

ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

ANDRÉ DUBOIN

Recherches sur quelques combinaisons de l'yttrium

Annales scientifiques de l'É.N.S. 3^e série, tome 5 (1888), p. 411-442

<http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1888_3_5__411_0>

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1888, 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 QUELQUES

COMBINAISONS DE L'YTTRIUM,

PAR M. ANDRÉ DUBOIN,
ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

HISTORIQUE.

L'yttrium se rencontre, uni à d'autres métaux qui l'accompagnent constamment, dans un certain nombre de minéraux rares, tels que la xénotime (phosphate d'yttria, d'erbine, de terbine, etc.); la gadolinite (silicate des mêmes bases); la keilhaüite (silicotitanate). On trouve également, dans la Caroline du Nord, en très petites quantités, quelques tantaloniobates d'yttria, tels que la samarskite, l'euxénite, l'œchsynite, la fergusonite et le polykras. On a encore découvert l'yttrium en petite quantité dans un grand nombre d'autres minéraux où il accompagne les métaux de la célite.

Le silicate, d'où l'on extrait le plus communément l'yttria, a été trouvé pour la première fois en 1788, par Arrhénius, à Ytterby, près de Stockholm. Gadolin⁽¹⁾ y découvrit l'yttria en 1794. Lorsque, quelques années plus tard, Vauquelin eut découvert la glucine, Ekeberg⁽²⁾, chimiste à Upsal, examina de nouveau la gadolinite; il constata les différences entre la glucine et l'yttria et réussit à retirer de l'yttria de Gadolin

(¹) GADOLIN, *Recherches sur un minéral noir et lourd de la carrière d'Ytterby en Rosnagen.* (Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar; 1794, p. 137).

(²) EKEBERG, *Sur les propriétés de l'yttria comparée à la glucine, etc.* (Id., 1802, p. 68).

environ 10 pour 100 de son poids de glucine. En 1814, Berzélius ⁽¹⁾ trouva dans l'yttria l'oxyde de cérium, dans lequel Mosander ⁽²⁾ découvrit, en 1841, une quantité considérable d'oxyde de lanthane.

En 1842, Th. Scheerer ⁽³⁾ fit observer que l'yttria jaunit par la calcination et qu'elle peut être obtenue incolore par voie de réduction. Il en conclut que l'yttria devait contenir un oxyde capable de se suroxyder. Mosander constata, l'année suivante, que le corps jaunissant l'yttria n'était aucun des oxydes de la célite, et parvint à scinder l'yttria en trois oxydes différents qu'il appela *yttria*, *terbine* et *erbine*, noms tous dérivés d'Ytterby.

Mosander employait, pour séparer ces oxydes, des précipitations fractionnées et répétées, d'abord par l'ammoniaque en solution neutre et très étendue, puis par le bioxalate de potasse en solution acidulée par l'acide sulfurique. En 1860, Berlin ⁽⁴⁾, ayant reconnu l'insuffisance des méthodes de Mosander, essaya une nouvelle méthode consistant à décomposer incomplètement par la chaleur l'azotate d'yttria brute et à reprendre le résidu par l'eau. Cette méthode, tant de fois employée depuis, par Bahr et Bunsen ⁽⁵⁾ d'abord, par Sainte-Claire Deville et Damour, par Marignac et presque tous les chimistes qui se sont occupés de l'yttria, nous a donné toutes nos connaissances actuelles sur les terres de l'yttria brute.

Bahr et Bunsen parvinrent par cette méthode à séparer l'yttria brute en deux fractions extrêmes : l'yttria à équivalent 38,9 et à sels incolores, et l'erbine à équivalent 64,3 et à sels roses. Ils ne trouvèrent pas la troisième terre de Mosander. Le résultat de leurs travaux parut

(1) BERZÉLIUS, *Recherches sur la composition de la gadolinite*. (*Afhandlingar i Fysik, kemi och Mineralogi*, t. IV, p. 217; 1815.)

(2) MOSANDER, *Sur les nouveaux métaux lanthane et didyme qui accompagnent le cérium, et sur l'erbium et le terbium qui accompagnent l'yttrium*. (*Journ. für prakt. Chemie*, t. XXX, p. 27; *London Edinburgh and Dublin philosophical Magazine*, oct. 1843, p. 251.)

(3) SCHEERER, *Recherches sur l'allanite, l'orthite, la célite et la gadolinite*. (*Ann. de Poggend.*, t. LI, p. 468; 1840, et t. LVI, p. 479; 1842.)

(4) BERLIN, *Contribution à la connaissance de l'yttria et de ses composés*. (*Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar*; 1835, p. 209.) — *Sur les oxydes dans l'yttria brute*. (*Förhandlingar vid naturforskaremötet i Kiöbenhavn*; 1860, p. 448.)

(5) BAHR et BUNSEN, *Sur l'erbine et l'yttria*. (*Ann. der Chemie*, t. CXXXVII, 1; 1866.)

en 1866. Ils décrivaient en même temps le spectre d'absorption de l'erbium, découvert par Bahr en 1862, et le spectre d'émission que donne l'erbine lorsqu'on la chauffe avec du borax au bec Bunsen.

A partir de cette époque, grâce à l'introduction du spectroscope dans le laboratoire, les découvertes se multiplient : en 1878, MM. Lawrence Smith, Marignac et Delafontaine trouvent dans la samarskite la troisième terre dont l'existence, niée par Popp (¹), avait toujours été maintenue par M. Delafontaine (²).

Il est impossible de mentionner ici tous les travaux qui se sont publiés depuis : on ne peut que citer MM. Soret, Roscoë, Delafontaine, Marignac, Nilson, Thalén, Clève et Höglund, qui ont signalé dans l'yttria brute la présence d'un grand nombre d'autres terres : ce sont tout d'abord une terre blanche, à sels incolores, sans spectre d'absorption, à laquelle on a conservé le nom d'*yttria* : c'est la plus basique. Puis viennent la terbine, d'une couleur jaune orangé, très foncée, mais à sels incolores et sans spectre d'absorption; l'holmine, l'erbine vraie, l'ytterbine, la thuline, la scandine, la samarine, la décipine et la dysprosine. Clève et Höglund (³) ont fait une étude complète des sels de l'yttria et de l'ancienne erbine, que l'on peut obtenir par la voie humide. Ils ont trouvé une ressemblance presque complète entre les sels de ces deux terres, les premiers étant incolores et les seconds roses.

Si l'on a étudié un grand nombre de composés préparés par la voie humide, il n'en est pas de même de ceux que l'on peut obtenir par la voie sèche; les quelques expériences qui ont été faites, avec l'yttria brute, ont eu pour but de reproduire quelques minéraux naturels, tels que la xénotime (⁴) et la samarskite (⁵). J'ai pensé qu'il y avait utilité

(¹) POPP, *Sur la terre d'yttria*. Göttingen (Thèses); 1864. (*Ann. der Chemie*, t. CXXXI, p. 179; 1864.)

(²) DELAFONTAINE, *Matériaux pour servir à l'histoire des métaux de la cérite et de la gadolinite*. (*Archives des Sc. physiques et naturelles*, t. XXI, p. 97; 1864, et t. XXII, p. 30; 1865.)

(³) CLÈVE ET HÖGLUND, *Sur les composés d'yttrium et d'erbium*. (*Bihang till Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Handlingar* [1], n° 18; 1873; *Bull. Soc. Chim.*, [2], t. XVIII, p. 193 et 289.)

(⁴) RADOMINSKY, *Mémoire sur la production de la monazite et de la xénotime*. (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXIII, p. 177.)

(⁵) A. JOLY, *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 267; 1875. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XXV, p. 66; 1876.

à reprendre par cette voie l'étude de quelques composés importants, mais mal définis, que les méthodes par voie humide donnent, en général, à l'état amorphe, et à préparer quelques produits nouveaux intéressants, non seulement au point de vue de la reproduction des minéraux, mais encore à celui de la comparaison de l'yttria avec les autres oxydes métalliques. Dans ce but, il était nécessaire d'opérer sur une terre pure, exempte des terres voisines. J'ai donc cherché à obtenir l'yttria bien débarrassée de terbine et des terres de l'ancienne erbine, ce dont on peut s'assurer : 1° par la coloration, qui doit être blanche; 2° par l'absence de spectre d'absorption en solution concentrée et sous une certaine épaisseur: la scandine et l'ytterbine, qui sont blanches et dont les solutions ne présentent pas de spectre d'absorption, suivent l'erbine dans les réactions et sont éliminées avec elle; 3° par l'équivalent.

J'ai exécuté ce travail au laboratoire d'enseignement et de recherches de la Sorbonne, sous la direction de M. Troost. L'étude optique des produits obtenus a été faite au laboratoire de Minéralogie du Collège de France, sous la direction de M. Fouqué. Je suis heureux d'adresser ici mes respectueux remerciements à ces maîtres qui ne m'ont pas épargné leurs encouragements et leurs bienveillants conseils.

J'ai adopté pour équivalent de l'yttrium le nombre 44,77, la formule de l'yttria étant Y^2O^3 .

Extraction de l'yttria pure.

Je suis parti de 3^{kg} de gadolinite, mêlée d'un peu de gangue. Le produit employé avait la composition suivante :

Silice.....	32,00
Yttria brute.....	32,45
Oxydes de cérium, lanthane, didyme.....	8,30
Oxyde de fer (FeO).....	16,20
Glucine.....	7,07
Magnésie, manganèse, chaux, etc. (par diff.).....	3,98
	<hr/> 100,00

J'ai d'abord extrait de ce mélange l'yttria brute au moyen de la méthode indiquée par Berzélius : elle consiste essentiellement à attaquer la gadolinite finement porphyrisée par une eau régale fortement

chlorhydrique. Après avoir évaporé à sec et repris par l'eau acidulée, on précipite par l'oxalate d'ammoniaque les terres de la cérîte et celles de la gadolinite. Le précipité des oxalates lavé et calciné est redissous dans l'acide chlorhydrique d'où le sulfate de potasse précipite les métaux de la cérîte en liqueur neutre, à l'état de sulfates doubles insolubles dans une solution saturée de sulfate de potasse. On s'assure au moyen du spectroscope que la précipitation est complète, ce qui a lieu quand les bandes d'absorption du didyme font absolument défaut dans le spectre observé à travers une grande épaisseur de liquide. On précipite la liqueur filtrée par l'acide oxalique. On lave, on calcine et, après avoir enlevé le carbonate de potasse par des lavages, on a l'yttria brute.

De cette yttria brute j'ai cherché à obtenir l'yttria pure au moyen des deux méthodes suivantes :

La première est une modification d'une méthode indiquée par Holtzmann ⁽¹⁾ pour séparer le lanthane du didyme. Elle consiste à traiter les oxalates doubles d'yttria et de potasse, obtenus en précipitant par l'acide oxalique la solution saturée de sulfate de potasse qui résulte des traitements précédents par une quantité d'acide chlorhydrique juste suffisante pour tout dissoudre. Il ne tarde pas à se faire un précipité cristallin, d'une couleur rose très intense. Ce dépôt augmente lentement par addition de cristaux de moins en moins colorés. En même temps la liqueur, d'abord rose, devient jaune, puis presque incolore. Les bandes d'absorption sont alors devenues très faibles. A ce moment, on décante le liquide et l'on y détermine un second précipité en saturant une partie de l'acide chlorhydrique par l'ammoniaque. On filtre et l'on recommence cette opération sur la liqueur filtrée. On obtient ainsi, après un petit nombre d'opérations de ce genre, un oxalate qui donne, par la calcination, de l'yttria parfaitement blanche.

Holtzmann se servait d'une méthode analogue pour séparer le lanthane du didyme; il employait de l'acide azotique au lieu d'acide chlorhydrique. Pour la séparation des terres de l'yttria, j'ai trouvé que ce dernier acide donne de meilleurs résultats.

La deuxième méthode que j'ai employée est la méthode classique de

(1) HOLTZMANN, *Zeitsch. Chem. Pharm.*; 1862, p. 118.

Bahr et Bunsen ⁽¹⁾ : elle consiste à chauffer le mélange des azotates jusqu'à décomposition très avancée, reprendre la masse refroidie par l'eau et répéter le traitement précédent sur la dissolution évaporée à sec, jusqu'à ce qu'on obtienne une solution concentrée qui ne présente plus de spectre d'absorption.

Soumis à l'action de la chaleur au bain de sable, les azotates fondent d'abord en une masse fluide; puis, la température s'élevant, il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes : si, à ce moment, on maintient la température constante, la masse s'épaissit, devient pâteuse, puis se solidifie complètement. J'ai constaté que cette décomposition des azotates s'effectue à une température supérieure au point de fusion du nitre; je rechercherai plus tard s'il ne serait pas possible d'arriver à une séparation plus rigoureuse des terres de l'yttria en opérant à des températures plus élevées, soigneusement maintenues constantes pendant très longtemps, en employant des appareils analogues à ceux dont s'est servi M. Troost dans ses travaux sur la dissociation et les densités de vapeurs, et qui permettent d'obtenir, par l'emploi de la vapeur de soufre, une température uniforme de 440°.

Chlorure d'yttrium anhydre.

L'yttria se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique en donnant une liqueur neutre qui laisse déposer par évaporation un hydrate $Y^2Cl^3 + 12HO$ obtenu par M. Clève; mais cet hydrate, soumis à l'action de la chaleur, ne perd pas toute son eau sans que le chlorure se décompose en partie. Cette décomposition partielle peut être atténuée en évaporant la solution de chlorure d'yttrium en présence d'un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque. Il est néanmoins difficile d'obtenir par ce procédé un produit complètement exempt d'oxychlorure.

J'ai alors cherché à obtenir le chlorure pur et anhydre par la voie sèche. On savait qu'en traitant par le chlore un mélange intime d'yttria brute et de charbon, on obtient du chlorure d'yttrium, mais le produit reste toujours mêlé d'un grand excès de charbon qu'il est difficile d'en-

(1) BAHR et BUNSEN, *Sur l'erbine et l'yttria*. (*Ann. der Chemie*, t. CXXXVII, p. 1; 1866. — *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. IX, p. 484.)

lever. J'ai évité cet inconvénient en procédant de la manière suivante : l'yttria était contenue dans deux nacelles de charbon des cornues, placées à la partie médiane d'un tube de porcelaine; pour éviter l'influence de toute trace de vapeur d'eau ou de toute action oxydante j'ai placé, de part et d'autre des nacelles, des bouchons en charbon des cornues fermant incomplètement le tube (¹). Le tube de porcelaine était suivi d'une allonge en verre, munie d'une glace qui permettait de suivre la marche de la réaction à l'intérieur; c'est dans cette allonge que se condensait la plus grande partie des produits entraînés par le courant gazeux. La condensation s'achevait dans des flacons dont le dernier portait un tube qu'on pouvait faire plonger, à la fin de l'opération, dans un laveur contenant de l'acide sulfurique concentré.

On commençait par faire passer dans le tube un courant d'oxyde de carbone, bien desséché par son passage à travers des flacons laveurs et une éprouvette à ponce sulfurique, puis on élevait progressivement la température jusqu'au rouge; à ce moment, on faisait arriver, par une tubulure communiquant avec le dernier laveur, un courant lent de chlore sec, et l'on modérait le courant d'oxyde de carbone.

La température la plus élevée à laquelle j'ai opéré dépassait peu le point de fusion du sulfate de potasse (1015°).

A cette température, si le courant gazeux était trop rapide, il se condensait, dans l'allonge et dans les flacons, des quantités notables d'une matière blanche, pulvérulente, très hygrométrique, incomplètement soluble dans l'eau, et probablement formée par un oxychlorure; on ne recueillait que très peu de chlorure dans la nacelle qui subissait la première l'influence du mélange gazeux. Au bout de deux ou trois heures de chauffe, on laissait refroidir lentement le tube dans un courant de chlore. On trouvait dans les nacelles une masse fondue, transparente, incolore, à la surface de laquelle on apercevait quelquefois des cristaux de plusieurs millimètres, particulièrement quand le tube avait été porté à la température de fusion du sulfate de potasse.

Ce sel est très déliquescent, il est soluble dans l'eau sans décomposi-

(¹) Ce dispositif expérimental a déjà été employé par M. Didier dans la préparation du chlorure de cérium anhydre.

tion et forme une solution limpide qui abandonne par évaporation l'hydrate $Y^2Cl^3 + 12HO$, obtenu par M. Clève.

Analyse. — Un certain poids du chlorure, déterminé avec toutes les précautions que comporte la pesée d'un corps déliquescent, est dissous dans l'eau.

L'yttrium est précipité à l'état d'oxyde, par la soude caustique, en évitant d'en employer un grand excès. Si l'on n'observe pas cette précaution, le précipité gélatineux obtenu, toujours long et difficile à laver, retient des quantités notables d'alcali.

La liqueur filtrée est acidulée par de l'acide azotique et le chlore précipité à l'état de chlorure d'argent.

Les résultats trouvés conduisent à la formule Y^2Cl^3 .

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Yttrium.....	46,15	45,80	45,67
Chlore.....	53,80	53,87	54,33
	99,95	99,67	100,00

Propriétés cristallographiques. — En lumière polarisée parallèle, par suite de l'enchevêtrement des lamelles, on n'observe le plus souvent qu'une polarisation d'agrégat. Cependant on a pu observer quelques lamelles isolées, qui ont présenté les propriétés suivantes : elles sont incolores, ce sont des prismes très aplatis; la face d'aplatissement est de forme rectangulaire allongée et présente un clivage transversal.

En lumière polarisée parallèle, entre les nicols croisés, elles s'éteignent longitudinalement, et sont positives dans le sens de l'allongement.

Examinées en lumière convergente, elles se montrent perpendiculaires à la bissectrice; l'écartement des axes est d'environ 50° , la bissectrice est négative et le plan des axes optiques est transversal.

La biréfringence de ces cristaux est très grande, car dans des lamelles perpendiculaires à la bissectrice, épaisses de $0^{\text{mm}},04$, on observe le jaune du premier ordre, par conséquent la biréfringence de la face considérée est d'environ 0,006. La biréfringence maxima du cristal doit être notablement plus grande.

La substance est, d'après cela, très probablement orthorhombique.

Bromure d'yttrium anhydre.

J'ai obtenu le bromure d'yttrium anhydre au moyen d'une réaction analogue à celle qui m'a donné le chlorure. Un courant d'oxyde de carbone, bien desséché, pénètre dans une petite cornue tubulée contenant du brome, et le col de la cornue s'engage dans le tube de porcelaine de l'appareil précédemment décrit. On commence par faire passer un courant d'oxyde de carbone, en portant graduellement le tube au rouge. A ce moment on ralentit le courant d'oxyde de carbone et l'on chauffe légèrement la cornue. L'absorption du brome est complète et l'atmosphère de l'allonge reste incolore; à la fin de l'expérience, elle devient rouge. On cesse alors de chauffer le brome et on laisse refroidir lentement le tube sans interrompre le courant d'oxyde de carbone.

On obtient ainsi un corps qui a le même aspect que le chlorure; il présente, en outre, la curieuse propriété, quand on le détache de la nacelle où il s'est formé, d'émettre de vives lueurs vertes. Il se dissout complètement dans l'eau et peut donner par évaporation l'hydrate $Y^2Br^3 + 18HO$, obtenu par M. Clève.

Analyse. — Son analyse, faite comme celle du chlorure, conduit à la formule Y^2Br^3 .

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Yttrium.....	39,37	39,18	39,00
Brome.....	60,20	60,34	61,00
	99,57	99,52	100,00

Les propriétés cristallographiques du bromure n'ont pu être déterminées, par suite de ses propriétés hygrométriques et de l'imperfection des cristaux.

Fluorure d'yttrium.

L'acide fluorhydrique donne avec les sels d'yttria un précipité transparent et amorphe, peu soluble dans l'eau et dans les acides étendus.

J'ai cherché à obtenir le même corps à l'état cristallisé en dissolvant

le fluorure amorphe dans un fondant approprié. J'ai employé les chlorures alcalins, en grand excès, avec addition d'une petite quantité de fluorure de potassium, pour faciliter la dissolution.

L'expérience a été faite dans un creuset de platine, chauffé pendant une heure à la température du rouge blanc. Après refroidissement lent, on a constaté que la plus grande partie des chlorures alcalins s'était volatilisée; il restait un culot brillant, qui, repris par l'eau, a abandonné un produit homogène, présentant les propriétés suivantes : c'est une poudre cristalline blanche, difficilement soluble dans les acides, excepté l'acide sulfurique. Cette dernière propriété a été utilisée pour en faire l'analyse, qui a été conduite ainsi qu'il suit :

Analyse. — Un poids connu du produit a été attaqué par l'acide sulfurique, sous l'influence de la chaleur, et l'excès d'acide sulfurique a été évaporé à une température inférieure au rouge naissant. Du poids de sulfate restant, on conclut le poids d'yttrium. J'ai contrôlé ce poids en dissolvant le sulfate dans l'eau froide et précipitant de la solution l'yttrium à l'état d'oxyde. Le fluor a été dosé par différence. On arrive ainsi à la formule Y^2F^{13} .

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Yttrium.....	60,71	61,22	61,10
Fluor (par diff.)..	39,29	38,78	38,90
	100,00	100,00	100,00

Propriétés cristallographiques. — Vu au microscope, le produit se présente sous forme de lamelles très minces, incolores, très peu réfringentes, affectant une structure cristallitique. Dans la plupart, on distingue deux séries de bandes étroites, plus épaisses, disposées à angle droit l'une sur l'autre, et dans l'intervalle d'autres bandes disposées suivant une diagonale du rectangle formé par les premières. La biréfringence est assez élevée, car les lamelles les plus épaisses, qui n'ont pas plus de $0^{\text{mm}},02$, présentent, en lumière polarisée, une teinte d'un jaune vif. Les extinctions se font suivant les côtés du rectangle ou suivant les diagonales.

Quand on observe en lumière convergente, on aperçoit des branches d'hyperbole qui, lorsqu'on fait tourner la préparation, se rapprochent vers le centre pour former une croix, et s'écarter ensuite dans des

directions perpendiculaires à celle de leur premier alignement. Le phénomène est celui qu'on observe quand on a affaire à des sections d'un cristal à deux axes, taillé perpendiculairement à une bissectrice optique.

L'enchevêtrement des lamelles, leur superposition fréquente et l'imperfection de leur forme empêchent de faire un examen complet de leurs propriétés optiques.

Oxyde d'yttrium.

J'ai obtenu l'oxyde d'yttrium cristallisé comme produit accessoire, dans des réactions qui avaient pour but la préparation des phosphates doubles formés par l'yttria avec les alcalis, ainsi que dans la production du silicate d'yttria; ces réactions seront décrites ultérieurement. Nous indiquerons seulement ici les procédés que nous avons employés pour séparer l'oxyde des produits qui l'accompagnaient et qui nous ont permis de nous assurer de sa pureté.

1° *Action du sulfate de potasse sur le phosphate d'yttria précipité.* — En chauffant du phosphate amorphe d'yttria avec 20 ou 25 fois son poids de sulfate de potasse au rouge vif, dans un creuset de platine protégé par deux creusets de terre, on obtient l'oxyde accompagné de lamelles d'un phosphate double d'yttria et de potasse; j'ai pu séparer la plus grande partie des lamelles en passant le mélange au tamis, qui laisse passer tout l'oxyde avec quelques petites lamelles qu'on enlève par l'acide azotique étendu. La réaction est la même, quelque élevée et prolongée que soit la température; les cristaux d'oxyde sont seulement d'autant plus petits que la température a été plus élevée.

Si l'on augmente la proportion de phosphate amorphe, on arrive à faire disparaître complètement l'oxyde.

2° *Action du chlorure de calcium sur un mélange de silice et d'yttria calcinée.* — En vue de produire le silicate d'yttria cristallisé, j'ai chauffé un mélange de 3 parties d'yttria, provenant de la calcination de l'oxalate, 1 partie de silice et 30 de chlorure de calcium. Les opé-

rations faites par ce procédé ont souvent donné naissance à de l'oxyde, en cristaux semblables aux précédents, mais plus gros, mêlés à des cristaux de silicate.

On peut en séparer l'oxyde au moyen d'un traitement par le carbonate de soude en fusion, qui rend les silicates facilement attaquables par l'acide chlorhydrique, l'oxyde restant inattaqué dans ces conditions.

3° *Action du chlorure de calcium sur l'yttria amorphe.* — L'expérience précédente m'a suggéré l'idée de rechercher l'action du chlorure de calcium sur l'oxyde amorphe, obtenu par la calcination de l'oxalate d'yttria pur. Un mélange de 10 à 15 parties de chlorure de calcium et de 1 partie d'oxyde était introduit dans un creuset de platine, protégé par deux creusets de terre lutés, et le tout était chauffé au rouge vif pendant deux heures.

Après refroidissement lent, le culot, repris par l'eau, abandonnait une poudre cristalline qui, vue au microscope, se montrait composée de cristaux homogènes, isolés. Ce sont des trapézoèdres parfaitement nets, auxquels leur forte réfringence donne une grande beauté. Ils ressemblent à l'analcime et à l'amphigène, mais en différent en ce qu'ils n'exercent aucune action sur la lumière polarisée.

Leur densité, à 20°, est 5,1.

Ces cristaux sont difficilement attaquables par les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique, ainsi que par l'eau régale; cependant, au bout d'un temps assez long et sous l'influence de la chaleur, ils finissent par se dissoudre complètement. L'acide sulfurique concentré est l'acide qui les attaque le mieux.

Dans la préparation examinée au microscope on aperçoit, en outre, quelques cristaux très petits, d'apparence orthorhombique, fortement réfringents. Ils paraissent en trop petite quantité pour affecter les résultats de l'analyse.

Sulfure d'yttrium et de sodium.

J'ai cherché à obtenir le sulfure d'yttrium en faisant réagir l'acide sulfhydrique sur le chlorure d'yttrium en fusion. On sait que Duro-

cher ⁽¹⁾ a reproduit à l'état cristallisé un certain nombre de sulfures en faisant réagir au rouge l'hydrogène sulfuré sur les vapeurs des chlorures correspondants. Le chlorure d'yttrium n'émettant pas de vapeurs sensibles j'ai opéré la réaction en présence d'un fondant : j'ai fait passer un courant d'acide sulfhydrique bien sec sur un mélange de ce corps avec un excès de chlorure de sodium contenu dans une nacelle de charbon des cornues et chauffé dans un tube de porcelaine à la température de fusion de l'argent ⁽²⁾; une grande partie du chlorure de sodium s'est volatilisée et, à la fin de l'expérience, le contenu de la nacelle avait pris une couleur verte et une apparence cristalline ; après reprise par l'eau, qui dissout l'excès de chlorure de sodium, puis par le sulfure de carbone, qui enlève un peu de soufre, on obtenait des lamelles homogènes qui ont été analysées de la manière suivante :

Analyse. — Un poids déterminé du produit a été attaqué par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique dans un petit ballon fermé par un bouchon percé de deux trous. L'un est traversé par un tube à entonnoir effilé et recourbé à son extrémité inférieure, l'autre par un tube abducteur plongeant dans de l'azotate d'argent ammoniacal. Un second flacon rempli de ce liquide servait de flacon témoin ; sa limpidité attestait que tout l'acide sulfhydrique avait été absorbé. Le gaz qui se dégage, complètement expulsé par un courant d'air et une ébullition prolongée du liquide à la fin de l'opération, est dosé à l'état de sulfure d'argent.

La solution restant dans le ballon est évaporée à sec pour chasser l'excès d'acide ; on reprend par l'eau, et l'yttrium est dosé à l'état d'oxyde à l'aide d'une précipitation par l'ammoniaque. L'évaporation à sec est indispensable, car l'yttria est un peu soluble dans les sels ammoniacaux.

Dans la liqueur filtrée, débarrassée des sels ammoniacaux par la calcination, on dose la soude à l'état de sulfate de soude.

Les résultats trouvés conduisent à la formule $\text{NaS}, \text{Y}^2\text{S}^3$.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
S	36,05	36,16	36,25
Y	50,71	50,84	50,72
Na	13,28	13,00	13,03
	100,04	100,00	100,00

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 823.

⁽²⁾ M. Didier a obtenu, dans des conditions analogues, le sulfure de cérium cristallisé. (*Comptes rendus*, t. C, p. 1461.)

Propriétés cristallographiques. — Ce produit se présente sous forme de belles lamelles hexagonales, transparentes, d'une couleur jaune verdâtre. Ce sont des prismes hexagonaux aplatis perpendiculairement à l'axe. Les cristaux présentent trois clivages parallèles aux côtés de l'hexagone de base. Deux des clivages sont plus accentués que le troisième, ce qui indique un certain degré d'imperfection dans la symétrie ternaire.

En lumière polarisée parallèle, entre les nicols croisés, les cristaux hexagonaux demeurent éteints dans toutes les orientations.

En lumière polarisée convergente, on y voit une croix noire qui présente une trace de dislocation. Ce phénomène vient à l'appui de ce qui a été dit à propos des clivages. La substance examinée est hexagonale, mais ses propriétés sont celles d'un cristal appartenant à une forme limite.

Le signe du cristal est négatif.

On remarque dans les cristaux d'innombrables inclusions vitreuses distribuées parallèlement aux clivages; dans ceux-ci on aperçoit, en outre, des parties qui polarisent et qui peuvent être dues aussi bien à la même matière autrement orientée qu'à des impuretés.

La biréfringence est environ 0,045.

La densité de ces cristaux est 3,2 à 20°.

Phosphates doubles d'yttria et de potasse.

J'ai cherché à obtenir les phosphates doubles formés par l'yttria et les alcalis en appliquant deux méthodes : l'une est l'action du sulfate de potasse sur le phosphate d'yttria précipité; l'autre est l'action des phosphates alcalins sur l'yttria.

Le point de départ de la première série d'opérations est l'expérience de H. Debray ⁽¹⁾ par laquelle ce savant a reproduit le corindon en faisant réagir le phosphate d'alumine amorphe sur le sulfate de potasse. H. Debray a montré que cette expérience fournit une méthode générale pour obtenir, à l'état cristallisé, un certain nombre d'oxydes métalliques. M. H. Grandeau, en appliquant cette méthode aux princi-

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. LII; 1861.

pales familles d'oxydes métalliques, a montré qu'elle pouvait donner soit des oxydes cristallisés, soit des phosphates doubles de potasse, soit des orthophosphates simples, suivant les conditions de température.

Avant d'aborder la partie expérimentale de ce travail, j'exposerai, pour n'avoir pas à y revenir à propos de chaque produit, les méthodes analytiques que j'ai employées.

Analyses. — 1° La première méthode, qui s'applique à tous les phosphates que j'ai obtenus, consiste à attaquer un poids connu du composé à analyser par quatre ou cinq fois son poids de carbonate de soude : le culot, repris par l'eau, laisse l'oxyde. On s'assure de sa pureté en le redissolvant dans un acide et en le précipitant par un alcali pour tenir compte de la petite quantité de carbonate de soude qu'il avait pu retenir, malgré des lavages répétés à l'eau bouillante. La liqueur filtrée est traitée par l'acide chlorhydrique pour détruire le carbonate de soude, et l'acide phosphorique y est dosé par la mixture magnésienne. On filtre, on évapore à sec et l'on calcine pour chasser les sels ammoniacaux. La potasse peut alors être dosée dans le résidu repris par l'eau, au moyen du procédé de MM. Corenwinder et Contamine, qui est applicable en présence de la magnésie, et qui consiste à précipiter la potasse par le chlorure de platine à la façon ordinaire, puis à dissoudre dans l'eau bouillante la matière insoluble dans l'alcool, d'où l'on précipite le platine à l'état métallique par le formiate de soude. Ce procédé permet de ne pas se préoccuper des chlorures ou sulfates insolubles dans l'alcool.

2° La plupart des phosphates obtenus sont plus ou moins facilement solubles dans l'acide azotique. On dissout donc le produit à analyser dans cet acide concentré, on étend d'eau, et l'on précipite l'acide phosphorique par le nitrate acide de bismuth (procédé Chancel). On filtre, on se débarrasse de l'excès de bismuth par l'acide sulfhydrique, que l'on fait passer jusqu'à ce que le précipité de sulfure soit rassemblé et la liqueur parfaitement incolore; dans la liqueur filtrée, on chasse l'acide sulfhydrique par l'ébullition et le passage d'un courant d'air, on évapore à siccité pour chasser l'excès d'acide azotique, on reprend par l'eau et l'on précipite l'yttria par l'ammoniaque. Il est indispensable de chasser l'excès d'acide, car l'yttria est soluble dans les sels ammoniacaux. Dans la solution débarrassée de l'oxyde par l'ammoniaque et de l'azotate d'ammoniaque par évaporation et calcination, on dose les alcalis à l'état de sulfates.

Orthophosphate d'yttria et de potasse : $3\text{KO}, \text{Y}^2\text{O}^3, 2\text{PhO}^3$. — J'ai fait réagir le sulfate de potasse en grand excès sur le phosphate d'yttria amorphe. Ce phosphate était préparé en précipitant une solution d'azotate d'yttria, légèrement acide, par le phosphate d'ammoniaque. Le pré-

cipité gélatineux ainsi obtenu était lavé avec soin, puis desséché et pulvérisé. Je le mélangeais alors très intimement avec le sulfate de potasse.

Un mélange de 2^{gr} de phosphate d'yttria précipité avec 40^{gr} ou 50^{gr} de sulfate de potasse était introduit dans un creuset de platine muni d'un couvercle fermant bien. Ce creuset était enfermé dans un creuset de terre : il en était séparé par une couche d'alumine, destinée à le protéger de tout contact avec les parois du creuset de terre, qui en amènerait la détérioration rapide ; on fermait avec un couvercle, luté par de l'argile, on faisait sécher et on introduisait le tout dans un second creuset de terre plus grand, l'intervalle des deux étant rempli par de la magnésie, on bouchait avec un couvercle également luté. Cette disposition a pour but, non seulement d'éviter l'altération du creuset de platine, mais aussi d'atténuer, dans une certaine mesure, l'influence des gaz réducteurs du foyer.

J'ai chauffé ce mélange à des températures variables, depuis celle de la fusion du sulfate de potasse, jusqu'au rouge blanc prolongé. A une température voisine de la fusion du sulfate de potasse, il n'y a pas de réaction ; dans toutes les autres expériences, j'ai toujours obtenu le même produit. En reprenant le contenu du creuset par l'eau bouillante, on isole des lamelles brillantes, transparentes, d'un éclat nacré, accompagnées de cristaux d'oxyde, analogues à ceux qu'on obtient par fusion de l'oxyde amorphe dans le chlorure de calcium, mais beaucoup plus petits. J'ai pu séparer les lamelles par tamisage.

J'ai obtenu le même produit en lamelles hexagonales entières, dans d'autres expériences qui seront décrites plus loin ; j'en donnerai alors la description.

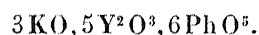
Ce produit s'attaque très facilement par l'acide azotique étendu, de sorte que les deux méthodes analytiques décrites précédemment s'appliquent ici.

Les résultats conduisent à la formule $3\text{KO}, \text{Y}^2\text{O}^3, 2\text{PhO}^5$.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Acide phosphorique.	35,96	35,43	35,64
Yttria.....	28,91	28,86	28,62
Potasse.....	35,12	35,21	35,74
	99,99	99,50	100,00

Orthophosphate d'yttria et de potasse $3\text{KO}, 5\text{Y}^2\text{O}^3, 6\text{PhO}^5$. — J'ai augmenté la proportion de phosphate, de telle sorte que l'on ait 3^{er} de phosphate d'yttria précipité pour 40^{er} de sulfate de potasse; le mélange a été chauffé pendant neuf heures avec du charbon des cornues. Le produit que l'on isole par l'eau montre à l'œil nu deux sortes de cristaux; les plus nombreux sont de beaux cristaux prismatiques, brillants et transparents, qui atteignent plusieurs millimètres de longueur; en moins grande quantité, on y distingue des lamelles dont quelques-unes atteignent plusieurs millimètres. Je n'ai pas trouvé de moyen commode pour séparer nettement ces deux sortes de cristaux; j'ai été réduit à effectuer à la main le triage des cristaux prismatiques, et ce n'est qu'après en avoir enlevé la plus grande partie qu'on peut extraire une petite quantité de lamelles.

L'analyse des cristaux prismatiques peut être faite comme je l'ai rapporté plus haut, quoique la dissolution des plus volumineux dans l'acide azotique soit assez longue. Les résultats conduisent à la formule



En adoptant les anciennes formules, c'est-à-dire en prenant pour équivalent de l'yttrium les $\frac{2}{3}$ de l'équivalent adopté, et assignant à l'yttria la formule $\text{Y}'\text{O}$, la formule de ce phosphate deviendrait $\text{KO}, 5\text{Y}'\text{O}, 2\text{PhO}^5$.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Acide phosphorique.	37,97	37,45	37,54
Yttria.....	50,00	50,12	50,03
Potasse.....	11,80	12,11	12,43
	99,77	99,68	100,00

Propriétés cristallographiques. — Quelques-uns de ces cristaux ont été taillés perpendiculairement à la direction d'allongement: les sections obtenues se présentent sous la forme d'hexagones sensiblement réguliers doués d'une très faible action sur la lumière polarisée (ce qui tient sans doute à ce que la section n'est pas rigoureusement transversale). Ces cristaux sont creux, et la cavité a la forme d'un cristal semblable au cristal ambiant.

En lumière convergente, on aperçoit une croix noire qui présente une trace légère de dislocation. Le cristal est positif.

Orthophosphate d'yttria. Xénotime de l'yttria pure Y^2O^3, PhO^5 . — En augmentant encore la proportion de phosphate d'yttria, de sorte que l'on ait 4^{es} de phosphate d'yttria précipité pour 40^{es} de sulfate de potasse, et employant comme combustible le charbon des cornues, concassé en morceaux beaucoup plus petits que dans l'expérience précédente, ce qui permet d'obtenir une température encore plus élevée, enfin, en prolongeant la durée de l'expérience pendant dix heures, j'ai obtenu un produit qui, vu au microscope, se présente en beaux cristaux prismatiques, incolores, cannelés, dont l'analyse et les propriétés cristallographiques seront données plus loin.

Ils restent inattaqués dans l'acide azotique étendu bouillant, au moins pendant quelque temps, de sorte que si l'on soumet à ce traitement le produit brut résultant de la reprise du culot par l'eau, on dissout les produits qui l'accompagnent en petite quantité et on obtient un corps très homogène.

Analyse. — Son analyse a été faite en l'attaquant par le carbonate de soude. Elle montre qu'on est en présence de l'orthophosphate d'yttria Y^2O^3, PhO^5 .

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Acide phosphorique.	37,43	38,01	38,34
Yttria.....	62,01	61,72	61,66
	99,44	99,73	100,00

En résumé, l'action du sulfate de potasse sur le phosphate d'yttria précipité peut donner naissance à différents produits, suivant les quantités relatives. Ainsi, quand la proportion de phosphate amorphe est inférieure à 5 pour 100, on obtient de l'oxyde cristallisé en même temps qu'un produit de formule $3KO, Y^2O^3, 2PhO^5$. Cette réaction écarte l'yttria des terres de la célite qui, dans les mêmes conditions, n'ont jamais donné de phosphate double.

Pour une proportion de phosphate amorphe voisine de 6 pour 100, on obtient un second phosphate double $3KO, 5Y^2O^3, 6PhO^5$, moins riche en potasse, en même temps que l'oxyde disparaît.

Enfin, quand on emploie 10 pour 100 de phosphate amorphe, on n'obtient plus que le phosphate tribasique Y^2O^3, PhO^5 .

Action de l'yttria sur les phosphates alcalins.

J'ai obtenu des phosphates doubles par la réaction des phosphates alcalins fondus sur l'oxyde d'yttrium, réaction qui a été employée par MM. Troost et Ouvrard ⁽¹⁾ en vue de vérifier l'analogie signalée entre la thorine et la zirconne.

Pyrophosphate d'yttria et de potasse, $\text{KO}, \text{Y}^2\text{O}^3, 2\text{PhO}^5$. — J'ai obtenu ce composé par action de l'yttria sur le métaphosphate de potasse. Ce sel était préparé par calcination d'équivalents égaux de pyrophosphate de potasse anhydre et de phosphate d'ammoniaque. On le fondait dans un creuset de platine, et on y projetait par petites portions, jusqu'à saturation, de l'yttria obtenue par la calcination de l'oxalate. Le mélange limpide était maintenu pendant quelque temps à une température plus basse, puis refroidi très lentement. Le culot repris par l'eau abandonnait un produit homogène.

Analyse. — Ce phosphate a été analysé comme les précédents. Les résultats trouvés conduisent à la formule $\text{KO}, \text{Y}^2\text{O}^3, 2\text{PhO}^5$

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Acide phosphorique.	46,93	46,87	46,94
Yttria.....	37,50	37,60	37,53
Potasse.....	15,24	14,91	15,53
	99,67	99,38	100,00

Propriétés cristallographiques. — Le produit se présente sous la forme de prismes incolores, très biréfringents. Leur biréfringence est comparable à celle de la calcite.

En lumière polarisée parallèle, ils s'éteignent en long, le signe d'allongement est positif. Ils présentent un pointement terminal de 132° . Ces cristaux n'ont que quelques centièmes de millimètre dans leur plus grande dimension. Malgré diverses tentatives que nous avons faites, il nous a été impossible d'en étudier au microscope la section transversale. Ce composé rappelle celui qu'a obtenu Wall-

(1) TROOST et OUVRARD, *Comptes rendus*, t. CII, p. 1422, et t. CV, p. 30.

roth (1) par fusion de l'yttria dans le sel de phosphore, et de formule identique $\text{NaO}, \text{Y}^2\text{O}^3, 2\text{PhO}^5$.

Orthophosphate d'yttria et de potasse, $3\text{KO}, \text{Y}^2\text{O}^3, 2\text{PhO}^5$. — L'yttria se dissout facilement dans le pyrophosphate de potasse fondu; il donne un sel en lamelles hexagonales, légèrement opaques, et paraissant avoir subi un commencement d'altération par la solution chaude de phosphate de potasse, au moment de la reprise par l'eau.

Pour éviter cet inconvénient, j'ai essayé l'action d'un fondant tel que le chlorure de potassium. J'ai constaté que, tant que la proportion de pyrophosphate de potasse est supérieure à une certaine limite, environ 5 pour 100, la cristallisation est rendue plus facile, les lamelles sont très brillantes; elles ne s'altèrent pas quand on reprend par l'eau.

L'analyse conduit à la formule $3\text{KO}, \text{Y}^2\text{O}^3, 2\text{PhO}^5$.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Acide phosphorique.	35,71	35,56	35,64
Yttria.....	28,97	28,80	28,62
Potasse.....	35,15	35,60	35,74
	99,83	99,96	100,00

On retrouve donc un des phosphates doubles obtenus par l'action du sulfate de potasse sur le phosphate amorphe d'yttria; l'aspect des deux produits est identique. Mais, vu au microscope, le dernier se montre en lamelles hexagonales plus nettes. Elles présentent trois clivages et, lorsqu'on les examine à un fort grossissement, on y observe des inclusions vitreuses. On remarque que les arêtes de la base présentent des modifications.

En lumière convergente, on observe une croix noire qui se disloque légèrement. Les cristaux sont négatifs.

Orthophosphate d'yttria : xénotime de l'yttria pure, $\text{Y}^2\text{O}^3, \text{PhO}^5$. — Si la quantité de chlorure de potassium employée dans les expériences précédentes augmente, on obtient de l'orthophosphate d'yttria pur.

(1) WALLROTH, *Sur l'action du sel de phosphore sur les oxydes*. (Oefverziget af Kongl. Sv. Vetensk. Akad. Förhändlingar; 1883, n° 3, p. 21.)

J'ai saturé d'oxyde le pyrophosphate de potasse fondu et, après avoir laissé refroidir la masse, j'ai fondu le culot dans un excès de chlorure de potassium. En reprenant par l'eau, on obtient un produit homogène, difficilement soluble dans l'acide azotique, et qui a été analysé par le carbonate de soude. Les résultats conduisent à la formule Y^2O^3, PhO^5 .

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Yttria.....	61,63	61,59	61,56
Acide phosphorique.	38,27	38,19	38,34
	99,90	99,78	100,00

Propriétés cristallographiques. — Tel que le donne cette préparation, le produit se présente sous la forme de prismes cannelés de $0^{\text{mm}},4$ sur $0^{\text{mm}},2$ environ. Ce sont des prismes à section carrée, terminés par un pointement dont les faces sont inclinées de 122° sur les faces du prisme. L'extinction sur les faces latérales est longitudinale, l'allongement est positif. On observe des juxtapositions dont la face de jonction est parallèle à la direction de l'allongement. La biréfringence est très élevée : avec une épaisseur de $0^{\text{mm}},015$, ils montent à la teinte sensible de la troisième gamme, ce qui donne une réfringence d'environ 0,100.

Ce composé, que j'ai également obtenu par l'action du sulfate de potasse sur le phosphate d'yttria précipité, a une certaine importance ; il forme la plus grande partie de la xénotime, minéral naturel où l'acide phosphorique est associé à toutes les terres de l'yttria brute. Ce phosphate n'avait encore été reproduit que par Radominsky, par fusion du phosphate d'yttria dans le chlorure correspondant (1).

Orthophosphate d'yttria et de soude $3NaO, Y^2O^3, 2PhO^5$. — J'ai obtenu ce composé en dissolvant de l'yttria dans du pyrophosphate de soude. L'expérience a été conduite comme celles que j'ai décrites précédemment. L'addition de chlorure de sodium permet d'obtenir un produit mieux cristallisé : le phosphate se présente alors sous forme de cristaux dendritiques et de rosaces hexagonales analogues aux cristaux de neige.

(1) RADOMINSKY, *Mémoire sur la production de la monazite et de la xénotime.* (Bulletin de la Société chimique, t. XXIII, p. 177.)

L'analyse a été faite comme je l'ai indiqué plus haut, soit par dissolution du produit dans l'acide azotique, soit par une attaque au carbonate de soude. Dans ce dernier cas, la soude a été dosée par différence.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Acide phosphorique.	40,71	40,80	40,75
Yttria.....	32,98	32,57	32,72
Soude.....	26,31	26,40	26,53
	100,00	99,77	100,00

Silicate d'yttria. — Gadolinite de l'yttria pure.

Un mélange intime et bien desséché de trois parties d'yttria pure, obtenue par la calcination de l'oxalate, et d'une partie de silice, provenant de la décomposition du fluorure de silicium, est introduit avec trente parties de chlorure de calcium dans un creuset de platine protégé par deux creusets de terre. On chauffe dans un fourneau à vent, et l'on s'arrange de façon que la température n'atteigne qu'au bout de quelques heures le rouge vif; on maintient cette température pendant environ deux heures et on laisse refroidir lentement. Le culot, repris par l'eau, donne alors un produit homogène.

Il n'en est pas de même si l'on ne prend pas toutes les précautions indiquées, en particulier celle de dessécher avec le plus grand soin les corps réagissants. Lorsque l'une des substances employées était mal desséchée, on obtenait des cristaux d'oxyde que j'ai pu séparer comme je l'ai indiqué précédemment, en même temps qu'un silicate double d'yttria et de chaux que je n'ai pu analyser, faute de pouvoir l'isoler exactement de l'oxyde.

Le silicate d'yttria est attaqué par les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique, ainsi que par l'eau régale. L'attaque devient encore plus facile après digestion dans le carbonate de soude fondu, qui n'attaque les cristaux que superficiellement. C'est cette propriété qui m'a permis de séparer l'oxyde à l'état de pureté dans des expériences où les deux corps s'étaient formés simultanément.

La densité du silicate d'yttria est 4,3 à 20°.

Analyse. — On attaque un poids connu de silicate par l'eau régale, on évapore à siccité au bain-marie, et l'on reprend par l'eau acidulée. On filtre, on pèse la silice restée sur le filtre après l'avoir lavée, desséchée et calcinée. La liqueur filtrée est évaporée à siccité pour chasser l'excès d'acide, reprise par l'eau, et l'yttria y est précipitée par l'ammoniaque ou par la soude.

Les résultats conduisent à la formule Y^2O^3, SiO^2 .

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Silice.....	20,72	21,61	20,91
Yttria.....	79,01	78,83	79,09
	99,73	99,84	100,00

Propriétés cristallographiques. — Vu au microscope, le produit obtenu se montre parfaitement cristallisé. Les cristaux obtenus sont isolés; ils ont environ $0^{\text{mm}}, 2$ de long, $0^{\text{mm}}, 06$ à $0^{\text{mm}}, 08$ de large. Leur épaisseur n'excède pas $0^{\text{mm}}, 04$ à $0^{\text{mm}}, 05$. Ils sont transparents; leur réfringence est peu différente de celle de la gadolinite naturelle. Ils se présentent sous deux aspects. Les uns se montrent sous forme de lamelles losangiques, dont l'angle aigu est de 40° ; les autres ont l'aspect de rectangles allongés, modifiés par un pointement dissymétrique.

Les formes constatées et les propriétés optiques que nous allons décrire ci-après prouvent que la substance est monoclinique. Les lamelles losangiques peuvent être considérées comme appartenant à la face p aplatie; elles sont limitées par les faces m et tronquées aux extrémités de leurs diagonales par les faces h' et g' , beaucoup moins développées que les faces m . Sur un grand nombre de cristaux on aperçoit encore une troncature sur l'arête mp . Il y a deux clivages parallèles aux faces m .

Les lamelles rectangulaires, à pointement dissymétrique, appartiennent à des cristaux aplatis suivant g' , et dans lesquels cette face est prédominante. L'allongement a lieu parallèlement à l'arête $h'g'$. Le pointement terminal est formé par les faces h' et a' . L'angle de p sur h' a été trouvé égal à 86° , et celui de h' sur a' égal à 145° .

En conséquence de ces données, nous avons

$$\beta = 86^\circ, \quad D = 0,939, \quad d = 0,342, \quad b:h::1000:1150.$$

En lumière polarisée parallèle, entre les nicols croisés, les lamelles losangiques s'éteignent parallèlement à leurs diagonales; les autres,

aplaties suivant g' s'éteignent sous un angle de 31° environ par rapport à l'arête $h'g'$. La biréfringence est énergique : le maximum a été trouvé égal à 0,040.

En lumière polarisée convergente, on constate que le plan des axes optiques est parallèle à g' . La bissectrice aiguë est celle qui fait un angle de 31° avec l'arête $h'g'$, elle correspond à l'axe n_g : le cristal est donc positif.

L'angle des axes optiques est d'environ 35° .

Dans les cristaux étudiés on constate la présence d'une grande quantité d'inclusions vitreuses à bulle fixe, qui n'offrent pas généralement de relation nette ni de forme, ni de position, avec les faces du cristal; cependant, dans quelques cas, ces inclusions se montrent alignées parallèlement aux faces m .

Comparaison du silicate d'yttria pure et de la gadolinite naturelle. — La gadolinite artificielle est donc monoclinique, comme la même espèce naturelle. Comme elle, elle est positive, fortement réfringente, et, dans l'une comme dans l'autre, le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie. Cependant les deux minéraux diffèrent l'un de l'autre par quelques caractères.

Dans la gadolinite naturelle, l'angle d'extinction en g' avec l'arête $h'g'$ est de 3° , d'après M. Des Cloizeaux, de 8° à 10° d'après Brögger; dans le produit artificiel, cet angle est de 31° . Dans le minéral naturel, l'écartement des axes optiques est très grand, environ 140° ; dans le produit artificiel, il est petit, ne dépasse pas certainement 35° . La biréfringence est forte, tandis qu'elle est faible dans le minéral naturel. Il y a lieu, en outre, de remarquer la très grande différence de l'angle des faces m dans les deux produits. Ces différences peuvent s'expliquer peut-être par ce fait que la gadolinite est un silicate d'yttria pur, tandis que le minéral naturel contient, outre cette base, du cérium, du lanthane, du didyme, du glucinium et du fer.

Tungstate neutre d'yttria.

Fusion du tungstate précipité dans le chlorure de sodium. — J'ai cherché à obtenir le tungstate d'yttria cristallisé, par fusion du tungstate amorphe dans un fondant approprié.

Le tungstate amorphe était obtenu en précipitant une solution d'azotate d'yttria, par le tungstate neutre de soude. Le précipité obtenu, lavé et bien desséché, était mélangé avec un très grand excès de sel marin et le tout était fondu dans un creuset de platine, protégé par deux creusets de terre lutés.

Après refroidissement lent, on isolait par l'eau des cristaux octaédriques, incolores, de beaucoup d'éclat. Ils sont assez gros pour être distingués nettement à la loupe; leurs faces sont courbes et cannelées perpendiculairement à l'axe d'allongement.

Leur densité est 5,6 à 20°.

Analyse. — Un poids connu du produit obtenu est attaqué par quatre ou cinq fois son poids de carbonate de soude; on reprend par l'eau. On dissout l'oxyde dans un acide et on le précipite par la soude caustique.

Dans la liqueur résultant de la reprise du culot de carbonate de soude par l'eau, on dose l'acide tungstique en le précipitant par l'acide azotique, faisant bouillir jusqu'à ce que le précipité soit devenu d'un beau jaune, évaporant à siccité et lavant avec une solution étendue de chlorhydrate d'ammoniaque.

Les résultats trouvés conduisent à la formule $Y^2O^3, 3TuO^3$.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Yttria.....	24,67	25,01	24,60
Acide tungstique.	75,18	74,90	75,40
	<u>99,85</u>	<u>99,91</u>	<u>100,00</u>

Propriétés cristallographiques. — Quelques-uns des cristaux ont été taillés en lames minces, perpendiculairement à leur direction d'allongement. On a vu alors au microscope qu'ils étaient formés de quatre individus groupés autour d'un centre commun. Chacun de ces éléments offre une section qui a la forme d'un parallélogramme dont l'angle aigu est très voisin de 90°. Par suite de la rencontre des pointements aigus, au centre du groupement, les éléments en question laissent entre eux un petit intervalle, et ne se fondent ensemble qu'au voisinage de leur centre commun. Les sections présentent deux clivages parallèles à leurs diagonales.

En lumière polarisée parallèle, entre les nicols croisés, les cristaux sont d'un gris foncé et cependant agissent encore sur la lumière pola-

risée. Ils s'éclairent faiblement lorsque leurs diagonales sont à 45° des sections principales des nicols.

Par l'introduction d'une lame de quartz à teinte sensible, ils se colorent en modifiant la teinte de la lame. Mais, au lieu de prendre, comme on l'observe ordinairement dans les groupements analogues de minéraux orthorhombiques, des teintes différentes suivant leur orientation, ils se colorent uniformément, de telle sorte que les éléments d'un groupe doivent être considérés comme des parties intégrantes d'un même cristal, douées d'une orientation optique uniforme, et non pas comme appartenant à quatre cristaux orthorhombiques rapprochés par leurs sommets.

L'observation en lumière convergente confirme le fait.

En effet, en visant successivement chacun des quatre secteurs, on aperçoit dans chacun d'eux une croix noire qui se disloque faiblement, de telle sorte que l'on peut conclure que l'écartement des axes optiques n'est pas de plus de 10° . La bissectrice est positive. Dans tous, le plan des axes optiques a la même orientation, ce qui fait que dans les uns sa trace est parallèle à la diagonale de l'angle aigu et, dans les autres, parallèle à la diagonale de l'angle obtus.

En somme, le produit étudié est un minéral orthorhombique, très voisin du système quadratique, et remarquable par sa structure singulière ⁽¹⁾.

Tungstates doubles de soude et d'yttria.

J'ai fondu du tungstate neutre de soude dans un petit creuset de platine, en m'arrangeant de façon à éviter, autant que possible, l'influence des gaz de la flamme sur le sel fondu; j'ai alors projeté dans le creuset, par petites quantités, du tungstate d'yttria amorphe, obtenu par précipitation. J'ai alors constaté que ce corps, si peu soluble dans le chlo-

(¹) On pourrait être tenté d'expliquer les phénomènes observés, en supposant que les cristaux observés sont des cristaux quadratiques qui n'ont pas été taillés rigoureusement suivant un plan perpendiculaire à leur axe. Mais cette hypothèse n'est pas admissible, car dans ce cas la section du cristal montrerait deux des éléments, ayant leurs angles aigus disposés radialement, et les deux autres éléments ayant ces mêmes angles dirigés tangentiellement, ce qui est contraire à l'observation.

rure de sodium, se dissout rapidement et abondamment dans le tungstate de soude.

Tungstate double, $4\text{NaO}, \text{Y}^2\text{O}^3, 7\text{TuO}^3$. — Dans une première série d'expériences, j'ai ajouté du tungstate d'yttria jusqu'à saturation, et j'ai abandonné le tout à un refroidissement lent. Le culot repris par l'eau m'a donné un produit très beau et très homogène, facilement attaqué par les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, ainsi que par l'eau régale.

Sa densité est 5 à 15°.

Analyse. — Deux méthodes ont été employées. La première consiste à attaquer un poids connu des cristaux par quatre ou cinq fois autant de carbonate de soude; on pèse l'oxyde purifié comme nous l'avons déjà indiqué. Dans la liqueur contenant le carbonate de soude et l'acide tungstique, on dose cet acide en le précipitant par l'acide azotique, comme il a été indiqué à propos du tungstate neutre. On a la soude par différence.

Une seconde méthode consiste à attaquer un poids connu du produit par l'eau régale, à évaporer à siccité, à reprendre par l'eau acidulée, et à achever le lavage de l'acide tungstique par une solution étendue de chlorhydrate d'ammoniaque pour l'empêcher de passer à travers le filtre. On isole ainsi l'acide tungstique.

On évapore à siccité, on calcine pour chasser le chlorhydrate d'ammoniaque, on reprend par l'eau et on précipite l'yttria par l'ammoniaque. On peut alors, dans la liqueur débarrassée de l'yttria, doser la soude à l'état de sulfate de soude.

Les résultats trouvés conduisent à la formule $4\text{NaO}, \text{Y}^2\text{O}^3, 7\text{TuO}^3$.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Acide tungstique.	77,26	77,15	77,37
Yttria	10,58	11,07	10,82
Soude	11,52	11,78	11,81
	99,36	100,00	100,00

Propriétés cristallographiques. — Ce produit se présente en prismes incolores, transparents, qui ont environ 0^{mm},6 de long et au plus 0^{mm},1 de large. La plupart sont tronqués à leurs extrémités perpendiculairement aux arêtes des prismes; quelques-uns offrent un pointement terminal de 114°. La réfringence est très forte; il en est de même de la biréfringence, qui est environ 0,080.

En lumière polarisée parallèle, entre les nicols croisés, on constate que les extinctions se font sur les faces du prisme parallèlement à l'allongement. Le signe d'allongement est positif.

Les sections transversales, obtenues par la taille, sont rectangulaires et montrent deux clivages parallèles aux arêtes de la section.

En lumière convergente, on aperçoit une croix noire qui ne présente aucune trace de dislocation. On vérifie en outre que le cristal est positif.

Le produit étudié est donc quadratique.

Il avait déjà été obtenu par M. Högbom ⁽¹⁾, qui l'a signalé en même temps qu'un certain nombre de tungstates doubles de soude et d'autres terres rares. Le procédé employé par ce savant diffère légèrement du précédent : il consiste à projeter alternativement de l'acide tungstique et de l'oxyde dans du tungstate de soude, fondu à la température du rouge vif; le mélange est ensuite maintenu à une température plus basse pendant quelque temps, puis refroidi lentement et enfin repris par l'eau.

Dans quelques expériences, le tungstate de soude était additionné de chlorure de sodium. Cette addition de chlorure de sodium qui, dans le cas de quelques autres terres, donnait de nouveaux composés, donnait dans le cas de l'yttria le même produit.

J'ai exécuté une seconde série d'expériences consistant à projeter dans du tungstate de soude fondu une quantité de tungstate amorphe insuffisante pour le saturer. J'ai pu obtenir des cristaux nets, différents des précédents; ils avaient tout à fait la même forme que des cristaux d'un molybdate double d'yttria et de soude qui sera décrit plus loin, et de formule $3\text{NaO}, \text{Y}^2\text{O}^3, 6\text{MoO}^3$. Mais ils étaient constamment mélangés à d'autres cristaux moins nets dont je n'ai pu les séparer. J'ai effectué un grand nombre d'analyses sur les échantillons qui contenaient le moins de produits étrangers; ces analyses ne m'ont pas donné de résultats assez satisfaisants pour fixer une formule, la proportion d'yttria étant constamment comprise entre celle du composé précédent et celle d'un composé de formule $3\text{NaO}, \text{Y}^2\text{O}^3, 6\text{TuO}^3$. Ceci s'explique si l'on considère que ces deux formules donnent des compositions centésimales très voisines.

⁽¹⁾ *Bulletin de la Société chimique*, t. XLII, p. 2.

Molybdate d'yttria.

J'ai essayé de produire le molybdate d'yttria cristallisé comme le tungstate correspondant en fondant le molybdate amorphe avec le chlorure de sodium. J'ai obtenu un produit incolore, facile à séparer d'une petite quantité de lamelles foncées. Il se présente à l'état de cristaux naissants, affectant une structure cristallitique; on y distingue aussi de petits octaèdres parfaitement nets.

Analyse. — L'analyse montre qu'on est en présence d'un molybdate neutre de formule $Y^2O^3, 3 MoO^3$.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Yttria.....	35,01	34,90	34,65
Acide molybdique.	64,90	64,97	65,35
	99,91	99,87	100,00

Action du chlorure d'yttrium sur le molybdate neutre de soude. — J'ai obtenu le molybdate d'yttria en cristaux très nets en chauffant un mélange de deux parties de molybdate neutre de soude et d'une partie de chlorure d'yttrium avec un grand excès de chlorure de sodium. Le mélange était chauffé dans une nacelle de platine, placée dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'azote. Après refroidissement lent, on isole par l'eau des octaèdres très nets, d'une couleur très foncée, presque noirs. Cette coloration doit être due à un commencement de réduction, causée par les gaz du foyer traversant accidentellement la porcelaine, ou par les gaz provenant de la calcination des bouchons.

Analyse. — On attaque le sel par l'acide azotique et on évapore à siccité au bain-marie. On reprend le résidu par quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque et on étend d'eau. Le molybdène est dissous à l'état de sulfomolybdate d'ammoniaque, l'yttria reste à l'état de précipité gélatineux qu'on lave et qu'on pèse. On s'assure d'ailleurs de sa pureté en le redissolvant dans un acide et le précipitant de nouveau.

Dans la liqueur contenant le molybdène, on précipite le sulfure de molybdène par un acide, et on le calcine dans un creuset de platine traversé par un courant d'hydrogène jusqu'à ce qu'il ne change plus de poids.

Du poids de sulfure de molybdène on conclut le poids d'acide molybdique. Les résultats trouvés conduisent à la formule $Y^2O^3, 3MoO^3$.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Yttria.....	35,12	34,78	34,65
Acide molybdique.	64,56	64,59	65,35
	<u>99,68</u>	<u>99,37</u>	<u>100,00</u>

Cette méthode est commode pour analyser le molybdate double d'yttria et de soude; on peut y doser la soude directement, ce que ne permettrait pas une attaque au carbonate de soude.

Molybdate double d'yttria et de soude $3NaO, Y^2O^3, 6MoO^3$. — J'ai obtenu un molybdate double d'yttria et de soude par la méthode qui m'a donné les tungstates doubles d'yttria et de soude. Le molybdate de soude, fondu sur un bec Bunsen, était saturé de molybdate amorphe d'yttria, obtenu par précipitation d'une solution d'azotate d'yttria par le molybdate neutre de soude; mais le produit obtenu n'est jamais complètement homogène, il contient environ 13 pour 100 d'un autre produit que je n'ai pas pu analyser, parce que je l'ai obtenu en trop faible quantité; ce dernier produit reste comme résidu quand on traite le mélange des deux par de l'acide azotique très étendu, tandis qu'il se dissout complètement un molybdate double de formule $3NaO, Y^2O^3, 6MoO^3$.

Analyse. — Un poids connu du produit obtenu a été dissous dans l'acide azotique très étendu, et dans la dissolution l'yttrium a été précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le molybdène reste en dissolution à l'état de sulfomolybdate d'ammoniaque. On l'en précipite au moyen d'un acide, à l'état de sulfure de molybdène. On évapore la liqueur débarrassée de l'yttria et du molybdène, on calcine pour chasser les sels ammoniacaux et on dose la soude à l'état de sulfate de soude.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Acide molybdique.	67,36	67,12	67,81
Yttria.....	18,07	17,91	17,78
Soude	14,20	14,77	14,41
	<u>99,63</u>	<u>99,80</u>	<u>100,00</u>

Propriétés cristallographiques. — Ce produit se présente sous la forme

de prismes incolores, transparents, fortement réfringents, sans aplatissement marqué, terminés par un pointement symétrique surbaissé de 98° , qui paraît identique quelle que soit la face du prisme reposant sur le verre. La biréfringence est notable, le signe d'allongement est positif. Certaines sections carrées demeurent sensiblement éteintes dans toutes les positions entre les nicols croisés. Examinées en lumière convergente, elles paraissent présenter une croix noire, mais le phénomène est très vague à cause de la petitesse des cristaux, qui n'ont pas plus de $0^{mm},01$ dans le sens transversal. Il est probable d'après cela que le produit est quadratique et positif.

CONCLUSIONS.

J'ai obtenu, en partant de l'yttria pure, un certain nombre de composés nouveaux nettement cristallisés.

J'ai déterminé les conditions dans lesquelles on obtenait, à l'état de pureté et bien cristallisés, d'autres produits qui n'étaient connus jusqu'ici qu'à l'état amorphe ou souillés d'impuretés, et j'ai montré l'influence des proportions des corps mis en présence. Ces expériences m'ont amené à reproduire la *xénotime* par deux procédés nouveaux; elles ont donné des résultats intéressants au point de vue de la comparaison de l'yttria avec les autres oxydes métalliques. C'est ainsi que les expériences sur les phosphates écartent l'yttria des terres de la cérite.

J'indique, dans le tableau suivant, les composés que j'ai préparés et dont j'ai étudié les principales propriétés physiques, chimiques et cristallographiques :

Oxyde d'yttrium Y^2O^3 .
 Chlorure d'yttrium Y^2Cl^3 .
 Bromure d'yttrium Y^2Br^3 .
 Fluorure d'yttrium Y^2Fl^3 .
 Sulfure d'yttrium et de sodium NaS, Y^2S^3 .
 Pyrophosphate d'yttria et de potasse $KO, Y^2O^3, 2PhO^5$.
 Orthophosphate d'yttria et de potasse $3KO, Y^2O^3, 2PhO^5$.
 Orthophosphate d'yttria et de soude $3NaO, Y^2O^3, 2PhO^5$.
 Orthophosphate d'yttria et de potasse $3KO, 5Y^2O^3, 6PhO^5$.

Orthophosphate d'yttria (xénotime de l'yttria pure) Y^2O^3, PhO^3 .

Silicate d'yttria (gadolinite de l'yttria pure) Y^2O^3, SiO^2 .

Tungstate d'yttria $Y^2O^3, 3TuO^3$.

Tungstates doubles d'yttria et de soude.

Molybdate d'yttria $Y^2O^3, 3MoO^3$.

Molybdate double d'yttria et de soude $3NaO, Y^2O^3, 6MoO^3$.

Quelques-uns de ces composés sont importants au point de vue de la reproduction des minéraux : ce sont, entre autres, l'orthophosphate et le silicate dont j'ai fait ressortir les analogies avec la *xénotime* et la *gadolinite* naturelles.

