ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

PAUL DIDIER

Recherches sur quelques combinaisons du cérium

Annales scientifiques de l'É.N.S. 3^e série, tome 4 (1887), p. 65-106

<http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1887_3_4__65_0>

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1887, 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 DU CÉRIUM,

PAR M. PAUL DIDIER,

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE,
PROFESSEUR AGRÉGÉ DE PHYSIQUE AU LYCÉE LOUIS-LE-GRAND.

I. — Introduction.

Le cérium, le didyme et le lanthane se rencontrent, toujours intimement associés, dans un certain nombre de minéraux et en particulier dans la *cérite*, silicate complexe provenant des mines abandonnées de Bastnäs, en Westmanland (Suède). C'est de ce minerai qu'on les extrait habituellement. M. H. Gorceix (1) a récemment signalé leur présence en proportions très notables, à l'état de phosphates, dans les sables de Caravellas (Brésil).

L'association de ces métaux est si intime que Klaproth, Berzélius et Hisinger qui, les premiers et à peu près en même temps (1803), trouvèrent dans la cérite une terre *ochroïtique* jusque-là confondue avec la chaux, la considérèrent comme l'oxyde d'un métal unique. Le nouvel élément fut nommé *cérérium* ou cérium, pour rappeler la coïncidence de sa découverte avec celle de la planète Cérès, annoncée en 1801 par Piazzi.

De 1839 à 1842, Mosander fut conduit, par une série de patientes recherches, à reconnaître que l'oxyde de cérium était un mélange (2).

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. C, p. 356.

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. XLVI, p. 648; t. LVI, p. 503; *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. VIII, p. 356.

Il en sépara d'abord l'oxyde de lanthane qui y était dissimulé (λανθάνω), puis dédoubla celui-ci en l'isolant de son frère jumeau (δίδυμος) le *didyme*. Ce dernier métal lui-même serait dédoublable, d'après M. C. Auer von Welsbach, en *praséodyme* (πράσον, poireau), métal à sels verts, et en *néodyme*, dont les sels sont plus franchement roses que ceux de l'ancien didyme (1). Déjà M. Delafontaine avait découvert dans le didyme extrait de la samarskite le *décipium*, et M. Lecoq de Boisbaudran le *samarium*, étudié depuis par M. Clève. Ces derniers corps rattachent les métaux de la cérite à ceux de l'yttria, qui les accompagnent dans la gadolinite, l'yttrotantalite, etc.

L'analogie qui existe entre les propriétés chimiques de tous ces métaux ne permet pas de les séparer par les réactions ordinaires. Il faut avoir recours à des traitements presque toujours longs et pénibles, à des précipitations fractionnées et répétées pour obtenir, par approximations successives, des produits de plus en plus purs. Parmi les procédés proposés, on ne peut que citer ceux de Mosander, de Bunsen, de Marignac, de Sainte-Claire Deville et Damour, d'Erk et de Clève. Aucun d'eux n'est un moyen de séparation absolue des trois principaux métaux. Le cérium seul, comme on le verra plus loin, peut facilement s'obtenir à l'état d'oxyde complètement pur par une méthode due à M. H. Debray.

Si ces procédés chimiques laissent à désirer, il existe heureusement un caractère physique permettant dans la plupart des cas de contrôler les résultats auxquels ils conduisent. Les composés du didyme et du samarium sont colorés; ils partagent avec ceux de l'erbium la curieuse propriété de présenter, en dissolution ou même solides, des bandes spectrales d'absorption très intenses et caractéristiques, qui décèlent des traces extrêmement faibles de ces corps. Le cérium et le lanthane, au contraire, donnent des sels généralement incolores et qui ne présentent jamais de bandes d'absorption dans la partie lumineuse du spectre. Le lanthane suivant le didyme dans les réactions chimiques, il devient dès lors possible de s'assurer, à l'aide du spectroscope, de l'isolement du cérium. On peut ensuite appli-

(1) *Sitzungsberichte der K. Akad. der Wissench. zu Wien*, juin 1885.

quer la même méthode d'exclusion à l'étude du résidu contenant les autres métaux. C'est en étudiant ainsi les spectres d'absorption, puis ceux d'émission que MM. Marignac, Soret, Delafontaine, Lecoq de Boisbaudran ont découvert dans ces terres des éléments nouveaux.

Le cérium en particulier et ses composés ont été étudiés par un grand nombre de chimistes depuis Berzelius. Mosander, Wöhler, Marignac, Erk, Hillebrand et Norton, Clève, ses élèves, et beaucoup d'autres ont décrit de nombreux composés ou indiqué des procédés de préparation du métal. Il est impossible de mentionner ici tous ces travaux; on ne peut que dire qu'il reste peu à ajouter à l'histoire des combinaisons du cérium qui se forment par voie humide. Mais il n'en est pas de même des composés que peuvent donner les expériences par voie sèche; on n'en connaît qu'un petit nombre, et la plupart, relativement simples, n'ont pas été spécialement étudiés.

J'ai pensé qu'il pouvait y avoir quelque intérêt à reprendre l'étude des combinaisons de cet ordre en partant de l'oxyde de cérium pur, préparé par la méthode de M. Debray. J'ai exécuté ce travail au laboratoire de recherches de l'École Normale supérieure, en employant les procédés qui, entre les mains de H. Sainte-Claire Deville, de ses collaborateurs et de ses élèves, ont donné de si nombreux et si intéressants résultats. J'ai été dirigé dans ces recherches par les conseils de M. H. Debray, directeur du Laboratoire. J'adresse ici à ce maître bienveillant mes plus respectueux remercîments : ils ne sont qu'une faible expression de ma vive et affectueuse reconnaissance.

Avant d'aborder la partie expérimentale de cette étude, je dirai un mot de la notation que j'ai cru devoir adopter. On sait que le cérium présente deux degrés d'oxydation : l'oxyde céreux et un oxyde supérieur. Si l'on considère le premier comme un protoxyde, on lui donne la formule CeO, en équivalents; l'oxyde supérieur est alors Ce^3O^4, d'où son nom d'*oxyde cérosocérique*. On peut dire que la presque totalité des analogies que présentent les combinaisons du cérium avec celles d'autres métaux, dont le rôle chimique est bien connu, justifient cette manière de voir. J'aurai précisément, dans le cours de ce travail, à insister plusieurs fois sur ce point. D'autre part, la chaleur spécifique du cérium a été déterminée par les belles expériences de MM. Hillebrand

et Norton (1). Le nombre trouvé par ces savants conduit à considérer le premier degré d'oxydation du cérium comme un sesquioxyde et à lui attribuer la formule Ce^2O^3. Le nouvel équivalent du cérium serait alors égal à une fois et demie l'ancien et l'oxyde supérieur deviendrait un bioxyde. Dans l'exposé qui suit, j'ai adopté les premières formules en indiquant cependant, lorsqu'il y avait lieu, les nouvelles. Seulement, en écrivant les secondes, j'ai employé la notation atomique dont font usage les chimistes qui acceptent l'hypothèse du sesquioxyde. Enfin, pour l'équivalent du cérium, malheureusement encore incertain, j'ai pris le nombre moyen $Ce = 47$ avec $O = 8$, ce qui correspond au poids atomique, en formules nouvelles, $\mathfrak{Ce} = \frac{6}{2}Ce = 141$, avec $\mathfrak{O} = 16$. Je n'ai pas cru pouvoir entreprendre seul, dans un premier travail, une détermination aussi difficile et aussi délicate que l'est celle d'un équivalent.

II. — Extraction et séparation de l'oxyde de cérium.

Je rappellerai ici, vu son importance, la méthode donnée par M. Henri Debray (2) pour préparer l'oxyde cérosocérique pur.

On délaye 500^{gr} de cérite finement pulvérisée dans 500^{gr} d'eau et l'on y ajoute, en agitant rapidement, 375^{gr} d'acide sulfurique concentré. On chauffe le mélange en remuant la masse pour l'empêcher de s'attacher au fond de la capsule de porcelaine dans laquelle se fait l'opération et l'on évapore jusqu'à ce que d'épaisses fumées d'acide sulfurique se dégagent. On projette par petites portions la matière refroidie dans de l'eau maintenue à zéro, les sulfates des terres de la cérite étant beaucoup plus solubles anhydres et à froid qu'hydratés et à chaud. Cela fait, on sépare de la silice par décantation ou filtration et l'on sature d'hydrogène sulfuré; après vingt-quatre heures de repos, les sulfures complexes de cuivre, de bismuth, de molybdène, etc., se sont déposés. On chauffe pour les réunir et l'on filtre. La solution rose ainsi obtenue est précipitée par l'acide oxalique concentré; l'abondant dépôt caséeux produit se transforme rapidement en une

(1) Hillebrand und Norton, *Poggendorff's Annalen*, t. CLV, p. 633; t. CLVI, p. 466.
(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCVI, p. 828.

poudre cristalline d'oxalates des terres de la cérite. La liqueur, très acide, retient la chaux et le fer.

Les oxalates lavés sont transformés en azotates par ébullition avec de l'acide azotique concentré. Ces azotates sont alors fondus avec dix fois leur poids de nitre dans une capsule de porcelaine maintenue entre 300° et 350°. L'azotate de cérium se décompose en donnant de l'oxyde cérosocérique qui retient un peu d'acide azotique, tandis que les azotates de didyme et de lanthane ne se décomposent pas sensiblement, même à 350°. Lorsque le dégagement de vapeurs nitreuses a cessé, on laisse refroidir et l'on reprend par l'eau. La poudre d'oxyde cérosocérique reste insoluble, jaunâtre si elle ne contient que des traces de didyme, rougeâtre si elle en contient plus, la capsule pouvant avoir été trop chauffée en certains points. Cet oxyde, attaqué à peu près comme la cérite, est transformé en sulfate cérosocérique jaune orangé, puis, par l'addition d'acide sulfureux, en sulfate céreux à peu près incolore. Il est enfin converti en oxalate et en azotate, pour être fondu de nouveau avec du nitre.

Il convient, dans le cas présent, de faire le premier traitement par le nitre fondu vers 340°-350° et le second en ne dépassant pas 300°-310°. On perd ainsi un peu d'azotate de cérium qui n'est pas décomposé et reste avec le didyme et le lanthane, mais on obtient généralement avec cette seule purification un oxyde de cérium jaune pâle très pur. D'après M. Clève, il peut, il est vrai, contenir de la thorine; mais les matières que j'ai employées ne m'ont pas paru renfermer des quantités notables de cette terre (1).

Enfin une légère calcination débarrasse l'oxyde cérosocérique de l'acide nitrique qu'il a pu retenir. Il est alors en état d'être employé pour les opérations par voie sèche. Pour le transformer en sels de cérium dissous, il faudrait l'attaquer à chaud par l'acide sulfurique concentré ou le mélange d'acide chlorhydrique et d'un iodure alcalin.

(1) La préparation du chlorure céreux anhydre, qui sera exposée plus loin, constitue d'ailleurs un procédé d'élimination du thorium, dont le chlorure est plus volatil que celui du cérium (H. Rose, *Traité de Chimie analytique*, édition française, t. II, p. 92).

III. — Sulfure de cérium.

1. *Sulfure amorphe.* — La difficulté avec laquelle s'attaque, comme on vient de le voir, l'oxyde cérosocérique par les réactifs liquides, pouvait faire penser qu'il en était de même par voie sèche. Aussi Mosander, pour préparer le sulfure, employait-il le carbonate céreux, c'est-à-dire le cérium au minimum d'oxydation, faisant agir sur lui, à haute température, le sulfure de carbone. On sait que c'est l'emploi de cet agent énergique de sulfuration qui permet de préparer les sulfures peu stables et difficiles à former, ceux de bore, d'aluminium, etc., découverts et étudiés autrefois par M. Fremy (1). En remplaçant le sulfure de carbone par l'hydrogène sulfuré, on pensait ne pouvoir plus obtenir qu'un oxysulfure (2).

J'ai constaté que l'oxyde cérosocérique, chauffé dans une nacelle de charbon contenue dans un tube de porcelaine, se transforme intégralement en sulfure sous l'influence d'un courant d'hydrogène sulfuré bien sec. La réaction commence même à une température inférieure à celle de la fusion du verre. On peut très bien remplacer la nacelle de charbon par une nacelle de porcelaine, c'est-à-dire se borner strictement à faire réagir l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde cérosocérique.

2. *Propriétés.* — Le sulfure ainsi obtenu constitue une masse poreuse, sa couleur est rouge plus ou moins foncé. Ses plus beaux échantillons, d'un rouge vermillon, ont été préparés à une température un peu supérieure à celle de la fusion de l'argent; les autres, presque noirs, en chauffant davantage. Il semble infusible : après l'avoir maintenu au rouge blanc, pendant plusieurs heures, dans un creuset brasqué, je l'ai retrouvé sous forme d'un culot noirâtre, concrétionné, mais ne présentant pas trace de fusion et donnant, par pulvérisation ou simple frottement avec un corps dur, une poussière d'un beau rouge, comme le cinabre.

Sa densité, déterminée sur les échantillons vermillon pulvérisés, est 5,1 environ, à 15°.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXXVIII, p. 212.

(2) Berzelius, *Traité de Chimie,* 2e édition française, t. II, p. 750.

Ses propriétés chimiques sont, comme ses propriétés physiques, à peu près celles du sulfure obtenu par Mosander. Il est inaltérable à l'air à la température ordinaire, mais y brûle au-dessous du rouge : il dégage alors de l'acide sulfureux, et il reste finalement de l'oxyde cérosocérique si la température s'est assez élevée. L'eau ne le décompose qu'à la longue et à chaud. Les acides les plus étendus, même l'acide acétique, le dissolvent facilement avec dégagement d'hydrogène sulfuré, sans dépôt de soufre.

3. *Analyse.* — Un poids connu du sulfure est introduit dans une fiole de Bohême munie d'un bouchon et d'un tube de dégagement, puis dissous par l'acide sulfurique étendu ou l'acide chlorhydrique.

L'hydrogène sulfuré qui se dégage, complètement expulsé par un courant d'air ou l'ébullition du liquide à la fin de l'opération, est recueilli dans l'azotate d'argent ammoniacal et dosé à l'état de sulfure d'argent.

La liqueur limpide contenant le cérium est additionnée d'acide oxalique, et le précipité d'oxalate formé, d'abord caséeux, puis bientôt cristallin, est recueilli sur un filtre après une digestion de quelques heures à une douce température. Le filtre et son contenu, lavés et séchés, sont ensuite calcinés dans un petit creuset de porcelaine. L'oxalate est ainsi transformé en oxyde cérosocérique que l'on pèse.

Cette méthode de dosage du cérium est la seule que j'aie employée; elle donne de bons résultats, pourvu que l'on n'effectue la précipitation par l'acide oxalique que dans des liqueurs ne contenant qu'un faible excès d'acide minéral, ce qui est toujours facile à réaliser.

Les résultats de cette analyse conduisent à représenter la composition du sulfure de cérium par la formule CeS :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Cérium.....	74,80	74,50	74,60
Soufre.....	24,80	25,07	25,40
	99,60	99,57	100,00

Je crois devoir faire remarquer, au sujet de cette analyse et de quelques autres, que le chiffre de la teneur en cérium est peut-être trop

rapproché de la valeur calculée pour que l'on puisse attribuer cette exactitude à la précision de l'analyse. Elle me semble avoir pour cause l'incertitude qui règne encore sur la valeur exacte de l'équivalent du métal.

4. *Sulfure cristallisé.* — Mosander a obtenu, en chauffant de l'oxyde cérosocérique avec du foie de soufre, un sulfure en écailles transparentes, jaune verdâtre, perdant du soufre dans l'hydrogène, à chaud. Pensant pouvoir préciser les conditions de formation et la composition de ce sulfure cristallisé, j'ai répété, avec quelques modifications, cette expérience. J'ai chauffé directement le mélange des sulfures céreux et alcalin à l'abri de l'air, ou bien encore, j'ai ajouté du sulfate de soude ou du sulfate de potasse à l'oxyde cérosocérique employé dans la préparation du sulfure amorphe. On n'obtient ainsi qu'une matière demi-fondue, translucide, de couleur variable. L'eau semble la décomposer; il se produit alors, quand le sulfure employé ou formé dans l'opération est celui de sodium, une liqueur verdâtre, semblable à celle que donne un mélange de sulfures de fer et de sodium. Mosander avait déjà signalé un corps, de couleur verte, mais solide, qui se forme par l'action des alcalis sur le sulfure rouge. Il regardait ce composé comme un oxysulfure. Je n'ai pu réussir à obtenir une combinaison bien définie ayant cette composition, non plus qu'à isoler de la matière complexe un sulfure cristallisé.

Une deuxième tentative, au contraire, a réussi d'une manière très satisfaisante. Renonçant aux dissolvants sulfurés, j'ai essayé l'emploi comme fondant du chlorure de cérium ou d'un chlorure alcalin, dans lequel prendrait naissance le sulfure. Pour réaliser cette expérience, j'ai fait passer de l'acide sulfhydrique bien sec sur un mélange de chlorure anhydre de cérium et de sel marin contenu dans une nacelle de charbon et dans un tube de porcelaine chauffé à la température de fusion de l'argent environ. Comme procédé opératoire, cette expérience est une répétition de celles de Durocher (1). Mais, en raison de la difficile volatilisation du chlorure céreux, le mécanisme de la formation du sulfure me semble ici un peu différent. L'acide chlorhy-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXII, p. 823.

drique est, en effet, rapidement et intégralement déplacé par l'acide sulfhydrique; la dissolution du sulfure se fait particulièrement bien quand on a ajouté du sel marin. En traitant la masse refroidie par l'eau, on isole une matière cristalline rouge et translucide qui est du sulfure céreux, ainsi que le montre l'analyse.

J'ai essayé également d'appliquer les méthodes de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost (1), consistant, comme on sait, à fondre un mélange de sulfate métallique, de sulfure de baryum et de fluorure de calcium, ou encore à chauffer le sulfure métallique amorphe dans l'hydrogène. Ces essais ne m'ont pas donné de bons résultats : la fixité du cérium et de ses composés comparée à celle du zinc, par exemple, explique, surtout dans le second cas, cet insuccès.

Propriétés optiques. — Ne rétablit jamais la lumière, quelle que soit la direction du cristal par rapport à la vibration. Cubique.

Ces indications cristallographiques et celles qui suivent résultent d'un examen dont je remercie M. Dufet, maître de conférences à l'École Normale supérieure.

5. *Analogies chimiques.* — La facilité avec laquelle se forme le sulfure de cérium, sa stabilité en présence de l'eau à la température ordinaire, le différencient des sesquisulfures analogues au sulfure d'aluminium, et le rapprochent des monosulfures métalliques. Il en est de même de l'action qu'exercent sur lui les acides faibles. La manière dont il se comporte en présence du sulfure de sodium, en dissolution, le rapproche même beaucoup, comme nous l'avons remarqué, du protosulfure de fer. Il semble donc que sa formule doit être CeS plutôt que Ce^2S^3.

IV. — Chlorure de cérium.

1. *Anciens procédés de préparation du chlorure anhydre.* — Pour préparer le chlorure de cérium anhydre, Mosander brûlait le métal ou le sulfure dans le chlore. Ce mode de préparation était à peu près exclusivement théorique, car aux difficultés, exagérées encore, que présentait la préparation du sulfure, s'ajoutait celle d'éviter la moindre

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LII, p. 920.

trace d'air ou d'humidité qui aurait compromis le succès de l'opération. Il pouvait, en effet, se former et il se formait presque toujours, comme l'avait remarqué Mosander lui-même, au lieu du chlorure, un mélange de chlorure, d'oxyde et, probablement aussi, d'oxychlorure. Aussi ce procédé est-il depuis longtemps abandonné.

La dissolution de chlorure obtenue par double décomposition entre le sulfate de cérium et le chlorure de baryum, par exemple, ne peut s'évaporer à complète siccité sans que le chlorure se décompose. Il se transforme en effet très facilement en oxyde ou en oxychlorure correspondant. Mais, surtout en présence de l'air, son altération est encore plus profonde; il se suroxyde et passe à l'état d'oxyde cérosocérique. On peut, à la vérité, le fondre avec du sel ammoniac, comme le chlorure de magnésium. Même ainsi préparé, le chlorure présente souvent une coloration violacée, due à la présence d'oxychlorure. L'opération doit, bien entendu, se faire dans un creuset de platine, le chlorure céreux attaquant assez facilement la porcelaine, comme on le verra plus loin.

2. *Préparation directe par voie sèche.* — Bien que le mode de préparation qui précède puisse donner, avec beaucoup de précautions, de bons résultats, il m'a paru plus avantageux et plus rapide de transformer directement l'oxyde cérosocérique obtenu par la méthode de M. Debray, indiquée plus haut, en chlorure anhydre. Dans ce but, j'ai fait une série de tentatives qui seront brièvement rapportées plus loin, à propos de l'oxychlorure de cérium. Je me suis arrêté à la méthode dont la première indication a été donnée, comme on sait, par Gay-Lussac et Thenard, et dont on se sert couramment pour préparer les chlorures correspondant aux oxydes difficilement réductibles, tels que l'alumine. L'oxyde cérosocérique se rattache, en effet, au point de vue pratique, à ces oxydes, moins à cause de sa résistance aux réducteurs qu'en raison de l'oxydabilité de l'oxyde céreux et de l'impossibilité de manier cet oxyde au minimum. Il est donc de toute nécessité que la réduction et la chloruration soient sinon simultanées, du moins immédiatement consécutives.

Cette condition est *a fortiori* remplie quand on fait agir à la fois le chlore et le carbone sur l'oxyde. Seulement il ne serait pas avantageux

ici de préparer à l'avance un mélange intime d'oxyde et de charbon, parce que le chlorure de cérium, peu volatil, resterait mêlé de beaucoup de charbon; pour la même raison, il serait souillé, dans une nacelle de porcelaine, des produits d'attaque des silicates. Il est donc préférable d'employer une nacelle de charbon; mais, comme la réduction de l'oxyde ne se ferait alors qu'au contact et aux dépens des parois de la nacelle, celle-ci se trouverait rapidement détériorée; l'opération se prolongerait en outre beaucoup trop. On évite cet inconvénient en procédant de la façon suivante :

Un courant d'oxyde de carbone, bien desséché par son passage à travers des flacons laveurs et une éprouvette à ponce sulfurique, pénètre dans un tube de porcelaine par un raccord en caoutchouc ou un bouchon de charbon de cornue luté. Ce tube de porcelaine, d'un diamètre de $0^{m},05$ environ, est placé dans un grand fourneau à réverbère, chauffé au coke. Il se termine par une allonge de verre qui permet de suivre la marche de l'opération; on a placé vers sa partie moyenne une ou deux nacelles de charbon renfermant l'oxyde cérosocérique. Après une heure environ de chauffe, on fait arriver par une tubulure adaptée au dernier flacon laveur un courant de chlore que l'on active bientôt en modérant au contraire le débit de l'oxyde de carbone. Le mélange gazeux de chlore, d'oxyde et d'oxychlorure de carbone attaque rapidement l'oxyde de cérium déjà réduit, au moins partiellement. Il se forme du chlorure céreux, tandis que des traces de fer et des autres métaux, de la silice, etc., sont entraînées dans l'allonge. Ces matières me paraissent provenir de l'attaque des silicates du tube; elles ne contiennent que des quantités extrêmement faibles de sels de cérium, qui ne semblent pas constituer de composés particuliers. Pour éviter, dans la réaction principale, l'intervention de la vapeur d'eau, même en très faible proportion, qui pourrait provenir des bouchons, du tube, etc., il est bon de placer en avant et en arrière de la nacelle à oxyde des cylindres de charbon de cornue fermant incomplètement le tube; ces charbons, portés au rouge pendant l'opération, laissent passer les gaz, mais décomposent sûrement toute trace de vapeur d'eau se présentant dans un sens ou un autre pour pénétrer dans la région moyenne qu'ils comprennent entre eux. De plus, jouant aussi le rôle d'écrans, ils font de cette région un

laboratoire à température beaucoup plus élevée que le reste du tube.

Au bout de trois ou quatre heures de chauffe, on laisse tomber le feu ; le refroidissement doit se faire dans le chlore, afin d'éviter l'altération du chlorure par l'air ou l'humidité. Pour arriver à réaliser facilement cette condition et pouvoir modérer à volonté la rapidité du courant de chlore, on peut employer une sorte de trop plein à gaz, formé par un tube soudé sur celui qui amène le chlore et plongeant assez profondément dans l'acide sulfurique contenu dans un flacon bitubulé communiquant librement avec l'extérieur ou la cheminée. Le chlore ne peut s'échapper par cette issue que lorsque l'on ferme plus ou moins l'extrémité de l'allonge de sortie. On peut ainsi régler l'appareil et le fermer complètement pendant le refroidissement, en étant certain de le conserver plein de chlore sans entretenir constamment le courant de gaz.

Quant à l'oxyde de carbone, on le prépare facilement en grande quantité par le cyanure jaune et l'acide sulfurique et on l'emmagasine dans un gazomètre. On peut encore le produire économiquement en faisant passer l'acide carbonique, débité par un appareil à production continue, dans un tube de fer contenant du charbon et placé à la partie supérieure du fourneau même qui contient le tube à chlorure. On réalise ainsi un appareil presque automatique à double circulation et qui, une fois réglé, peut être abandonné plusieurs heures à lui-même, en plein fonctionnement, pourvu que l'on entretienne le feu. On arrive ainsi à traiter à la fois plusieurs centaines de grammes d'oxyde.

Un appareil analogue a servi dans les opérations ultérieures, chaque fois qu'il a été nécessaire d'entretenir une atmosphère artificielle au-dessus des réactifs en fusion.

3. *Propriétés du chlorure de cérium.* — Le chlorure anhydre ainsi préparé se présente sous forme d'une masse cristalline incolore ou légèrement ambrée. Il est assez facilement fusible, mais peu volatil. Ce n'est qu'en activant le feu à l'aide d'une soufflerie et en augmentant la vitesse du courant de gaz qui traverse le tube qu'on peut lui faire quitter la nacelle dans laquelle il a pris naissance. On le retrouve alors en partie, à peu de distance, sous forme d'anneau cristallin. Sa fixité le différencie des chlorures de chrome, d'aluminium et de thorium,

et le rapproche du chlorure de magnésium. Il ne paraît pas non plus donner, comme les deux premiers, de combinaison avec le chlorure de sodium.

Il est extrêmement avide d'eau. Aussi faut-il, dès qu'on a retiré la nacelle qui le contient du tube de porcelaine, l'en détacher très rapidement et l'enfermer dans des flacons très secs et bien bouchés. A l'air, il tombe rapidement en déliquescence comme le chlorure de calcium. Il se dissout dans l'eau sans aucun résidu, en dégageant beaucoup de chaleur; sa dissolution saturée ne contient cependant, à 15°, qu'environ 50 pour 100 de sel.

Par cristallisation, il se forme un hydrate correspondant à la formule connue $CeCl + 5HO$. La liqueur en contact avec ce sel est cependant encore sursaturée; elle peut, lorsque l'on opère avec les précautions indiquées d'une façon générale par M. Gernez, donner un autre hydrate, malheureusement difficile à isoler et surtout à analyser à cause de sa déliquescence. Il paraît avoir la composition que prennent les cristaux du premier après avoir séjourné dans le vide sec, soit $CeCl + 2HO$. J'ai constaté, en effet, que les cristaux à $5^{éq}$ d'eau s'effleurissent dans ces conditions, en perdant 19,7 pour 100 d'eau. La perte théorique de $3^{éq}$ d'eau correspondrait à 21 pour 100. D'après M. de Marignac, le chlorure hydraté de lanthane perd de la même façon 19,96 pour 100.

4. *Analyses.* — Le chlorure anhydre, rapidement introduit dans un tube de verre taré à l'avance et aussitôt bouché, est pesé et dissous. Le chlore est dosé à l'état de chlorure d'argent; le cérium à l'état d'oxyde cérosocérique provenant de l'oxalate précipité après que la liqueur a été débarrassée de l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique. Pour les hydrates, on a dosé l'eau par différence; la déliquescence de ces sels rend les déterminations un peu incertaines.

Chlorure anhydre.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Ce	56,80	56,90	56,97
Cl	42,85	42,80	43,03
	99,65	99,70	100,00

Chlorures hydratés.

	Ce Cl + 5 HO.			Ce Cl + 2 HO.	
	Trouvé.				
	I.	II.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.
Ce.....	36,90	36,10	36,87	81,60	82,09
Cl.....	28,18	27,80	27,84		
Eau (par différence)..	34,92	36,10	35,29	18,40	17,91
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Les chiffres donnés dans le Tableau relatif au chlorure cristallisé Ce Cl + 5 HO sont les résultats extrêmes de plusieurs analyses.

V. — Actions de l'oxygène et de la vapeur d'eau sur le chlorure anhydre de cérium. — Oxyde de cérium cristallisé. — Oxychlorure de cérium.

On a vu, dans le Chapitre précédent, quelles précautions il faut prendre pour éviter la décomposition à chaud du chlorure céreux anhydre sous l'influence des agents les plus communs d'oxydation, l'air et la vapeur d'eau. L'action accidentelle de ces corps étant évitée, j'ai cherché à la produire méthodiquement et à la régler à volonté, de façon à en observer les effets. Je les ai donc fait agir sur le chlorure de cérium dans les conditions que je vais indiquer.

1. *Action de l'oxygène ou de l'air sec. Oxyde cristallisé.* — Un courant d'oxygène ou d'air, aussi bien desséché que possible, pénètre dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et contenant du chlorure de cérium anhydre, placé dans une nacelle de platine. Il se produit immédiatement, à l'autre extrémité du tube, un dégagement de chlore qui ne cesse que lorsque tout le chlorure est décomposé. La nacelle retirée du tube est d'autant moins attaquée par le chlore que la température a été plus élevée; elle contient une masse rougeâtre d'oxyde cérosocérique partiellement cristallisé. Si l'on a ajouté préalablement du sel marin au chlorure de cérium, tout l'oxyde est alors en cristaux d'un aspect métallique, d'un rouge éclatant, surtout s'ils ont été formés à haute température. Ils ne sont pas assez transparents pour pouvoir être étudiés dans la lumière polarisée; mais l'examen microscopique permet

d'y reconnaître des formes cubiques, des cubo-octaèdres et dodécaèdres rhomboïdaux. Ils sont absolument identiques à ceux qu'a obtenus M. H. Grandeau par une méthode différente [action du sulfate de potasse sur les phosphates métalliques à haute température (1)]. L'acide sulfurique même bouillant ne les attaque qu'avec une extrême lenteur. Vu les circonstances dans lesquelles ils se sont formés ici, il est impossible d'hésiter à les regarder comme au maximum d'oxydation, c'est-à-dire comme formés d'oxyde cérosocérique Ce^3O^4. Ils doivent également être identiques avec ceux qu'a obtenus M. Nordenskiöld (2) par fusion de l'oxyde dans le borax.

2. *Action de la vapeur d'eau. Oxychlorure de cérium cristallisé.* — En faisant agir avec le dispositif précédent la vapeur d'eau sur le chlorure de cérium, sans aucune précaution particulière, jusqu'à décomposition aussi complète que possible, on observe un dégagement d'acide chlorhydrique, et l'on retrouve encore de l'oxyde rougeâtre, mais amorphe. Le résultat est différent si l'on modère l'action de la vapeur. Dans ce but, on la dilue dans un courant d'azote produit par un appareil à cuivre et ammoniaque, et traversant de l'eau chauffée à 50° environ; d'autre part, on additionne le chlorure de cérium de sel marin fondu. La présence de ce sel modère encore la réaction et fournit un dissolvant au produit qui prend naissance. L'azote, il est à peine besoin de le dire, est justement choisi comme atmosphère inerte, laissant tout rôle actif à la vapeur d'eau, l'appareil entier étant purgé d'air à l'avance. Après quelques heures de chauffe à la température du rouge, on laisse refroidir et l'on retire la nacelle. La matière qu'on y trouve est d'un gris violet très clair; quelques cristaux rouges, en croûte extrêmement mince, se montrent à sa surface, généralement vers celle des extrémités de la nacelle que le courant gazeux rencontrait la première. Ce sont des cristaux d'oxyde analogues à ceux qui viennent d'être décrits; leur formation est due probablement à une petite quantité d'oxygène entraînée par la vapeur d'eau et qui a été rapidement absorbée.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. C, p. 1134; et *Thèses*, p. 36.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CXIV, p. 612; 1861.

On isole facilement ces cristaux. Le reste de la masse, repris par l'eau, abandonne des écailles insolubles, micacées et chatoyantes, d'un éclat argentin. Elles ne constituent pas de cristaux proprement dits, mais elles sont transparentes, sans action sur la lumière polarisée et présentent des traces de cassures ou de clivages formant des réseaux rectilignes orthogonaux. Ces réseaux s'accentuent particulièrement quand on attaque ces lamelles, sous le microscope, par un réactif liquide. On doit les rapporter, selon toute probabilité, au système cubique.

Cette matière est facilement soluble dans les acides minéraux étendus. sous l'influence d'une légère élévation de température. La calcination à l'air la transforme en oxyde cérosocérique. Il est aisé de déterminer sa composition en dosant le chlore et le cérium comme dans le chlorure, l'oxygène étant calculé par différence. Les sels de cérium que forment, sans aucun dégagement de gaz autre que l'acide chlorhydrique, les acides en la dissolvant sont, en effet, manifestement des sels au minimum. Ce composé appartient donc lui-même au type protoxyde.

Son analyse donne les résultats suivants :

	Trouvé.		Calculé pour Ce^3O^2Cl.
	I.	II.	
Ce.....	73,50	74,03	73,25
Cl.....	18,30	18,13	18,44
O (par différence).....	8,20	7,84	8,31
	100,00	100,00	100,00

On a donc un oxychlorure bien défini 2 Ce O, Ce Cl. Cet oxychlorure a été signalé par plusieurs chimistes, mais n'a pas été, je crois, préparé en quantité notable par un procédé spécial. Wöhler (1) le décrit comme une poudre pourpre qui se forme pendant la réduction du chlorure de cérium par le sodium, et Erk comme des lamelles « blanc argentin rougeâtre » (il était probablement mêlé à un peu d'oxyde) se produisant dans l'électrolyse du chlorure de cérium fondu « sous l'action de l'humidité de l'air » (2).

(1) WÖHLER, *Jahresbericht der Chemie*, p. 198 ; 1867.
(2) ERK, *Jahresbericht*, p. 325 ; 1870.

3. *Oxychlorure de cérium amorphe. — Action de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'oxalate céreux.* — On obtient le même oxychlorure, mais amorphe, en faisant passer de l'acide chlorhydrique gazeux sur de l'oxalate de cérium chauffé dans un tube de verre et préalablement desséché à 100° seulement. Ce sel contient encore de l'eau; il en perd d'abord, puis noircit en même temps qu'il se produit un dégagement tumultueux de gaz (acide carbonique et oxyde de carbone). Il blanchit ensuite de nouveau; la réaction est alors bientôt arrêtée. La matière, d'un blanc légèrement violacé, très poreuse, a absorbé et retient beaucoup d'acide chlorhydrique. Traitée par l'eau, elle se transforme en une poudre chatoyante d'oxychlorure correspondant au précédent, mais qui s'altère peu à peu à l'air en jaunissant. Je n'ai pu isoler d'une façon suffisamment certaine l'hydrate correspondant à celui que M. de Marignac (1) a décrit pour le didyme, Di^3O^2Cl, 3HO.

En chauffant davantage l'oxalate, on obtient une matière moins volumineuse, mais toujours friable et légère. Elle peut cependant être empâtée de chlorure fondu en proportion plus ou moins grande.

Tel que le donne cette préparation, l'oxychlorure amorphe m'a été très utile lorsque j'ai eu besoin d'introduire parmi les corps réagissant les uns sur les autres, dans mes expériences ultérieures, du protoxyde de cérium.

4. *Action de l'acide chlorhydrique gazeux, seul ou en présence des réducteurs, sur l'oxyde cérosocérique.* — En étudiant l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'oxyde cérosocérique chauffé dans un tube de verre, j'ai constaté un dégagement presque indéfini de chlore; si longtemps qu'ait duré l'opération, la matière traitée reprise par l'eau laisse toujours un notable résidu; elle contient un mélange de chlorure, d'oxyde et d'un ou plusieurs oxychlorures, peut-être décomposables par l'eau. A température plus élevée, le tube de verre étant remplacé par un tube de porcelaine, les résultats ne sont pas plus nets.

Les actions réductrice et chlorurante de l'acide chlorhydrique paraissant ainsi insuffisantes, j'ai essayé d'augmenter la première en faisant passer sur l'oxyde cérosocérique, concurremment avec l'a-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VIII, p. 148.

cide, de l'hydrogène. En faisant l'analyse immédiate, pour ainsi dire, du mélange obtenu, on arrive cette fois à se rendre un compte plus exact de sa composition et de la marche de la réaction. L'ensemble de la matière semi-fondue est blanc violacé. L'eau pure lui enlève du chlorure de cérium CeCl (composition trouvée : cérium, 56,6, au lieu de 56,97 pour 100, nombre calculé). Le résidu de ce traitement, violacé et jaunissant à l'air, abandonne à de l'eau acidulée par l'acide azotique les éléments de l'oxychlorure précédent $2CeO, CeCl$ qui donnait sa couleur à l'ensemble (cérium trouvé : 74 pour 100, au lieu de 73,25); il reste un dernier résidu d'oxyde, qui n'est probablement que de l'oxyde cérosocérique non attaqué. Cependant il existe, ou du moins il m'a paru exister, dans un grand nombre d'expériences, une relation entre les nombres des équivalents de cérium enlevés : 1° par l'eau pure, 2° par l'eau acidulée et 3° restés insolubles après ces deux traitements. Cette relation est telle que, si l'on réunit les deux premiers traitements (ce qui revient dans la pratique à traiter immédiatement la matière par l'eau acidulée), on trouve en dissolution les éléments d'un oxychlorure naturellement plus riche en chlore que le premier et qui correspondrait à la formule $CeO, 2CeCl$ (en moyenne 64,3 pour 100 de cérium et 30,5 de chlore seulement, au lieu de 64,09 de cérium et de 32,27 de chlore, qu'exigerait la formule). De même, si l'on dissout totalement la matière telle qu'elle sort de la nacelle, la composition de l'ensemble se rapproche, avec des différences cependant de 1 à 3 pour 100, de celle que représente la formule $3CeO, CeCl$. Un oxychlorure de lanthane de cette composition a été signalé par Hermann (1).

L'existence de tous ces oxychlorures possibles, autres que l'oxychlorure Ce^3O^2Cl, ne pourra être nettement démontrée que quand on les aura obtenus autrement que sous forme de poudres amorphes, qui peuvent toujours être confondues avec des mélanges. J'ai tenté quelques essais dans cette voie, par exemple en chauffant en tubes scellés des dissolutions de chlorure de cérium incomplètement précipitées par la potasse. Je n'ai obtenu ainsi que des paillettes violacées du même oxychlorure Ce^3O^2Cl, souvent en grande quantité, mais toujours mélangées de matière amorphe, oxyde ou hydrate d'oxyde. La

(1) *Jahresberichte der Chemie*, p. 193 ; 1861.

coloration violette que prend souvent le précipité produit par l'ammoniaque dans les dissolutions de chlorure semble également due à la formation de cet oxychlorure. En variant la concentration des liqueurs, il serait peut-être possible d'obtenir de meilleurs résultats de ces expériences, qui sortent du cadre que je me suis tracé.

Enfin, si à l'action de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène sur l'oxyde cérosocérique on joint celle du carbone, en employant une nacelle de charbon, on obtient cette fois, à très haute température, le chlorure céreux anhydre, mais souvent encore mêlé d'oxychlorure.

En résumé, un seul oxychlorure de cérium Ce^3O^2Cl est bien défini. Il se forme chaque fois que de l'oxyde céreux (ou un sel capable de le donner facilement) et de l'acide chlorhydrique, ou du chlorure céreux et de la vapeur d'eau en quantité modérée, se trouvent en présence. Si de l'oxygène intervient, il se forme aussi de l'oxyde. Si le cérium est au maximum d'oxydation, la réaction, très complexe, ne donne pas de produits intéressants.

Il faut encore remarquer que l'oxyde de cérium qui se forme à haute température, quoique provenant de chlorure préparé avec un oxyde pur jaune pâle, est rouge. Cette coloration mérite d'être signalée à nouveau, puisqu'elle pourrait être à tort attribuée à la présence du didyme.

VI. — Silicate et chlorosilicate de cérium.

Dans le cours des opérations exposées plus haut, j'avais remarqué que les parties des tubes de porcelaine employés qui se trouvaient accidentellement au contact du chlorure de cérium en fusion s'altéraient et se recouvraient de cristaux insolubles dans l'eau et renfermant de la silice. J'ai été ainsi amené à étudier méthodiquement l'action de la silice sur le chlorure de cérium.

1. *Chlorosilicate de cérium.* — Un mélange de silice bien pure (préparée par la décomposition du fluorure de silicium) et d'un excès (10 fois son poids au moins) de chlorure de cérium est placé dans une nacelle de platine que l'on introduit dans un tube de porcelaine. On fait passer dans le tube un courant lent d'azote sec, de façon à éviter les actions oxydantes ou réductrices. Les premières, en effet, oxyde-

raient vraisemblablement le chlorure avec trop d'énergie, et les secondes, exercées, par exemple, par les gaz du foyer s'il venait à se produire une fissure dans le tube, détermineraient une attaque rapide du platine par le silicium. Ces précautions prises, on chauffe dans un fourneau à réverbère, au rouge vif. L'opération supposée finie, il reste dans la nacelle un excès variable de chlorure de cérium, et, au lieu de silicate, un chlorosilicate en longues aiguilles incolores sans pointements terminaux, intimement mélangées à des paillettes d'oxychlorure dont il est extrêmement difficile de les séparer.

2. Ces aiguilles ne s'altèrent pas dans l'eau, mais brunissent rapidement à l'air humide. Elles doivent alors se suroxyder; car, en les traitant primitivement par l'acide chlorhydrique, elles se dissolvent simplement en une liqueur incolore (sel céreux), tandis qu'après cette altération elles donnent, sous l'action du même réactif, une liqueur jaune et dégageant du chlore.

3. Pour analyser ce corps, j'ai d'abord dosé l'acide chlorhydrique qu'en dégage l'acide sulfurique. Un poids connu des aiguilles triées avec tout le soin possible est introduit dans une petite cornue tubulée, puis chauffé avec de l'acide sulfurique. Le col de la cornue se termine par un petit tube plongeant dans l'eau pure ou alcaline; l'acide chlorhydrique expulsé par l'ébullition du liquide et le passage dans la cornue d'un courant de gaz est dosé dans le réfrigérant par l'azotate d'argent. La liqueur restée dans la cornue est versée dans une capsule de platine, évaporée à siccité et reprise par l'eau qui dissout le sulfate de cérium et laisse la silice. On effectue la pesée de ce dernier corps avec les précautions connues; le cérium est enfin dosé dans la liqueur.

La manipulation qu'exige cette analyse pouvant donner lieu à des erreurs, on a contrôlé le dosage de la silice et du cérium en dissolvant directement le chlorosilicate dans l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique, suivant la méthode adoptée pour les silicates facilement attaquables.

Les résultats obtenus conduisent à conclure que le chlorosilicate en question contient $2^{éq}$ de protoxyde de cérium, $2^{éq}$ de chlorure et $1^{éq}$ d'acide silicique, de telle sorte que sa formule est SiO^2, $2CeO$, $2CeCl$,

en ne faisant aucune hypothèse sur le mode de groupement des oxyde et chlorure céreux.

	Trouvé.			
	I.	II.	III.	Calculé.
Cérium.....	61,05	62,10	60,90	61,64
Chlore.....	23,17	»	23,36	23,28
Silice.....	9,21	9,74	»	9,83
Oxygène combiné à Ce.....	5,19	5,23	5,18	5,25

M. Gorgeu (1) et M. Le Châtelier (2) ont signalé la formation, dans des circonstances analogues, de silicates chlorés de chaux et de manganèse moins riches en chlore, mais ayant des propriétés semblables.

Les aiguilles de chlorosilicate agissent énergiquement sur la lumière polarisée. La direction de l'extinction correspond à celle de leur allongement.

4. Cette première série d'opérations ne m'a jamais donné que du chlorosilicate et de l'oxychlorure de cérium. C'est même à cause de la présence persistante de ce dernier corps que je l'ai étudié spécialement. D'après ce que nous savons sur les circonstances de sa formation, il doit se produire, ici comme ailleurs, par l'oxydation ménagée du chlorure aux dépens d'un corps qui lui cède son oxygène. Ce corps peut être l'eau, car le mélange de deux substances aussi hygrométriques, quoique d'une façon bien différente, que la silice et le chlorure de cérium, n'en est jamais complètement exempt, quelles que soient les précautions prises. Mais là n'est pas la seule cause d'oxydation du chlorure : la silice elle-même lui cède son oxygène en tout ou en partie; elle se trouve entraînée à l'état de chlorure ou d'oxychlorure vers les parties froides de l'appareil, où on la retrouve, l'opération faite, sous son premier état. Il est vrai que le soin même avec lequel ont été éliminées les actions oxydantes de l'air et de la vapeur d'eau, si importantes, comme on le sait, dans les réactions de la silice sur les chlorures, peut expliquer pourquoi il ne s'est pas formé de silicate. Mais le même fait de chloruration de l'acide par un excès de chlorure de cérium se répétant, on le verra plus loin, dans des conditions autres, pour l'acide

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. I, p. 515; 1885.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCVII, p. 1510.

tungstique, il faut en conclure qu'un excès de chlorure céreux attaque toujours l'acide et, par suite, que l'on doit ici, si l'on veut obtenir le silicate, diminuer la proportion de chlorure employée.

5. *Silicate de cérium cristallisé. — Préparation par le chlorure et la silice.* — En réduisant à deux ou trois fois le poids de la silice celui du chlorure de cérium employé et chauffant dans le tube de porcelaine en évitant seulement les réductions, sans atteindre tout à fait la température de fusion de l'argent, les résultats changent conformément aux prévisions précédentes. L'oxychlorure subsiste encore, mais le chlorosilicate devient plus rare et finit par disparaître totalement. Il est remplacé par des cristaux de silicate, striés, accolés longitudinalement les uns aux autres, peu allongés et terminés par des pointements très nets, avec modifications assez nombreuses. Le défaut de fusibilité du milieu fait malheureusement que les cristaux nets, en petit nombre, sont disséminés dans une matière mal cristallisée.

6. L'addition d'un grand excès de chlorure de sodium au mélange fait disparaître cet inconvénient. On peut alors substituer avec avantage au chlorure céreux de l'oxychlorure amorphe, préparé comme il est dit plus haut. La matière isolée par lixiviation est complètement homogène et formée de cristaux plus petits que les précédents, chagrinés, mais très nets dans leur ensemble. L'opération peut alors se faire dans un creuset de platine enveloppé dans un autre creuset de terre et chauffé dans un four à bon tirage. Il convient de prolonger la durée de l'opération plutôt que d'élever trop la température.

7. *Propriétés cristallographiques.* — Sections principales parallèles à l'allongement. Les sections perpendiculaires à cette direction montrent une coupe hexagonale formée de secteurs triangulaires qui ne s'éteignent pas en même temps. Cristaux de forme pseudohexagonale, formés par macle de six individus orthorhombiques associés suivant les faces *m*.

8. *Analyse.* — On attaque la matière finement pulvérisée par l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique et l'on évapore à siccité, en n'élevant pas trop la température pour éviter la formation d'oxyde cérosocérique. On reprend par l'eau acidulée pour dissoudre l'azotate basique

ou l'oxychlorure formé. En attaquant par l'acide sulfurique on n'a pas à craindre la formation d'oxyde. On achève l'analyse avec les précautions connues employées pour l'analyse des silicates facilement attaquables.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
CeO.....	78,20	78,40	78,57
SiO^2.....	20,90	21,35	21,43
	99,10	99,75	100,00

9. *Conséquences au point de vue de la classification du cérium.* — Cette composition, comme les propriétés générales du silicate de cérium, correspond à la constitution du péridot SiO^2, 2RO.

On sait que ce minéral a été reproduit par M. Hautefeuille (1) en chauffant la silice avec de la magnésie et du chlorure de magnésium. Les expériences précédentes ne sont, en définitive, que la répétition des siennes. Mais il n'est peut-être pas inutile de remarquer que le silicate bibasique de cérium se forme même lorsqu'on n'introduit pas à l'avance d'oxyde, tandis que, pour la magnésie, c'est généralement le silicate monobasique (enstatite, pyroxène) qui prendrait alors naissance. Dans les mêmes expériences de M. Hautefeuille, ce savant minéralogiste a obtenu le titanate bibasique de protoxyde de fer par l'action du fluorure de fer et d'un fondant sur l'acide titanique. Le fer ne fournit pas de composé monobasique comme le ferait la magnésie; il tend à former plutôt des péridots que des pyroxènes. En présence de la silice, dont le rôle est semblable à celui de l'acide titanique, le cérium se comporte de même; il présente donc une analogie extrêmement importante avec le fer et les métaux voisins, le manganèse par exemple. Ce fait ne saurait être négligé, soit qu'on le considère, avec plusieurs autres, comme venant à l'appui des anciennes formules, soit qu'on ait à le faire concorder avec les nouvelles.

10. *Cérite.* — A un autre point de vue, la synthèse du silicate céreux peut présenter quelque intérêt. Les cristaux très rares de cérite (ou

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. IV, p. 129, 1865, et *Thèse*, p. 51.

de cérine) (1), trouvés à Bastnäs et déterminés par Nordenskiöld, sont géométriquement isomorphes avec le péridot. La cérite commune, qui « paraît constituer plutôt une roche qu'un minéral simple » (2), ne contiendrait-elle pas simplement le silicate bibasique de cérium mêlé à des matières étrangères?

En partant de cette idée, j'ai cherché, une fois le silicate céreux bien déterminé, à l'obtenir sans employer de chlorure de cérium ou d'oxychlorure. Le premier de ces corps est trop difficile à former et trop facilement décomposable par certains agents pour qu'il soit possible de le faire intervenir dans la formation naturelle d'un silicate; les conditions de formation du second me paraissent également encore trop spéciales.

11. L'oxyde cérosocérique, en présence d'acide silicique à haute température et dans un milieu moyennement réducteur, passe rapidement à l'état de silicate de protoxyde. L'emploi d'un fondant est, bien entendu, indispensable; celui qui m'a donné les meilleurs résultats est le chlorure de calcium. Un mélange de 30 parties de ce corps, de 4 parties d'oxyde cérosocérique et de 1 partie de silice amorphe, est introduit dans un creuset de charbon entouré d'un autre creuset de terre dont le couvercle est ensuite luté. On chauffe pendant deux heures environ au bon rouge. L'eau enlève au culot refroidi le chlorure de calcium; il reste des cristaux de silicate bibasique tout à fait analogues à ceux que donnent les préparations précédentes. Ce procédé, on le voit, est celui qu'applique M. Lechartier à la synthèse du péridot (3). Toutefois, les opérations faites d'après cette méthode m'ont souvent donné, mêlées au silicate céreux, des paillettes d'oxychlorure de cérium. Le rôle du fondant n'avait donc pas été purement physique; il avait été oxydé en très petite quantité, il est vrai, par

(1) La *cérite*, regardée comme espèce minéralogique définie, serait un silicate hydraté des trois bases Ce, Di, La (DES CLOIZEAUX, *Manuel de Minéralogie*, p. 131. — RAMMELSBERG, *Poggendorff's Annalen*, t. CVII, p. 631; 1859). On désigne, d'autre part, sous le nom de *cérine*, une *allanite* de composition correspondant à celle de l'épidote $(RO)^6(R'^2O^3)^4,9SiO^2$, avec R = (Ce, Di, La, Ca) et R' = (Al, Fe).

(2) DES CLOIZEAUX, *loco citato*.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 41, et t. LXXV, p. 487.

l'oxyde cérosocérique; quant à la chaux ainsi formée, elle donne, soit de l'oxychlorure de calcium, soit un silicate complexe, ou même du carbonate cristallisé, comme l'a remarqué M. Lechartier.

Quoi qu'il en soit, sans analyser en détail les différentes phases de cette réaction, on peut en dégager seulement la conclusion : le silicate bibasique de cérium peut se former cristallisé à partir de l'oxyde salin et de la silice, dans les conditions précédemment réalisées (1).

VII. — Tungstates et chlorotungstates de cérium.

On a employé, pour préparer les tungstates métalliques cristallisés, plusieurs méthodes qui peuvent se ramener à trois : fusion du tungstate précipité amorphe avec ou sans fondant; fusion du chlorure métallique et d'un tungstate alcalin (Manross); combinaison directe de l'acide et de la base en présence d'un agent minéralisateur (Debray).

La première méthode appliquée aux métaux de la cérite a donné à MM. Cossa et Zecchini (2) du tungstate de cérium cristallin, puis à M. Cossa (3) des tungstates de didyme et de cérium parfaitement cristallisés et dont l'isomorphisme avec le tungstate de chaux a été signalé et discuté par le savant italien. Enfin un tungstate de cérium cristallisé a été également préparé par M. Michel (4).

Radominski a tenté d'appliquer aux métaux de la cérite la seconde méthode (5); elle lui a donné un résultat inattendu. Il se forme, en effet, un composé chloré tout différent du tungstate neutre et que Radominski, enlevé à la Science, n'a pas eu le temps d'analyser. Ce corps est le premier chlorotungstate signalé.

La nouvelle singularité que présente ainsi le cérium, en même temps que l'intérêt qu'il y avait à reproduire, par des procédés diffé-

---

(1) Les principaux résultats exposés dans les Chapitres V et VI ont été résumés dans une Note insérée aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 882.

(2) Cossa et Zecchini, *Atti della R. Accademia dei Lincei, Memorie*, t. V, p. 152; 1880.

(3) Cossa, *Atti della R. Accademia dei Lincei, Memorie*, t. III, p. 17; *Transunti*, t. III, p. 26; *Memorie*, 4e série, t. II; 1885.

(4) Fouqué et Michel Lévy, *Synthèse des minéraux et des roches*, p. 192.

(5) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIII, p. 194; 1875.

rents, le tungstate isomorphe de la schéelite, m'ont paru motiver une étude spéciale des trois méthodes précédentes, appliquées aux composés céreux. J'ai commencé par répéter, en cherchant à en préciser les conditions, l'expérience que Radominski avait faite autrefois au laboratoire de l'École Normale.

1. *Action du chlorure de cérium sur le tungstate de soude : premier chlorotungstate de cérium.* — En maintenant en fusion, à l'abri de toute action réductrice ou oxydante (dans le tube de porcelaine à atmosphère d'azote), un mélange de 1 partie de tungstate neutre de soude et de 1 partie de chlorure de cérium anhydre, avec ou sans fondant, on isole, après refroidissement et lixiviation, des cristaux jaune miel. Ces cristaux agissent énergiquement sur la lumière polarisée; ils sont allongés, striés longitudinalement, mais ne présentent pas de pointements nets : leurs extrémités sont toujours corrodées. Leur densité est 6,1. Très soigneusement lavés, ils contiennent encore du chlore; les acides les attaquent facilement. Leur analyse a été faite comme celle du chlorosilicate :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
4Ce.....	31,72	32,00	31,57
3O.....	3,93	3,84	4,03
Cl.....	6,50	6,10	5,96
$3TuO^3$.....	57,66	58,00	58,44
	99,81	99,94	100,00

Ces nombres conduisent à attribuer à ce chlorotungstate la formule $3(CeO, TuO^3) + CeCl$, qui représente une sorte d'apatite. La teneur en oxygène a été calculée en déterminant le poids de cérium saturé par le chlore trouvé et en supposant le reste du métal à l'état de protoxyde. Cette dernière hypothèse est absolument vérifiée par toutes les réactions du chlorotungstate.

Quant à la proportion de chlore, elle est généralement plus forte que ne l'exigerait la formule. Dans quelques-unes des nombreuses analyses faites, l'excès s'élevait jusqu'à 1 et même 1,25 pour 100. La difficulté avec laquelle s'enlève, comme on le sait, un excès de chlorure mécaniquement interposé entre les lamelles cristallines ex-

plique suffisamment cet écart. Le léger excès que présente également la teneur trouvée en cérium corrobore cette explication.

Propriétés optiques. — Deux axes dans un plan parallèle à l'allongement, très écartés. Bissectrice perpendiculaire à l'aplatissement. Système orthorhombique.

Les propriétés physiques et l'analyse chimique différencient absolument ce chlorotungstate du chlorotungstate (mixte) de Radominski.

2. *Deuxième chlorotungstate.* — L'expérience précédente, répétée en employant un excès de chlorure de cérium, dans le même tube, dans une nacelle de platine voisine de celle qui contient le premier mélange, à la même température, donne des cristaux rouges. Ils se présentent après que la matière a été lessivée, sous forme de tables hexagonales, sans action sur la lumière polarisée qui les traverse perpendiculairement, jaunâtres sous une faible épaisseur. Leur densité est 6,5 environ. Ils sont attaquables avec facilité par les acides à chaud et aussi semblables que possible aux cristaux de Radominski.

Propriétés optiques. — Tables nettement hexagonales, très aplaties. Signe des cristaux : positif.

Analyse. — Elle se fait comme celle des précédents :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Ce	52,06	52,20	52,25
O	5,76	6,00	5,93
Cl	13,90	13,03	13,16
TuO^3	28,10	28,70	28,66
	99,82	99,93	100,00

Les échantillons du chlorotungstate mixte obtenu par Radominski donnent à l'analyse des nombres extrêmement voisins de ceux-là (0,8 pour 100 de différence maxima).

La formule qui répond le mieux à ces résultats analytiques n'est pas simple; par analogie avec le chlorotungstate précédent, on pourrait supposer au nouveau composé une constitution correspondant à une wagnérite $3\,CeO, TuO^3 + CeCl$. Mais les précautions les plus minutieuses prises dans l'analyse n'ont jamais amené à trouver une teneur

en chlore se rapprochant de celle qu'exigerait cette formule (9,77 pour 100); on ne connaît pas d'ailleurs de tungstate tribasique. Les faits suivants peuvent, d'autre part, faire supposer que l'on n'est pas en présence d'un véritable chlorotungstate dans le sens ordinaire de ce nom. Pendant la réaction, il se volatilise toujours beaucoup de chlorure ou d'oxychlorure de tungstène; il se forme en outre de grandes quantités d'oxychlorure de cérium cristallisé, dont les lamelles emprisonnent très souvent de beaux cristaux de chlorotungstate rouge. Il y a donc lieu de penser que l'oxychlorure de cérium et peut-être un oxychlorure de tungstène jouent un rôle dans la constitution de ce corps singulier. Il est doublement difficile de préciser ce rôle, en raison de l'indétermination même des analogies générales des composés céreux et aussi à cause de l'absence des termes de comparaison. Pour élucider cette question, il conviendrait probablement de tenter la préparation des chlorotungstates de bases bien connues. En attendant, on ne peut qu'adopter la formule qui se rapproche le plus des résultats de l'analyse et qui permet de grouper les éléments de l'oxychlorure : $TuO^3, 3CeO + \frac{3}{2}CeCl$ ou $(Ce^3O^2Cl)^3, 2TuO^3$. C'est d'après cette hypothèse que les nombres de la troisième colonne, dans le Tableau précédent, ont été calculés. En adoptant les poids atomiques avec $Ce = 141$, cette formule devient $(CeOCl)^3TuO^3$. Il est d'ailleurs certain que, dans ce composé comme dans le précédent, le cérium est au minimum d'oxydation.

3. J'ai également reproduit ce chlorotungstate hexagonal en répétant l'expérience de M. Debray (1), c'est-à-dire en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sur un mélange d'oxyde cérosocérique et d'acide tungstique chauffé au rouge dans une nacelle et un tube de porcelaine. Toutefois ce procédé ne donne jamais ce corps qu'en petite quantité.

4. Les expériences précédentes montrent que, des trois méthodes générales de préparation des tungstates, il n'en reste qu'une seule qui

(1) H. DEBRAY, *Sur la production de l'acide tungstique et de quelques tungstates cristallisés* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 287).

puisse donner d'une façon certaine le tungstate neutre de cérium cristallisé.

Fusion du tungstate précipité amorphe avec le chlorure de sodium. — Le tungstate de cérium précipité d'une dissolution de sulfate par le tungstate neutre de soude est fondu avec un excès de chlorure de sodium dans un vase de platine. La température doit être élevée aussi haut que possible, de façon à volatiliser la plus grande partie du sel marin. On peut employer le creuset de platine chauffé dans un fourneau à vent ou la nacelle dans un tube de porcelaine. Il faut éviter soigneusement l'intervention de l'oxygène; à cet effet, on ferme les ouvertures du fourneau pendant le refroidissement dans le premier cas, et l'on remplit le tube d'une atmosphère d'azote dans le second. Sans ces précautions, le tungstate cristallisé serait mêlé à de l'oxyde, également cristallisé, dont il serait absolument impossible de le séparer.

En opérant ainsi, on obtient des cristaux parfaitement nets et homogènes, de beaucoup d'éclat, en forme d'octaèdres quadratiques tout à fait analogues aux cristaux de schéelite. Ils ne s'attaquent bien que par le carbonate de soude; leur analyse montre qu'on est en présence du tungstate neutre. Je n'insiste pas davantage sur cette méthode, M. Cossa, qui l'a le premier essayée, ayant, à la suite d'une Communication que j'ai faite à ce sujet (1), complété les indications qu'il avait données en 1880 par des mesures cristallographiques publiées antérieurement (2).

5. *Autre mode de préparation du tungstate de cérium cristallisé. Attaque de l'oxyde cérosocérique par le tungstate acide de soude.* — J'ai obtenu le tungstate neutre de cérium cristallisé par un autre procédé beaucoup plus commode et plus rapide que le précédent. Du paratungstate (tungstate acide) de soude $5NaO, 12TuO^3$ est maintenu en fusion dans une capsule de platine sur un fort bec de gaz ou au moufle. On y projette par petites portions de l'oxyde cérosocérique en quantité insuffisante pour neutraliser tout l'excès d'acide du paratungstate (cette précaution est indispensable si l'on veut éviter la formation d'un tung-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 823.
(2) *Ibid.*, p. 1315, et *Memorie della R. Accademia dei Lincei*, 4e série, t. II; 1885.

state double). On agite après chaque projection, qui semble déterminer un vif dégagement de chaleur, surtout si le paratungstate a été un peu réduit par les gaz de la flamme. La capsule est alors abandonnée à un refroidissement lent. Des lavages répétés à l'eau chaude débarrassent la matière du tungstate de soude en excès. Si l'on n'a pas employé trop d'oxyde, il reste alors une poudre cristalline homogène, composée de petits octaèdres parfaitement nets. Leur ressemblance avec la schéelite est telle qu'il est difficile de distinguer l'un de l'autre ces deux tungstates, lorsqu'on les examine en même temps au microscope.

La schéelite s'obtient d'ailleurs tout aussi facilement avec le même tungstate acide de soude et la chaux ou le chlorure de calcium.

Densité : 6,7 environ. Nettement uniaxes et quadratiques.

L'analyse, faite après attaque préalable par le carbonate de soude, a donné les résultats suivants, correspondant à la formule CeO, TuO^3 :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
CeO.....	31,70	32,10	32,16
TuO^3.....	68,00	67,50	67,84
	99,70	99,60	100,00

6. *Métatungstate de cérium.* — Les premières eaux du lavage de la masse qui abandonne le tungstate neutre de cérium laissent déposer par refroidissement la majeure partie du tungstate neutre ou acide de soude qu'elles ont dissous. Elles sont souvent colorées en jaune pâle. Concentrées ensuite à chaud, puis par évaporation spontanée, elles abandonnent de nouveaux cristaux, ceux-ci jaune pâle et parfaitement distincts des derniers résidus de tungstate alcalin. Ces cristaux, souvent très volumineux, sont constitués par du métatungstate (tungstate soluble) de cérium, sel signalé par Scheibler, et qu'il est assez curieux de voir se former ici. Sa formule est $CeO, 4TuO^3, 10HO$.

7. Le procédé de préparation que je viens d'indiquer pour le tungstate céreux me semble susceptible de généralisation. Toutes les fois qu'un acide fixe, et surtout partiellement réductible, se trouve engagé dans un sel acide facilement fusible, il est à présumer qu'il pourra former avec un oxyde métallique au maximum un sel du même métal

au minimum et cristallisé. L'acide molybdique et l'oxyde cérosocérique réagissent l'un sur l'autre, comme on le verra plus loin, d'une manière tout à fait conforme à ces prévisions.

8. *Fusion du tungstate de cérium amorphe avec le tungstate neutre de soude. Tungstate double de cérium et de sodium.* — La solubilité du tungstate amorphe de cérium dans le chlorure de sodium me paraissant assez faible, j'ai essayé de substituer à ce fondant, dans les expériences indiquées au n° 4, du tungstate neutre de soude. L'opération réussit très bien en apparence, le lavage à l'eau du culot refroidi laissant une matière parfaitement homogène, formée de chapelets cristallins semblables à des octaèdres de soufre. Mais, au lieu du tungstate neutre que l'on s'attend à rencontrer, ces cristaux constituent un tungstate double de cérium et de sodium. Une ébullition prolongée avec l'eau semble les décomposer lentement, la liqueur devenant alors trouble. Pour déterminer leur composition, il convient, après les avoir bien lavés à l'eau froide, de les attaquer par le bisulfate d'ammoniaque. Ce procédé m'a été indiqué par M. A. Joly, que je remercie de ses conseils au sujet de ces analyses de tungstates, souvent plus difficiles qu'elles ne paraissent. Après avoir fait digérer l'essai dans ce bisulfate fondu, on calcine à température d'ébullition du soufre et l'on reprend par l'eau très froide. Les sulfates de cérium et de soude se dissolvent; l'acide tungstique reste insoluble. La séparation du cérium et de la soude dans la liqueur est facile. On l'effectue par l'ammoniaque ou l'acide oxalique (en ayant soin, dans ce dernier cas, de détruire l'excès de réactif après filtration du précipité). L'évaporation à siccité du liquide restant après précipitation du cérium donne le poids du sulfate de soude.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
CeO.....	16,50	17,05	17,30
NaO.....	9,90	9,60	9,75
$2TuO^3$.....	73,01	73,00	72,95
	99,41	99,65	100,00

Ces nombres correspondent à la formule $CeO, TuO^3 + NaO, TuO^3$.

La forme cristalline est très probablement clinorhombique.

VIII. — Molybdate de cérium.

1. *Action du chlorure de cérium sur le molybdate neutre de soude.* — Radominski a annoncé, en même temps que l'existence du chlorotungstate rouge des métaux de la cérite, celle d'un molybdate de cérium cristallisé, d'une couleur vert olive. Il l'obtenait par fusion du chlorure de cérium avec le molybdate neutre de soude, c'est-à-dire tout à fait comme le chlorotungstate.

J'ai répété cette expérience en employant d'abord un excès de molybdate de soude. 2 parties de ce molybdate, 1 partie de chlorure de cérium et une certaine quantité de chlorure de sodium étaient chauffées dans une nacelle de platine, au milieu d'une atmosphère d'azote, à température relativement peu élevée. Après traitement par l'eau, on retrouvait la totalité du cérium à l'état de molybdate insoluble, en cristaux vert olive très foncé, presque noirs. Les plus gros étaient très nets; les plus petits s'associaient en chapelets analogues à ceux du tungstate neutre. Quand ces cristaux sont suffisamment transparents ou translucides, ils agissent sur la lumière polarisée et paraissent jaunâtres dans la lumière naturelle. C'est que, en réalité, leur coloration verte n'est due qu'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. Pour peu que l'azote qui circule lentement dans le tube soit incomplètement dépouillé d'oxygène, cette coloration ne se manifeste plus; le molybdate est jaune, un peu plus foncé que le tungstate dont il a la formule, quelle que soit sa couleur.

On peut élever la proportion du chlorure de cérium jusqu'à la rendre égale à celle du molybdate employé; le terme final de la réaction est toujours le molybdate neutre, tandis que, dans des conditions analogues, on obtenait précédemment le premier chlorotungstate. En atteignant et dépassant la proportion de chlorure de cérium qui, dans les expériences décrites au Chapitre précédent, donnerait naissance au second chlorotungstate, on cesse, ici aussi, d'obtenir le molybdate neutre; mais la matière restant dans la nacelle n'est jamais homogène : elle contient une grande quantité de paillettes micacées d'oxychlorure

de cérium, colorées en jaune par le molybdate, un chloromolybdate ou l'oxychlorure de molybdène, ce qui leur donne l'aspect de l'or mussif. D'autre part, la presque totalité de l'acide molybdique se sublime telle quelle ou à l'état de chlorure ou d'oxychlorure. Cette volatilité des composés acides du molybdène, bien supérieure à celle de l'acide tungstique dans les mêmes conditions, semble rendre impossible la production de chloromolybdates. Telle est du moins la conclusion négative des nombreuses expériences que j'ai tentées.

2. *Action d'un molybdate acide sur l'oxyde cérosocérique.* — La méthode précédente peut donner naissance à des mélanges de molybdates doubles ou acides. En attaquant directement l'oxyde cérosocérique par un molybdate acide, on arrive à des résultats plus nets, s'il est possible, que pour le tungstate de cérium.

L'opération peut se faire dans une petite capsule de porcelaine ou de platine. On y introduit du molybdate très acide de soude, provenant de la décomposition du molybdate acide d'ammoniaque $3AzH^4O, 7MoO^3$ par une certaine quantité de carbonate de soude, moindre que $3^{éq}$. On chauffe; le molybdate fond et noircit en se réduisant partiellement. On y projette alors, en opérant comme avec le paratungstate, de l'oxyde cérosocérique. La coloration noire disparaît rapidement, en faisant place à une teinte jaune clair. Après une heure de chauffe environ, on laisse refroidir et on lessive; le molybdate de cérium formé est très homogène, en beaux octaèdres analogues aux octaèdres du tungstate neutre correspondant (1).

3. *Analyse.* — Le molybdate de cérium finement pulvérisé s'attaque très bien par l'acide azotique à chaud; on recueille d'abord sur un filtre la plus grande partie de l'acide molybdique déplacé, puis on neutralise la liqueur par l'ammoniaque; on sature d'acide sulfhydrique et l'on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque. Le cérium se précipite à l'état d'oxyde, le sulfomolybdate d'ammoniaque reste en dissolution. On sépare par filtration l'oxyde de cérium que l'on calcine

(1) M. Parmentier a obtenu avec les sesquioxydes métalliques et le bimolybdate de potasse, dans des conditions un peu différentes de celles-ci, des sels doubles de sesquioxyde, solubles ou des oxydes cristallisés (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1713).

ensuite. On ajoute d'autre part au sulfomolybdate la solution ammoniacale de la portion d'acide molybdique mise à part, et dans cette liqueur on dose le molybdène à l'état de bisulfure par le procédé connu, c'est-à-dire en précipitant le sulfure par l'acide chlorhydrique, le desséchant et le calcinant dans un courant d'hydrogène ou avec du soufre dans un creuset de porcelaine enveloppé d'un creuset brasqué. La calcination à l'air de ce bisulfure, une fois qu'il est pesé, permet de s'assurer de sa pureté et de tenir compte au besoin de la petite quantité de cérium qu'il peut renfermer.

On peut encore se débarrasser directement du cérium, dans la liqueur une première fois filtrée, puis doser le molybdène restant dans cette liqueur et celui qui a été recueilli à l'état d'acide molybdique sur le filtre. On évite ainsi tout entraînement de cérium par l'acide sulfomolybdique.

Les résultats conduisent à la formule du molybdate neutre :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
CeO.....	42,90	43,10	43,30
MoO^3.....	56,50	56,65	56,70
	99,40	99,75	100,00

Je n'ai pas isolé le molybdate double de cérium et de sodium. Certaines préparations me l'ont donné très probablement, mais à l'état de mélange avec des molybdates basiques ou acides dont je n'ai pu le séparer.

5. L'analogie de composition et de forme cristalline qui existe entre le tungstate de cérium et la schéelite se retrouve entre le molybdate de cérium et celui de plomb (wulfénite). Les mesures, jusque-là inédites, publiées par M. Cossa (1), à la suite de ma Communication sur le molybdate de cérium, ne laissent à cet égard aucun doute. Ces mesures ont été faites sur des échantillons identiques aux miens, mais préparés d'une façon différente (par fusion du molybdate céreux précipité). D'autre part, le savant chimiste italien a établi (2) que l'iso-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 1315.
(2) *Ibid.*, t. XCVIII, p. 990.

morphisme des tungstate et molybdate de didyme avec ceux de plomb et de chaux est un véritable isomorphisme chimique, c'est-à-dire que le didyme peut remplacer en toute proportion l'une de ces bases sans changer la forme cristalline. Il y a donc lieu de penser qu'il en est de même pour le cérium.

IX. — Vanadates de cérium.

Le vanadate de cérium ne paraît pas avoir été étudié; du moins les Traités les plus récents n'en donnent pas la description.

J'ai réussi à préparer deux vanadates céreux : l'un neutre et tribasique, insoluble et cristallisé par voie sèche; l'autre acide, soluble et cristallisable.

1. *Vanadate tribasique cristallisé.* — La fusion au milieu d'un gaz inerte, dans une nacelle de platine, d'un mélange de vanadate tribasique de soude (1), d'une quantité un peu plus qu'équivalente de chlorure de cérium et, enfin, de chlorure de sodium, ne donne pas de très bons résultats. La matière isolée par l'eau a l'aspect d'une poudre chocolat; examinée à un fort grossissement, elle se résout cependant en une grande quantité de cristaux rouges, prismatiques, à pointements très nets, mais extrêmement petits.

Il est préférable de précipiter le sulfate ou un autre sel céreux soluble par du vanadate d'ammoniaque. Le précipité ainsi formé donne toujours, lorsqu'on le chauffe avec un grand excès de sel marin, dans un creuset de platine, au fourneau à coke, le vanadate céreux (orthovanadate) cristallisé. L'opération se fait avec les précautions plusieurs fois indiquées plus haut d'une façon générale. Le vanadate amorphe semble difficilement soluble dans le chlorure de sodium; aussi faut-il employer un grand excès de ce fondant. Les longues aiguilles que l'on trouve dans le creuset sont d'une couleur extrêmement foncée, presque noire, beaucoup plus grandes, mais aussi moins bien déterminées que les cristaux microscopiques précédents, et de plus fibreuses. Réduits en poudre, ces cristaux forment aussi une matière de couleur chocolat.

(1) Obtenu en fondant 1^{éq} d'acide vanadique avec 3^{éq} de carbonate de soude sec.

Le même vanadate se forme encore, comme le tungstate et le molybdate, quand on projette de l'oxyde cérosocérique dans un vanadate alcalin acide ou même dans l'acide vanadique en fusion. Mais ici la difficulté de dissoudre l'acide vanadique ou les vanadates acides en excès et de séparer le vanadate normal des autres sels plus ou moins complexes qui ont pu se former ne permet pas d'isoler un produit dont on puisse faire l'analyse.

2. *Caractères optiques.* — Les aiguilles de vanadate tribasique de cérium ont un dichroïsme très marqué; elles présentent, par exemple, une couleur brun clair pour les vibrations perpendiculaires à l'axe d'allongement, puis violet foncé pour les vibrations parallèles à cet axe.

Analyse. — Elle est assez facile. L'acide nitrique étendu le dissout presque immédiatement à chaud, la liqueur prenant une coloration rouge jaunâtre due à l'acide vanadique déplacé. On étend encore d'eau et l'on précipite le cérium par un léger excès d'acide oxalique. La liqueur filtrée est évaporée à siccité; après addition d'un peu d'acide azotique on calcine dans une capsule de platine tarée. L'augmentation de poids représente le poids de l'acide vanadique contenu dans la matière. Les résultats sont les suivants :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
CeO	63,95	64,10	64,37
VO^5	35,60	35,70	35,63
	99,55	99,80	100,00

Les nombres calculés et trouvés correspondent à la formule $3CeO, VO^5$.

3. J'ai fait les essais les plus variés pour préparer le chlorovanadate de cérium; je n'ai pu y parvenir. En employant un excès de chlorure dans les expériences précédentes, le vanadium se volatilise presque complètement : il se dégage d'abondantes vapeurs rouges de chlorure. La partie fixe restée dans la nacelle renferme, au milieu de matières diverses, des cristaux parfaitement reconnaissables d'orthovanadate. Le procédé employé par M. Hautefeuille pour obtenir le chlorovanadate de plomb ne m'a pas donné non plus de bons résultats.

Je dois ajouter que j'ai rencontré le même insuccès dans les quelques expériences que j'ai faites pour préparer un chlorophosphate de cérium; j'ai alors toujours retrouvé aussi l'orthophosphate décrit par M. H. Grandeau (1). Il est assez intéressant de remarquer que le cérium donne des sels chlorés avec l'acide tungstique, c'est-à-dire là où les autres métaux ne semblent pas en fournir facilement et, au contraire, se refuse à en former quand les bases comme la chaux et la litharge en produisent sans aucune difficulté. On aurait probablement quelque chance de lever cette contradiction en employant de préférence, dans les recherches de cet ordre, le lanthane ou le didyme: les oxydes de ces métaux ne se suroxydent pas, en effet, comme l'oxyde de cérium; par suite, leurs chlorures peuvent se comporter d'une façon plus régulière.

Quant au chlorovanadate céreux, en particulier, sa formation n'était rien moins que probable. M. Hautefeuille conclut, en effet, de ses expériences, que « les chlorures fondus, susceptibles de s'unir aux vanadates, ne sont pas nombreux. La plupart sont décomposés par l'acide vanadique (2) ». Comme le chlorure de magnésium, le chlorure de cérium fait, à ce point de vue, partie de la majorité des chlorures.

4. *Vanadate acide de cérium soluble.* — Dans les recherches précédentes, j'ai eu plusieurs fois à employer, pour préparer du vanadate de cérium précipité, le vanadate neutre (métavanadate) d'ammoniaque AzH^4O, VO^5. Ce vanadate peut s'être transformé en vanadates plus acides, que M. Ditte a particulièrement étudiés dans un travail qu'il a commencé sur l'acide vanadique (3). Quel que soit le point où est arrivée cette transformation, la précipitation donne lieu aux particularités suivantes. A froid, la dissolution céreuse dans laquelle on verse le vanadate ammoniacal précipite, mais incomplètement; en même temps elle se colore en jaune plus ou moins foncé. Elle finit par contenir à la fois de l'acide vanadique et du cérium en dissolution, comme on peut s'en assurer après l'avoir filtrée. Quant au précipité, il est d'abord verdâtre, puis se change en une poudre chocolat (semblable

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. C, p. 1134.
(2) *Ibid.,* t. LXXVII, p. 896.
(3) *Ibid.,* t. CII, p. 919.

au vanadate obtenu par voie sèche). Cette modification paraît s'effectuer rapidement à chaud ou en présence de l'ammoniaque.

La liqueur jaune filtrée se trouble par l'action de la chaleur et donne encore un précipité de même couleur que le précédent. Concentrée à la température ordinaire sous une cloche à acide sulfurique, cette liqueur se fonce et abandonne des cristaux d'un beau rouge grenat, très peu solubles, très efflorescents, agissant énergiquement sur la lumière polarisée. Une analyse qualitative sommaire montre immédiatement qu'ils contiennent du cérium et ne renferment pas d'ammoniaque.

La concentration de la liqueur précédente est assez longue et ne donne généralement que peu de cristaux. On se procure des liqueurs beaucoup plus riches en vanadate soluble, en dissolvant dans l'acide acétique faible le précipité verdâtre lui-même. Ces liqueurs acétiques donnent aussi un abondant précipité par la chaleur. En les plaçant sous une cloche contenant un mélange de chaux vive et de potasse caustique, on y fait naître rapidement des cristaux rouge grenat volumineux. Dans les deux modes de procéder, il faut se garder de confondre ces cristaux avec ceux d'un vanadate d'ammoniaque de couleur rouge orangé. Ces derniers se déposent après ceux qui contiennent le cérium; ils sont plus abondants, mais moins volumineux. Ils constituent probablement le vanadate $3VO^5, AzH^4O, 5HO$ de M. Ditte; je ne les aurais sans doute pas distingués du vanadate métallique si je n'avais été mis en garde par les Notes de ce savant chimiste.

Caractères optiques. — Cristaux très biréfringents, biaxes. Les axes optiques sont très écartés. Comme le vanadate normal, ce vanadate soluble présente un polychroïsme très prononcé.

Analyse. — J'indiquerai seulement les nombres obtenus pour le vanadate soluble cristallisé. La marche à suivre, après dessiccation préalable et complète, est celle qui a été indiquée à propos du vanadate tribasique.

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$3CeO, 5VO^5 + 27HO$.
CeO.....	18,90	19,10	19,00	19,08
VO^5.....	52,60	51,90	52,40	52,81
HO.....	28,40	28,70	28,50	28,11
	99,90	99,70	99,90	100,00

Le rapport des équivalents d'acide à ceux de base correspondant à ces nombres serait 1,63; le rapport 5 : 3 calculé est 1,66. J'ai cru devoir l'adopter à cause de l'existence d'un vanadate de baryte $3BaO, 5VO^5 + 19HO$ décrit par M. V. Hauer (1). La formule de ce vanadate acide serait alors $3CeO, 5VO^5 + 27HO$. Il pourrait se faire que cette formule dût être modifiée; une erreur à ce sujet serait, je crois, assez pardonnable, d'autant plus que le vanadate 5 : 3, auquel je rapporte le mien, aurait été décrit par Berzelius comme un bivanadate (2).

X. — Chromate de cérium.

1. J'ai fait de nombreux essais dans le but de préparer par la voie sèche un chromate de cérium. Fusions du chlorure avec le chromate de potasse, du chromate précipité avec le sel marin, essai d'attaque de l'oxyde cérosocérique par le bichromate de potasse fondu, ne m'ont pas donné de bon résultat. Il se forme toujours du sesquioxyde de chrome et très probablement des oxydes mixtes de chrome et de cérium en telle quantité qu'il est impossible d'en isoler les quelques cristaux, mal définis d'ailleurs, qui s'y trouvent mêlés. Les limites de température entre lesquelles le protoxyde de cérium, corps si éminemment réducteur et l'acide chromique, oxydant énergique au contraire, peuvent entrer en combinaison, doivent être extrêmement rapprochées, si toutefois elles ne sont pas inférieures aux plus basses des températures que comporte l'emploi des réactifs en fusion.

J'ai pu seulement suivre de très près la destruction moléculaire intime, en quelque sorte, de l'un de ces composés, préparé d'ailleurs par voie humide, comme je vais l'indiquer.

2. J'ai répété avec le chromate et le bichromate d'ammoniaque les essais de précipitation que j'avais faits avec les vanadates sur les sels céreux, le chlorure en particulier. Ce sel a l'avantage, en effet, de pouvoir s'employer en solution neutre, à tel degré de concentration que l'on veut et à toute température, ce qui n'est pas possible avec le sulfate ou l'azotate. Les apparences générales de la réaction sont les mêmes

(1) *Jahresbericht*, p. 164; 1860.

(2) Gmelin Kraut, *Handbuch der Chemie*, t. II, p. 270.

que dans le cas du vanadate, mais les résultats sont moins nets. Ainsi le bichromate d'ammoniaque ne précipite que très peu et à chaud le chlorure céreux, et le mélange des deux liquides, concentré après filtration, régénère par cristallisation le bichromate, le chlorure de cérium restant en dissolution.

Le traitement par l'acide acétique étendu du précipité produit par le chromate neutre d'ammoniaque donne une liqueur brune troublant fortement par la chaleur; mais, par l'évaporation spontanée, cette dissolution se comporte autrement que celle du vanadate. Il est vraisemblable que, pendant le temps assez long que dure cette concentration, le chromate primitif ($3CeO, 2CrO^3$, très probablement), déjà basique, perd une partie de son acide chromique, qui est réduit. Quoi qu'il en soit, il se dépose : 1° un chromate basique de cérium; 2° du bichromate d'ammoniaque; 3° un acétate vert.

En faisant abstraction de ces deux derniers corps, faciles à en séparer, le dépôt de chromate est homogène et nettement cristallin, d'une couleur jaune plus ou moins foncée. Sa composition est facile à déterminer; il se dissout très facilement, en effet, dans les acides étendus; dans cette liqueur, on sépare le cérium par l'acide oxalique; l'acide chromique est réduit à l'état de sesquioxyde de chrome et se dose par calcination. Une dessiccation préalable dans le vide a permis de déterminer l'hydratation. On arrive aux nombres suivants :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
CeO	50,60	50,90	51,04
CrO^3	14,90	15,35	15,55
HO	34,10	33,60	33,41
	99,60	99,85	100,00

Ce chromate est donc un chromate basique hydraté $3CeO, CrO^3, 12HO$. Il perd à 100°, dans l'air, 16,5 pour 100 d'eau; la perte théorique étant 16,7 pour 100 pour que sa formule devienne $3CeO, CrO^3, 6HO$. C'est celle que possède, dans les mêmes conditions, l'oxyde complexe (chromate de sesquioxyde de chrome) $Cr^2O^3, CrO^3, 6HO$. On peut remarquer, en effet, sans attacher une importance exagérée à cette coïncidence, que sa formule atomique est $\dot{C}e^2\dot{O}^3, \dot{C}r\dot{O}^3, 6H^2\dot{O}$.

3. L'action de la chaleur sur ce chromate basique s'observe de la manière suivante. La matière, réduite en poudre et pesée, est introduite dans une nacelle renfermée dans un tube à essais, en verre résistant. On fait le vide dans ce tube à l'aide de la trompe à mercure; puis on chauffe légèrement le tube, sous la nacelle, avec un brûleur. La coloration de la matière devient tout à coup brune; elle semble brûler comme de l'amadou. Il ne se dégage pas de gaz, et le poids de l'essai ne varie pas. Ce sont là deux faits curieux à noter. La matière brune restant dans la nacelle, traitée par l'acide chlorhydrique, dégage, presque sans qu'on la chauffe, du chlore; elle se dissout ensuite totalement, comme les mélanges intimes d'oxyde cérosocérique et d'un autre oxyde. Chauffée à l'air, cette poudre brune perd de son poids et devient vert noirâtre. Sa perte de poids, rapportée au chrome seul, correspond sensiblement à celle qu'éprouve le bioxyde CrO^2 en se transformant en sesquioxyde Cr^2O^3.

Tous ces caractères réunis permettent de représenter la réaction qui a eu lieu dans le vide par la formule

$$Ce^3O^3, CrO^3 = Ce^3O^4 + CrO^2,$$

qui représente la décomposition du chromate en acide cérosocérique et bioxyde de chrome (chromate de chrome anhydre).

La décomposition du chromate neutre (?) de cérium, avec formation d'oxyde cérosocérique à température peu élevée, avait été remarquée par Pattinson et Clarke, qui l'avaient proposée comme moyen de séparation du cérium. Cette observation et celle du curieux cas particulier qui précède confirment encore cette supposition que les composés, difficiles à former avec le cérium, pourraient se préparer plus commodément en renouvelant les essais sur les deux autres métaux de la cérite.

CONCLUSIONS.

1. Plusieurs composés du cérium étaient mal connus, n'avaient pas été préparés à l'état de pureté ou étaient décrits de façons différentes ou contradictoires. J'en ai repris l'étude; je les ai obtenus purs, sous forme cristalline. J'ai fait usage, dans quelques-unes de ces prépara-

tions, de procédés qui n'avaient pas encore été appliqués. J'ai précisé les conditions de formation et les propriétés de ces composés.

II. La suite de ces recherches m'a conduit à préparer, le premier, d'autres composés également cristallisés. J'indique, dans le Tableau suivant, ces deux séries de corps :

I.	II.
Sulfure de cérium.	Silicate de cérium.
Chlorure de cérium.	Chlorosilicate de cérium.
Oxyde et oxychlorure de cérium.	Chlorotungstate jaune.
Tungstate de cérium.	Tungstate de cérium et de sodium.
Molybdate de cérium.	Vanadate normal de cérium.
Chlorotungstate rouge.	Vanadate et chromate solubles.

III. J'ai fait remarquer de quelle importance sont, pour la détermination de la place à assigner au cérium parmi les métaux, les formes et les propriétés de ces corps. J'ai particulièrement insisté sur ce sujet à propos du sulfure, si semblable au sulfure de fer, du silicate bibasique, véritable péridot céreux et des tungstate et molybdate. Il résulte de ces observations une nouvelle preuve que, sans la considération de la chaleur spécifique du métal qui a amené à les modifier, on aurait pu conserver les anciennes formules.