer un niobate monobasique en chauffant, pendant quatre ou cinq heures, dans un creuset de platine, le mélange suivant :

Acide niobique.....	7 parties
Fluorure de calcium.....	2 »
Chlorure de potassium fondu en excès.	

En reprenant par l'eau qui dissout le fondant, on trouve le fond du creuset tapissé de longues aiguilles très-minces légèrement colorées en rose.

On peut remplacer le fluorure par du chlorure de calcium en employant les proportions suivantes :

Acide niobique.....	2
Chlorure de calcium.....	1
Chlorure de potassium fondu en excès.	

L'analyse a été faite en faisant bouillir avec l'acide sulfurique les cristaux finement pulvérisés jusqu'à dissolution complète.

	I.	II.	Oxygène.	
Acide niobique.....	82,60	82,14	24,65	Rapport : 5,03.
Chaux.....	17,16		4,90	
	<u>99,76</u>			

L'analyse I a été faite sur 0,437 de matière préparée avec le chlorure de calcium; l'analyse II sur 0,140 de matière préparée avec le fluorure.

La formule  $\text{CaO}, \text{Nb}^2\text{O}^5$  exigerait :

Acide niobique.....	82,72
Chaux.....	<u>17,28</u>
	100,00

Les cristaux paraissent dériver d'un prisme rhomboïdal droit. Leur forme laminaire ou les macles rendent les mesures très-difficiles.

#### V. — TANTALATE DE CHAUX.

*Tantalate bibasique*,  $2\text{CaO}, \text{Ta}^2\text{O}^5$ . — L'acide tantalique chauffé pendant quelques heures au rouge vif, en présence du chlorure de calcium, ne paraît que très-incomplètement attaqué. A la partie supérieure de la masse et contre les parois du creuset, on trouve de beaux cristaux transparents légèrement colorés en jaune; au fond du creuset, une matière cristalline qu'on prendrait au premier abord pour de l'acide non attaqué et qui est un tantalate monobasique.

Cette dernière matière, maintenue pendant sept à huit heures en présence du chlorure de calcium, à une température voisine de la température de volatilisation de ce dernier, se transforme partiellement en tantalate bibasique.

L'analyse faite sur des cristaux triés à la pince correspond à la formule  $2\text{CaO}, \text{Ta}^2\text{O}^5$  :

		Calculé.	Trouvé.
$2\text{CaO}$ .....	56	20,14	21,05
$\text{Ta}^2\text{O}^5$ .....	222	<u>79,86</u>	<u>79,82</u>
	<u>278</u>	100,00	100,87

Les prismes transparents et légèrement jaunes sont terminés par des

faces planes. C'est un prisme rhomboïdal droit de  $128^{\circ}40'$  modifié par les faces  $h'$  et  $g'$ , toujours très-peu développées. Il peut être considéré comme ayant avec la niobite une zone commune, la zone  $h'a'p$ . L'angle  $h'a'^{\frac{1}{2}}$  est de  $154^{\circ}20'$ ; l'angle calculé avec les formes primitives de la niobite serait de  $154^{\circ}35'$ . Ce même angle ( $154^{\circ}7'$ ) a déjà été trouvé plus haut pour le niobate bibasique de magnésie.

*Tantalate monobasique*,  $\text{CaO}, \text{Ta}^2\text{O}^5$ . — La matière cristalline restée au fond du creuset dans la préparation du tantalate bibasique de chaux présente la composition d'un tantalate monobasique.

On a en effet :

	Trouvé.	Calculé.
Acide tantalique.....	88,60	88,80
Chaux.....	11,25	11,20
	<u>99,85</u>	<u>100,00</u>

La matière examinée au microscope paraît parfaitement homogène.

*Pyrochlore*. — Le pyrochlore se rencontre sous forme d'octaèdres réguliers à Miask, Brewig, Fredrikswärn et Kaiserstuhl. C'est un niobate de chaux renfermant en outre des oxydes de cérium, de lanthane, de fer, de la magnésie, des alcalis et du fluor.

Les pyrochlores de Miask et de Brewig renferment de l'acide titanique et de la thorine, celui de Fredrikswärn de l'acide titanique.

Les cristaux de Kaiserstuhl ne contiennent ni acide titanique ni thorine, d'après les analyses de Knop et Rammelsberg.

L'acide tantalique ne se rencontre dans aucune variété de pyrochlore.

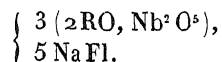
Les analyses de ce minéral ont été reprises par Rammelsberg<sup>(1)</sup>; d'après cet habile chimiste, les pyrochlores seraient des mélanges isomorphiques de fluorure de sodium et de divers niobates et titanates parmi lesquels dominent les sels de chaux.

Pour les pyrochlores de Miask et Brewig :

$$\begin{cases} m(\text{RO}, \text{Nb}^2\text{O}^5), \\ n[\text{RO}(\text{Ti}, \text{Th})\text{O}^2], \\ p\text{NaFl}, \end{cases} \quad m:n:p = 5:4:4,$$

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLIV, p. 191, et t. CL, p. 198.

et pour le pyrochlore de Kaiserstuhl



Outre qu'il semble bien difficile de faire la part des inclusions étrangères (et nous savons aujourd'hui, par l'étude microscopique d'un grand nombre de minéraux, qu'il existe peu de substances qui en soient exemptes), l'isomorphisme des titanate, niobate de chaux et du fluorure de sodium me semble difficile à admettre.

La perowskite  $\text{CaO}, \text{TiO}^2$  ne cristallise pas dans le système régulier; elle appartient au système quadratique et les niobates  $\text{CaO}, \text{Nb}^2\text{O}^5$  et  $2\text{CaO}, \text{Nb}^2\text{O}^5$ , précédemment étudiés, au système rhombique, la forme du niobate bibasique différant peu de celle de la niobite, très-voisine elle-même d'un prisme carré.

Le pyrochlore ne serait-il pas une combinaison d'un niobate de chaux avec le fluorure de calcium? Cette hypothèse s'appuie sur l'observation suivante :

En maintenant pendant quelques heures du fluorure de calcium fondu en présence d'acide niobique, on constate la production de niobate de chaux, d'un oxyfluorure niobique en trémies non cubiques, et, enfin, de cristaux octaédriques jaune d'ambre, principalement au fond et contre les parois du creuset. En attaquant la masse, grossièrement concassée, par l'acide sulfurique, à une température inférieure à la température d'ébullition, on enlève le fluorure de calcium en excès; lavant à l'eau bouillante et triant à la pince, on peut séparer les cristaux octaédriques, légèrement attaqués à la surface, et qui constituent probablement le pyrochlore; la difficulté de les séparer du fluorure en excès sans les altérer profondément et la petite quantité de matière que j'avais à ma disposition font que les cristaux n'ont pas été étudiés de plus près. C'est un point sur lequel d'ailleurs je compte revenir.

## VI. — NIOBATE D'YTTRIA.

L'acide niobique se trouvant fréquemment associé à l'yttria dans les minéraux naturels, il était intéressant d'étudier par synthèse et à l'état de pureté des niobates de cette base.

En maintenant au rouge blanc, pendant quatre heures, le mélange suivant :

Acide niobique.....	2 parties,
Chlorure d'yttrium.....	2 »
Chlorure de potassium fondu en excès.	

il reste, après dissolution de l'excès de chlorure dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique et lavages prolongés, une poudre blanche, cristalline, composée de petits octaèdres, qui, d'après l'examen au microscope, dans la lumière polarisée parallèle, n'appartiennent pas au système cubique.

L'analyse faite par le bisulfate d'ammoniaque donne :

		Oxygène.
Acide niobique .....	52,33	16,62
Yttria .....	47,19	9,47
	<u>99,52</u>	

Le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est ici de 1,65, soit  $\frac{5}{3}$ .

La formule  $3\text{YO}, \text{Nb}^2\text{O}^5$  exigerait <sup>(1)</sup> :

Acide niobique .....	52,7
Yttria.....	<u>47,3</u>
	100,00

Ce sel est à rapprocher de la fergusonite du Groënland qui se présente sous forme d'octaèdres quadratiques hémiedres. D'après les analyses de Rammelsberg <sup>(2)</sup>, ce minéral peut être considéré comme un mélange isomorphique de niobates et de tantalates tribasiques d'yttria et d'erbine.

Il se produit en même temps, dans l'opération précédente, de longs prismes très-déliés, que l'on peut séparer par tamisage du produit précédent, mais que je n'ai obtenus qu'en trop petite quantité pour les soumettre à l'analyse. Ces cristaux représentent probablement un autre niobate moins riche en yttria, peut-être  $2\text{YO}, \text{Nb}^2\text{O}^5$ , un des principes constituants des yttrotantalites. Suivant Rammelsberg, la tyrite de

<sup>(1)</sup> L'équivalent de l'yttria employée dans cette préparation était 32.

<sup>(2)</sup> RAMMELSBURG, *Pogg. Annalen*, t. CL, p. 198.

Halle, près Arendal, est un niobate bibasique d'yttria, et les variétés d'yttrotantalites d'Ytterby, de Kårarfvet, des niobotantalates bibasiques de la même base. Il est rare de rencontrer des cristaux d'yttrotantalites; d'après M. Nordenskjöld, ils appartiendraient au système rhombique, la forme primitive différant peu de celle de la tantalite.

## VII. — NIOBATE DE MANGANÈSE.

Je n'ai pu obtenir qu'un niobate monobasique, en maintenant au rouge blanc pendant une heure environ.

Acide niobique. .... 1 partie  
Protofluorure de manganèse..... 1 »  
Chlorure de potassium fondu en excès.

Un refroidissement lent dans le fourneau favorise le développement des cristaux.

Ce sont des prismes rhombiques roses, transparents, se présentant parfois sous forme de larges lames rectangulaires.

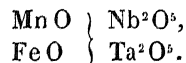
La densité prise à 18 degrés est de 4,94.

La composition est celle d'un niobate manganeux  $\text{MnO}$ ,  $\text{Nb}^2\text{O}^5$ . On a en effet :

		Calculé.	Trouvé.
$\text{MnO}$ .....	35,5	20,94	21,15
$\text{Nb}^2\text{O}^5$ .....	134	79,06	79,13
	<u>169,5</u>	<u>100,00</u>	<u>100,28</u>

Même en présence d'un excès de fluorure manganeux, je n'ai pu obtenir de produits différents.

Les *niobites* renferment toutes du manganèse et doivent être considérées, d'après les analyses de Marignac, comme des niobotantalates de protoxyde de fer et de manganèse.



Le niobate manganeux est donc un des constituants de ce groupement isomorphique. Les mesures goniométriques effectuées sur des cris-



taux très-nets ne diffèrent pas sensiblement des mesures faites par Schrauf<sup>(1)</sup> et M. Des Cloizeaux<sup>(2)</sup> sur des cristaux du Groënland.

L'angle du prisme est de  $100^{\circ}40'$  et l'on a, pour le rapport d'un des côtés de la base à la hauteur,

$$\frac{b}{h} = \frac{1000}{671,62}.$$

	Mesuré.	Calculé.	D'après M. Des Cloizeaux.
$h' m \dots \dots \dots$	$140^{\circ}.20'$		$140^{\circ}.00'$
$h' h^{\frac{4}{3}} \dots \dots \dots$	162.19	$162^{\circ}.19'$	
$h' h^3 \dots \dots \dots$	158.00	157.33	
$h' g^4 \dots \dots \dots$	127.00 environ	125.55	
$h' g^{\frac{4}{3}} \dots \dots \dots$	99.28	99.47	
$h' a^2 \dots \dots \dots$	117.44		118.20
$a^2 p \dots \dots \dots$	152.16	152.07	151.30
$h' a^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots$	153.20	154.35	

La niobite du Groënland a sa forme primitive définie, d'après M. Des Cloizeaux, par l'angle de  $100^{\circ}40'$  et par le rapport

$$\frac{b}{h} = \frac{1000}{675,69}.$$

Les faces  $h^{\frac{4}{3}}$ ,  $g^4$ ,  $g^{\frac{4}{3}}$  et  $a^{\frac{1}{2}}$  n'ont pas été observées sur les cristaux du Groënland.

#### VIII. — NIOBATE DE FER.

C'est de tous les niobates celui qu'il est le plus difficile d'obtenir à l'état de pureté ou en cristaux mesurables.

On peut le préparer, comme le niobate de manganèse, en portant au rouge blanc, pendant deux heures, dans un creuset de platine, le mélange suivant :

Acide niobique .....	3 parties.
Protofluorure de fer.....	2 »
Chlorure de potassium fondu en excès.	

On obtient, après traitement par l'eau, de gros prismes noirs d'acier,

(<sup>1</sup>) *Minéralogie* de Dana.

(<sup>2</sup>) DES CLOIZEAUX, *Annales des Mines*, t. VIII, p. 386.

fibreux et fréquemment mélangés d'acide niobique cristallisé, ce qui rend les mesures difficiles et les analyses incertaines.

Le même procédé qui a permis à M. Debray <sup>(1)</sup> d'obtenir de beaux cristaux de wolfram ne donne ici que des résultats très-imparfaits. Lorsqu'on fait passer au rouge blanc un courant d'acide chlorhydrique sur un mélange intime d'acide niobique et de sesquioxyde de fer, on obtient, outre de l'acide niobique cristallisé, de petits prismes très-brillants, noir de fer; mais ces cristaux ne se produisent jamais qu'en très-minime quantité.

#### IX. — NIOBATE DE FER ET DE MANGANÈSE.

La présence du manganèse semble faciliter la production de cristaux nets, mais toujours très-petits, de niobite.

C'est ainsi qu'en portant au rouge vif le mélange suivant :

Acide niobique .....	5 parties,
Protofluorure de fer.....	4 »
Protofluorure de manganèse.....	2 »

on obtient de petits cristaux noirs, très-brillants, rappelant, par leur forme ramassée, les cristaux de niobite du Groënland.

Leur densité est de 5,24.

L'analyse donne :

Acide niobique .....	77,99
Protoxyde de fer.....	14,89
Protoxyde de manganèse.....	7,22
	<hr/>
	100,10

ou très-sensiblement



Cette composition diffère peu de celle de la niobite de Chanteloube, près de Limoges, découverte et analysée par M. Damour et qui renferme :

Acide niobique .....	78,74
Protoxyde de fer.....	14,50
Protoxyde de manganèse.....	7,17
	<hr/>
	100,41

<sup>(1)</sup> DEBRAY, *Comptes rendus*, t. LV, p. 287.

La densité de cette dernière variété (5,72) est un peu plus élevée que celle de la variété artificielle, mais on ne doit pas oublier que la niobite de Limoges renferme une assez forte proportion d'acide tantallique, ce qui, tout en élevant la densité, augmente en même temps la proportion d'acide métallique.

### CONCLUSIONS.

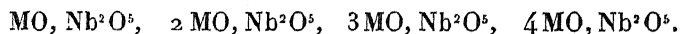
I. Les combinaisons du carbone et du tantale avec l'azote n'étaient pas connues. J'ai décrit pour le tantale les azotures  $Ta^6Az^5$ ,  $Ta^2Az$  et le carbure cristallisé  $Ta^2C^2$ .

Le niobium fournit également un carbure  $Nb^2C^2$  et l'azoture  $Nb^2Az$ .

Toutes les fois qu'on porte les acides niobique et tantallique à une température élevée en présence du charbon, il se forme des composés renfermant de l'azote et du carbone, et qui ne sont que des mélanges d'azoture et de carbure.

II. J'ai montré que le tantale pouvait donner des oxyfluosels analogues à ceux que l'on obtient si facilement avec le niobium.

III. L'acide niobique forme, en se combinant par voie sèche à différentes bases, quatre classes de sels



On n'a observé la formation d'un niobate tétrabasique qu'avec la magnésie.

J'ai étudié pour l'acide tantallique quelques sels correspondants. Il m'a été impossible d'obtenir des composés analogues aux apatites et aux wagnérites, si faciles à préparer avec les acides phosphorique et arsénique, et l'acide vanadique lui-même.

