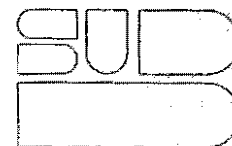


**GAUSS****G**öttinger **A**usleih- **U**nd **S**chnellliefer- **S**erviceDirektbestellungen bei der Niedersächsischen Staats-
und Universitätsbibliothek Göttingen

Sehr geehrte Damen und Herren,
vielen Dank für Ihre Bestellung.

Für die Ansicht von per E-Mail versandten Ariel-Dokumenten benötigen Sie einen speziellen Viewer, der es ermöglicht (per Mausklick auf einen Knopf), auf die Folgeseiten weiterzublaettern.

Derartige kostenfreie Viewer können Sie ueber das Internet vom Server <ftp://ftp.gbv.de> auf Ihren Rechner laden. Sie finden Sie im Pfad: `brznsoft/ariel/viewer`

Geeignete Dokument-Viewer finden Sie auch auf der WWW-Seite:

<http://www.gbv.de/direkt/gbvdirekt.html>

Windows 3.X:

Für dieses Betriebssystem empfehlen wir DocView. Pro Aufsatz erhalten Sie zwei Dateien: `HEADER.TXT` und `DOCUMENT.TIF`

Der Lieferschein und der Artikel sind in `DOCUMENT.TIF` enthalten. Bitte speichern Sie `DOCUMENT.TIF` auf Ihrer Festplatte im Format `*.tif`

Anschließend können Sie die Datei im Viewer aufrufen und den bestellten Artikel ansehen und ausdrucken.

Win95/98 und WinNT:

Windows 95/98 und Windows NT 4.0 enthalten bereits ein geeignetes Programm im Lieferumfang. Es ist der Viewer `IMAGING`, den Sie unter Zubehör finden oder von Ihrer Original-CD nachinstallieren können. Natürlich funktioniert auch bei diesen Betriebssystemen der unter Win 3.x beschriebene Viewer DocView (Adresse s.o.)

UNIX:

Unter UNIX kann das Programm `tiff2ps` (oder `tiffsp`) das Ariel-Dokument von `TIFF` nach Postscript wandeln. Die genaue Befehlssyntax können Sie der zugehörigen `MAN`-Page entnehmen; sie wird in etwa so aussehen: `"tiff2ps -a -O document.ps document.tif"`

Die `TIFF` Utilities sind im Internet frei verfügbar.

Mac:

Hier ist das Shareware-Programm `GraphicConverter` besonders geeignet.

Sie finden es unter <http://www.lemkesoft.de>

Bei Fragen wenden Sie sich bitte an:

Frau E. Degenhardt (Dipl. - Bibl.)

GAUSS - GBVdirekt - Subito - SSG-S

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Goettingen

Platz der Goettinger Sieben 1

37073 Goettingen

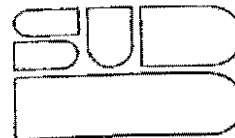
Tel.: +49 551/39-2035 Fax: +49 551/39-5014

E-Mail: ssg-s@mail.sub.uni-goettingen.de

oder gauss@mail.sub.uni-goettingen.de

Bestelldat: 25-10-2000-08:25
Bestell-Nr: 2000102500051

NIEDERSÄCHSISCHE STAATS- UND
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK GÖTTINGEN



SUBITO

normal

TU Bergakademie Freiberg

Tel: 03731/39-3309

Mail: c.wolke@tu-freiberg.de

USER-GROUP-1

Kontaktperson
Christian Wolkersdorfer
c.wolke@tu-freiberg.de

Kunden-/Zugangsnummer
STD99X00613



Verfasser: Gu rin etc...
(Aufsatz)
Titel: Sur les ars niates de ca et mg etc...
(Aufsatz)
Seiten: 2719-2723
Titel (Monographie/Jeitschrift)
Bulletin de la Societe Chimique de France
Paris
Elsevier
0037-8968 / 0366-3132

Standort:
4 Z NAT 985 / BBN

S - F 16

Band/ Heft
??/ 1967

Jahrgang

Lieferform:
MTIF

Lieferart:
E-Mail

Bemerkungen:

Wir weisen den Empfänger darauf hin, dass Sie nach geltendem Urheberrecht die von uns übersandten Vervielfältigungsstücke ausschließlich zu Ihrem privaten oder sonstigen Gebrauch verwenden und weder entgeltlich noch unentgeltlich in Papierform oder als elektronische Kopien verbreiten dürfen. SUB Göttingen

Sammelrechnung
Rechnungsanschrift
TU Bergakademie Freiberg GK 272 LS Hy
Christian Wolkersdorfer
Gustav-Zeuner-Str. 12
09596 Freiberg/Sachsen

RECHNUNG / BILL

Lieferbibliothek: Bereichsbibliothek Chemie (BBN) / SUB Göttingen		Rechnung-Nr:	
Rechnungs-Datum: 26-10-00		00 / 72783	
(bei Zahlung / Reklamation bitte unbedingt angeben)			
<input type="checkbox"/> Eildienst (24 STD/hrs)	<input type="checkbox"/> Altbestand	Anzahl Kopien	DM
<input type="checkbox"/> Kopie / hardcopy <input checked="" type="checkbox"/> E-mail <input type="checkbox"/> Ariel <input type="checkbox"/> Fax		5	77
<input type="checkbox"/> Ausleihe eines Buches (Mikroform) / lending of a book (microform)			
<input type="checkbox"/> extra Porto wegen Überformat / Gewicht			Entgelt VG Wort
			<input checked="" type="checkbox"/> 2,- DM
			<input type="checkbox"/> 10,- DM
			enthalten
Zahlung innerhalb von 14 Tagen netto		Rechnungsbetrag: 77,- dir	
Hausadresse: Bereichsbibliothek Chemie (BBN) Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen Tammannstrasse 4, 37077 Göttingen GERMANY		überweisen an / payable to: Norddeutsche Landesbank Braunschweig BLZ 250 500 00 Konto-Nr: 106032725	
Telefon: +49 (0)551 / 39-3079 Fax: +49 (0)5 51/ 39-2891 E-Mail: bchem@sub.uni-goettingen.de Ust-IdNr: DE152336201			

l'hexane, on doit effectuer plusieurs développements successifs pour obtenir des séparations efficaces.

La révélation s'effectue sous irradiation ultraviolette à 254 mμ et 360 mμ ou à l'aide des réactifs de révélation décrits dans un précédent mémoire (1).

La reproductibilité des résultats dépend principalement de l'activité des couches et les valeurs données dans les tableaux sont des moyennes obtenues sur plusieurs plaques.

L'écart observé pour chaque R_f est d'environ $\pm 0,02$.

— Nous remercions Mme G. VERNIN de sa collaboration technique à la réalisation de cette étude.

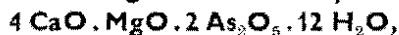
BIBLIOGRAPHIE.

- (1) G. VERNIN et J. METZGER, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 846.
- (2) G. VERNIN et J. METZGER, *Chim. Anal.*, 1964, **46** (10), 487.
- (3) R. GUGLIEMMETTI, E. PRETELLI et J. METZGER, *Bull. Soc. chim.*, 1967, à paraître.
- (4) R. GUGLIEMMETTI et J. METZGER, *Bull. Soc. chim.*, 1967, à paraître.
- (5) E. C. BATE-SMITH et R. G. WESTALL, *Biochim. biophys. Acta*, 1950, **4**, 427.

- (6) H. J. PETROWITZ, G. PASTUKA et S. WAGNER, *Chem. Ztg.*, 1965, **89**, 8.
- (7) N. KURCHANZKY, J. FOHL et J. VYMETAL, *J. Chromatog.*, 1968, **11**, 55.
- (8) M. R. GRIMMETT et E. L. RICHARDS, *J. Chromatog.*, 1965, **18**, 605.
- (9) L. P. HANMETT, *Physical organic chemistry*, McGraw-Hill Book, New York, London, 1940, p. 184.
- (10) R. W. TAFT, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 1045.
- (11) R. W. TAFT, dans M. S. Newman, *Steric effects in organic chemistry*, ed. J. Wiley, New York, 1956, ch. XIII.
- (12) M. AZZARO, *Thèse Sciences*, Marseille, 1962.
- (13) A. WEISSBERGER, *Technique of organic chemistry*, Intersciences publ. Inc. New York, 1961, VIII (1), p. 223.
- (14) E. GALLO, *Thèse Sciences*, Marseille, à paraître.
- (15) G. VERNIN, *Les techniques analytiques modernes*, Tome 1 techniques chromatographiques, ed. P. Chauvet, Seillans (Var) 1965.
- (16) McHALE, *Laboratory Practice*, 1964, **13** (6), 512.
- (17) B. P. LISROA, *J. Chromatog.*, 1965, **19**, 81-104 et 333-351.
- (18) W. W. FINE, *Anal. Chem.*, 1966, **38** (12), 1699.
- (19) E. D. KNOTT, *J. chem. Soc.*, 1951, p. 3038.
- (20) E. FISCHER et Y. HIRSHBERG, *J. chem. Soc.*, 1952, p. 4522.
- (21) Y. HIRSHBERG, *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 2304.
- (22) R. HEILIGMAN-RIM, Y. HIRSHBERG et E. FISCHER, *J. chem. Soc.*, 1961, p. 156.
- (23) J. C. BESNARD, *Thèse D.I.*, Strasbourg, 1966, p. 48.
- (24) R. GUGLIEMMETTI, M. MOSSE, J. C. METRAS et J. METZGER, *J. Chim. phys.*, 1967, à paraître.

N° 488. — Sur les arsénates de calcium et de magnésium naturels.

I. — Synthèse de la picropharmacolite ou biarséniate tétracalcique et monomagnésien dodécahydraté :

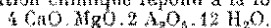


par Henri GUÉRIN, Paulette MATTRAT, Réjane BRASSE et Roland PIERROT.

(Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles, Faculté des Sciences d'Orsay de l'Université de Paris et Centre Scientifique et Technique du BRGM, Orléans-la-Source.)

(Manuscrit reçu le 3.3.67.)

Nous basant sur les résultats que nous avons précédemment obtenus en établissant les diagrammes d'équilibre des systèmes $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ et $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{MgO} - \text{H}_2\text{O}$, nous avons tenté de reproduire la picropharmacolite, arséniate naturel de calcium et de magnésium dont la constitution chimique n'était pas déterminée avec certitude; par hydrolyse de mélanges d'orthoarsénates bicalciques et bimagnésien, par synthèse directe et même par double décomposition dans des conditions convenables, nous avons préparé un sel identique au minéral naturel et dont la composition chimique répond à la formule :



Ce composé est à rapprocher du biarséniate pentacalcique dodécahydraté $5 \text{CaO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, caractérisé antérieurement, qui existe aussi dans la nature (guérinite) et dont il diffère essentiellement par la substitution d'une molécule de magnésie à une molécule de chaux.

I. — Introduction.

Lors de l'établissement des diagrammes d'équilibre relatifs à divers systèmes d'arsénates métalliques, nous nous sommes toujours préoccupés de savoir si les sels caractérisés correspondaient à certaines espèces naturelles.

Dans le cas des arsénates de magnésium dont le diagramme a été étudié à 20 et à 60 °C (4), nous avons retrouvé synthétiquement les deux seuls orthoarsénates naturels connus : l'orthoarsénate bimagnésien heptahydraté $\text{Mg}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ou rösslerite et l'orthoarsénate trimagnésien octohydraté $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ou hoernésite.

Lorsque nous avons entrepris l'examen du système relatif aux arsénates de calcium à 20, 40, 60 et 90 °C (3), seuls les orthoarsénates bicalciques mono et bihydratés étaient connus dans la nature : $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou haidingerite et $\text{CaHAsO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ou pharmacolite.

Ayant mis en évidence d'une part le caractère hydrolysable de ces deux sels et d'autre part l'existence d'arsénates plus basiques, dont certains inconnus jusqu'alors,

on pouvait se demander s'il n'existait pas dans la nature des arsénates de calcium autres que les deux sels bibasiques connus.

De tels composés devaient être effectivement identifiés par la suite.

D'abord le biarséniate pentacalcique dodécahydraté $5 \text{CaO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, découvert au cours de l'étude précitée (3) et auquel NEFEDOV (7) a cru pouvoir identifier un échantillon d'une ancienne collection à l'École des Mines de l'Université de Leningrad; le diagramme de poudre aux rayons X de ce minéral a paru identique à celui du biarséniate pentacalcique préparé synthétiquement par la méthode décrite par l'un de nous (3), et il proposa de le dénommer pour cela "guérinite".

On a par la suite trouvé ce minéral en France dans le gisement de Sainte-Marie-aux-Mines.

On y a découvert simultanément (9) des minéraux correspondant à d'autres sels que nous avons décrits : le pentahydrate du biarséniate pentacalcique, l'orthoarséniate bicalcique anhydre et l'orthoarséniate tricalcique

décahydraté qu'on a dénommés respectivement : sainfeldite, weilite et rauenthalite.

Par contre un autre minéral, la vladimirite, découvert par Mokiewsky (6), correspondrait à un hexahydrate du biarséniate pentacalcique (9), non isolé dans l'étude du système.

Il est vraisemblable que ces différents sels proviennent de l'hydrolyse des orthoarsénates bicalciques (haidingérite et pharmacolite) qui prennent sans doute naissance par action, sur les roches calcaires (8), de l'acide arsénique, formé lui-même par oxydation à partir de minerais contenant des arséniures.

Il est parfaitement logique de rencontrer ainsi dans la nature les hydrates du biarséniate pentacalcique et l'orthoarséniate tricalcique décahydraté qui résultent normalement de l'hydrolyse de l'orthoarséniate bicalcique dont les espèces naturelles sont connues depuis longtemps.

Par contre il est improbable qu'on trouve de l'orthoarséniate tétracalcique dont nous avons montré l'existence précédemment (3), car contrairement à ce que l'on pourrait supposer ce sel ne provient pas de l'hydrolyse de l'orthoarséniate tricalcique, non décomposable par l'eau, mais de l'action de l'eau de chaux saturée sur ce sel.

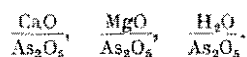
La coexistence dans certains gisements, notamment à Sainte-Marie-aux-Mines de guérinite, de sainfeldite et de minéraux constitués par des arsénates calcomagnésiens (9), nous a conduits à entreprendre l'examen du système quaternaire : As_2O_5 - CaO - MgO - H_2O , sur lequel on ne trouve aucune donnée dans la littérature.

Cette étude est en cours, mais à côté des essais systématiques qui sont longs, nous avons tenté de reproduire synthétiquement certaines espèces naturelles non préparées jusqu'ici, en nous basant sur les données recueillies au cours de nos recherches sur les deux systèmes ternaires précités. Il s'agit de la picropharmacolite et de la bélovite. Nous sommes dès maintenant parvenus à réaliser la synthèse de la première.

II. — Caractéristiques de la picropharmacolite.

La picropharmacolite qui a été décrite pour la première fois par STROMEYER (10), en Allemagne, a été recueillie dans divers gisements français et étudiée par la suite par PIERROT (8). Elle se présente en très fines aiguilles blanches légèrement nacrées, parfois transparentes et incolores, généralement de quelques dixièmes de millimètres de longueur et groupées en houppes, à caractère d'efflorescence.

Les analyses dont nous disposons initialement correspondaient aux compositions portées dans le tableau I où nous avons indiqué les rapports molaires m , n , p :



Ceci laissait supposer qu'il pourrait s'agir d'un sel dont la formule serait soit $2\text{CaO} \cdot 0,5\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ soit $2,5\text{CaO} \cdot 0,5\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et qui dériverait par consé-

quent soit du biarséniate pentacalcique, soit de l'orthoarséniate tricalcique par substitution de magnésie à la chaux.

Retenant d'abord la première hypothèse qui conduirait à envisager la formule : $4\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, nous avons cherché à obtenir ce composé, non reproduit jusqu'ici malgré diverses tentatives effectuées par les minéralogistes, par les méthodes qui nous avaient permis de préparer (3) le biarséniate pentacalcique décahydraté (ou guérinite), c'est-à-dire :

1° par hydrolyse des arsénates bicalciques;

2° par synthèse directe : par action d'acide arsénique sur de la chaux;

3° par double décomposition entre des solutions de chlorure de calcium et d'arséniate de sodium.

4° par une méthode qui, ultérieurement, nous a permis d'obtenir de très beaux cristaux groupés en oursins (4) : l'évaporation à la température ordinaire d'une solution de pH 7,5 de concentration convenable (As_2O_5 : 0,2 % et CaO : 0,11 %).

III. — Essais de synthèse.

Nous avons donc essayé d'adapter ces méthodes à la synthèse de la picropharmacolite en pratiquant :

1) L'hydrolyse simultanée des arsénates bicalcique et bimagnésien;

2) la synthèse directe par action d'une solution d'acide arsénique sur des suspensions de chaux et de magnésie;

3) la double décomposition entre des solutions d'arséniate de sodium et des solutions de chlorures de calcium et de magnésium;

4) Évaporation de solutions contenant AsO_4^{3-} , Mg^{++} et Ca^{++} dans des proportions convenables.

1. Hydrolyse des arsénates bibasiques.

Les orthoarsénates bicalcique et bimagnésien étant hydrolysables, nous avons pensé que l'hydrolyse, dans des conditions déterminées, d'un mélange de ces deux sels pourrait donner lieu à la formation de picropharmacolite. Cette hypothèse apparaissait d'autant plus séduisante qu'on pouvait imaginer qu'elle correspondait au processus naturel réalisé in situ au cours de ruissellements et de suintements à travers les roches.

Certains des essais préliminaires, opérés sur 5 millimoles d'orthoarséniate bicalcique bihydraté et 1 millimole d'orthoarséniate bimagnésien heptahydraté, en présence de 200 cm³ d'eau, ont conduit, après cinq mois d'agitation à la température ordinaire, à des cristaux en aiguilles longues et fines, homogènes à l'examen microscopique, ayant une composition voisine de celles indiquées plus haut, et, surtout, caractérisés par un diagramme de poudre identique à celui de la picropharmacolite naturelle.

TABLEAU I

Analyse d'échantillons de picropharmacolite.

Echantillon de	$\frac{\text{As}_2\text{O}_5}{\%}$	$\frac{\text{CaO}}{\%}$	m	$\frac{\text{MgO}}{\%}$	n	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\%}$	p
STROMEYER (1819)	46,97	24,65	2,16	3,22	0,39	23,98	6,5
PIERROT (1964), Ste-Marie-aux-Mines, BRGM	45,8	26,7	2,4	4,26	0,53	22,1	6,15
	45,5	27,9	2,52	4,45	0,55	21,36	6

Les analyses effectuées selon les techniques habituelles : As_2O_5 d'après la méthode de FLEURY (2), le calcium et le magnésium par complexométrie à l'aide d'EDTA, en présence de calcéïne et de noir Eriochrome T, ont donné les résultats suivants :

pH des solutions	Composition du précipité			
	As_2O_5 %	CaO %	MgO %	H_2O %
6,2	49,38	23,9	3,92	22,8
6,2	48,45	23	3,84	23,3

Ceci semblait confirmer l'hypothèse selon laquelle la picropharmacolite pourrait dériver de la guérinite par substitution d'une molécule de MgO à une molécule de CaO .

Partant d'un mélange d'orthoarséniate bicalcique bi ou monohydraté (5 millimoles) et d'orthoarséniate bimagnésien heptahydraté (1 millimole), nous avons soumis celui-ci à l'agitation en présence de volumes d'eau variables : 100, 150, 200, 250 et 300 cm^3 , jusqu'à l'établissement de l'équilibre.

On constate que les solutions obtenues sont caractérisées par une teneur en calcium nettement supérieure à celle en magnésium, ce qui explique la nécessité de partir d'un mélange dont le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{MgO}}$ est supérieur à celui correspondant à la picropharmacolite, soit 4.

Avec le bihydrate, nous n'avons obtenu de la picropharmacolite que pour une dilution inférieure ou égale à 200 cm^3 , alors qu'avec le monohydrate tous les essais ont conduit à de la picropharmacolite.

Les solutions en équilibre avaient des pH de 6 à 6,6 et les concentrations suivantes : As_2O_5 % : 0,2 à 0,55
CaO % : 0,06 à 0,2
MgO % : 0,009 à 0,07.

Les analyses des précipités ont fourni les résultats indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II

Composition de divers arsénates préparés par hydrolyse.

Teneur en eau % du sel hydraté	Analyse du sel hydraté		
	As_2O_5 %	CaO %	MgO %
23,3	62,3	31,72	5,29
21,65	62,9	30,77	5,59
23,02	63,14	31,23	6,03
23	63,2	27,18	6,35
22,2	63,2	31,5	6,75
23,3	63,67	30,9	6,25
22,81	63,7	31,53	5,74
23 (*)	63,5	30,97	5,53

(*) Composition correspondant à : $4 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Pour les dilutions de 250 et 300 cm^3 , conduisant à des solutions de pH plus élevé (6,4 et 6,5), nous avons obtenu une substance constituée d'aiguilles plus ou moins grandes, qui semble dériver de la sainfeldite $5 \text{CaO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ de la même façon que la picropharmacolite dérive de la

guérinite c'est-à-dire par substitution d'une molécule de MgO à une molécule de CaO .

La composition des sels correspondants, dont les diagrammes de poudre sont voisins mais non identiques à celui de la sainfeldite :

As_2O_5 %	CaO %	MgO %	H_2O %
55,2	26,5	5,86	12,2
53,9	25,95	5,95	12,2

montre en effet qu'on pourrait envisager la formule : $4 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

La sainfeldite calcique pure n'ayant jamais été caractérisée à la température de 20 °C, il semble donc que la présence de magnésium donne une certaine stabilité au composé substitué.

L'hydrolyse simultanée, par une quantité d'eau constante de 200 cm^3 , de proportions variables d'orthoarséniate bicalcique bihydraté et d'orthoarséniate bimagnésien heptahydraté, celle du bicalcique diminuant de 5 millimoles à 0,5 millimole alors que celle du bimagnésien augmentait de 0,1 millimole à 1 millimole, nous a fourni, en présence de solutions de pH 6,8, des produits dont la composition variait de l'un à l'autre (tableau IV), tout se passant comme si de la magnésie se substituait de plus en plus à de la chaux.

TABLEAU IV

Teneur en H_2O du sel hydraté	Analyse du produit déshydraté					
	As_2O_5 %	CaO %	m'	MgO %	n'	$m' + n'$
14,10	63,1	33,75	4,38	2,88	0,52	4,9
11,82	62,2	33,6	4,44	4,06	0,75	5,19
12,2	62,7	32,1	4,2	5,58	1,02	5,22
11,8	62,2	30,4	4,04	6,67	1,26	5,27
12,8	63,3	29,2	3,8	7,3	1,32	5,12

m' et n' rapports molaires $\frac{\text{CaO}}{2 \text{As}_2\text{O}_5}$ et $\frac{\text{MgO}}{2 \text{As}_2\text{O}_5}$

En effet, tandis que dans ces sels le rapport molaire $(\text{CaO} + \text{MgO})/2 \text{As}_2\text{O}_5$ reste sensiblement constant, les spectres de poudre toujours voisins de celui de la sainfeldite, diffèrent légèrement de l'un à l'autre. Il semblerait donc y avoir un échange de CaO et MgO dans des proportions non stoechiométriques.

Dans une troisième série d'essais, nous opérons sur une quantité constante d'arséniate de calcium : 5 millimoles du monohydrate en présence de 150 cm^3 d'eau, alors que nous faisons varier la quantité d'arséniate bimagnésien de 1 millimole à 0,1 millimole.

Seuls deux essais, qui correspondaient d'ailleurs aux proportions de nos essais préliminaires, nous ont conduits à la picropharmacolite, en équilibre avec des solutions de pH 6,2-6,1.

Après 6 mois d'agitation, les sels hydratés obtenus avaient la composition suivante :

As_2O_5 %	CaO %	MgO %	H_2O %
49,2	24,1	4,07	22,63
48,9	24,2	3,83	23,07

Les autres produits n'étaient pas homogènes, et apparaissent constitués par des mélanges d'arsénates bicalcique monohydraté et trimagnésien octohydraté.

2. *Essais de synthèse directe.*

Après divers essais infructueux, des expériences ont été mises en route en tenant compte des résultats obtenus par hydrolyse, en ce qui concerne la composition des solutions en équilibre avec la picropharmacolite; elles devaient nous conduire à la synthèse directe de ce composé à partir d'une solution d'acide arsénique, de chaux (R.P.) et de magnésie préparée au laboratoire par calcination d'hydrocarbonate de magnésie, à 600 °C.

Dans 200 cm³ d'eau distillée contenue dans un flacon de polythène, nous avons mis en suspension 0,880 g de CaO et 0,130 g de MgO, puis, avons ajouté 10 cm³ d'une solution d'acide arsénique 6 N (230 g/d'As₂O₅) l'ensemble a été soumis à l'agitation à l'aide d'un appareil rotatif, pendant un minimum de quatre semaines. En effet, dès les premiers jours, on obtient de très beaux cristaux assemblés en éventail, au contact d'une solution dont le pH est de 6,7 à 6,9. Cet ensemble peut rester homogène durant trois semaines. Il s'agit de pharmacolite pure, ne contenant pas de magnésium, celui-ci restant en solution; par la suite le pH diminue tandis qu'apparaissent de longues aiguilles, fines et transparentes. La préparation est homogène alors que le pH se stabilise à 6,2. Les cristaux assez légers qui décantent lentement ont un spectre de poudre identique à celui de la picropharmacolite et la composition suivante :

As ₂ O ₅ %	CaO %	m'	MgO %	n'	H ₂ O %	p'
48,8	24,05	4,05	4,32	1,02	22,33	12
49,2	23,84	3,95	4,16	0,97	22,70	11,9

Cette composition est voisine de celle d'échantillons de picropharmacolite naturelle prélevés récemment à Sainte-Marie-aux-Mines, et qui, après avoir été lavés, et séchés à la température ambiante jusqu'à poids constant, ont fourni à l'analyse les résultats suivants :

As ₂ O ₅ %	CaO %	m	MgO %	n	H ₂ O %	p
48,2	24	2,01	4,32	0,51	23,4	6
48,4	24,3	2,06	3,88	0,46	22,7	6
48,8	23,9	2,005	3,98	0,47	23	6,02

Notons que cette teneur en eau qui correspond à 12 moles d'eau par mole de picropharmacolite a été confirmée par un essai de dosage direct en portant le produit à 600 °C et en absorbant l'eau formée par de l'anhydride : deux essais ont donné respectivement : 23,4 et 23,74 %.

Remarque : Il est vraisemblable que les valeurs légèrement différentes trouvées initialement au Bureau des Recherches Géologiques et Minières (tableau I), tiennent à la microméthode qui était utilisée pour doser l'arsenic (précipitation d'un arséniate double d'argent et de thallium), laquelle a donné maintes fois des résultats comparables, pour les arsénates de calcium, à ceux fournis par la méthode de Fleury utilisée systématiquement dans nos études d'arsénates. Les résultats se sont révélés en désaccord dans le cas des arsénates doubles de calcium et de magnésium; l'application de la méthode de Fleury qui donne toute garantie, appliquée alors dans les deux laboratoires sur des échantillons de picropharmacolite synthétique ou naturelle a conduit à des résultats identiques.

3. *Essais par double décomposition.*

Lors de l'étude des arsénates de calcium, l'un de nous a montré (3) que les essais de préparation par double décomposition, très fréquemment préconisés jusqu'alors, conduisaient, en fait, à plusieurs sels selon la concentration des solutions utilisées, la précipitation s'opérant alors à des pH très différents. Ainsi, à la température ordinaire, il peut se former les orthoarsénates bicalcique bi et monohy-

dratés, du biarséniate pentacalcique décahydraté ou de l'orthoarséniate tricalcique décahydraté, ce qui explique d'ailleurs les contradictions apparentes relevées entre des mémoires antérieurs qui ne précisent pas les concentrations adoptées.

Nous avons opéré l'essai suivant : à 250 cm³ d'une solution d'orthoarséniate disodique 0,4 M, nous avons ajouté, en agitant, le mélange résultant de l'addition de 30 cm³ d'une solution de chlorure de calcium 3 M et de 7,5 cm³ d'une solution de chlorure de magnésium 3 M, amené à 100 cm³ par addition d'eau.

Au sein d'une solution de pH 7 sont apparus de beaux cristaux réfringents, actifs sur la lumière polarisée, qui correspondent à de l'orthoarséniate bicalcique trihydraté déjà mis en évidence (3) par synthèse directe, mais jamais jusqu'alors par double décomposition.

Un essai identique, arrêté à ce stade, dont les cristaux ont été analysés, nous a démontré qu'il s'agissait bien du sel qui, lors de l'étude précédente (3), était apparu instable, notamment en suspension dans les solutions au sein desquelles il prenait naissance, car selon que le pH de celles-ci était inférieur ou supérieur à 6,4, il se transformait en mono ou en bihydrate.

L'ensemble de ces cristaux et de leurs eaux-mères ayant été maintenu à l'agitation, on a pu noter, après deux semaines, qu'une transformation avait eu lieu. En présence d'une solution de pH 6,5, le précipité alors constitué de tables rectangulaires a pu être identifié, par une analyse opérée sur une faible partie des cristaux :

As ₂ O ₅ %	CaO %	MgO %	H ₂ O %
52,2	23,8	2,3	21,69

comme de l'orthoarséniate bicalcique bihydraté souillé d'orthoarséniate bimagnésien; son spectre X ne révèle que la présence de pharmacolite.

Le reste de l'essai, demeuré à l'agitation, a été l'objet d'une nouvelle transformation cristalline, caractérisée par l'apparition de fines et longues aiguilles transparentes. Après trois mois, le pH s'était stabilisé à une valeur voisine de 5,8 et la préparation semblait homogène au microscope. Son radiogramme X s'est montré identique à celui de la picropharmacolite (la présence de quelques raies inhabituelles s'expliquant par le fait que le produit est souillé d'ions étrangers).

L'analyse du produit séché à l'air indiquait une teneur en eau de 23,4 % et le produit calciné avait la composition suivante :

As ₂ O ₅ %	CaO %	MgO %
62,7	30	5,97

ce qui confirmerait bien la formation de picropharmacolite.

4. *Essais par évaporation.*

Nous avons tenté de préparer de la picropharmacolite par évaporation, à la température ordinaire, des solutions en équilibre avec ce sel lors des essais de synthèse, cette méthode nous ayant permis d'obtenir de très beaux cristaux de guérinite.

On pouvait espérer, étant donné l'aspect à caractère d'efflorescence de la picropharmacolite dans la nature, la formation de cristaux de plus grande dimension.

Nous n'avons recueilli en fait que des cristaux de pharmacolite, tout le magnésium présent restant apparemment en solution.

IV. — *Conclusions.*

La picropharmacolite que nous avons reproduite par synthèse directe, par hydrolyse de mélanges d'orthoarsé-

niates bicalcique et bimagnésien et même par double décomposition, répond, en fait, à la formule $4 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Elle peut être considérée comme dérivant de la guérinite $5 \text{CaO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, dans laquelle une molécule de magnésie se serait substituée à une molécule de chaux, tandis que l'hydratation passe de 10 à 12 molécules d'eau.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) R. BRASSE, Contribution à l'étude des arsénates de calcium, DES, Orsay, 1964.
- (2) P. FIMBY, Sur le dosage de l'acide arsénique par la méthode iodométrique, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1926 (7), XXI, 385-391.
- (3) H. GUÉRIN, Sur les arsénates alcalino-terreux, *Ann. Chim.*, 1951 (11), **16**, 101-152.
- (4) H. GUÉRIN et P. MATTRAT, Sur les arsénates de magnésium, étude du système $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{MgO} - \text{H}_2\text{O}$ à 60 et à 20 °C, *Bull. Soc. chim.*, 1960, 604-609.
- (5) P. MATTRAT, Contribution à l'étude des arsénates de magnésium, *Thèse d'Université*, Nancy, 1959.
- (6) W. A. MOKIEWSKY, *Zap. vsesojuzn. Mineral. obschest.*, SSSR, 1953, **82**, 317.
- (7) B. I. NEFEDOV, Guérinite: un nouveau minéral, *Zap. vsesojuzn. Mineral. obschest.*, SSSR, 1953, **82**, n° 4, 311.
- (8) R. PIERROT, Nouvelles données sur la picropharmacolite, *Bull. Soc. Franç. Miner. Crist.*, 1961, **84**, 391-396.
- (9) R. PIERROT, Contribution à la minéralogie des arsénates calciques et calcomagnésiens naturels, *Bull. Soc. Franç. Miner. Crist.*, 1961, **82**, 169-211.
- (10) STROMAYER, *Ann. Phys. Dtsch.*, 1819, **61**, 177.

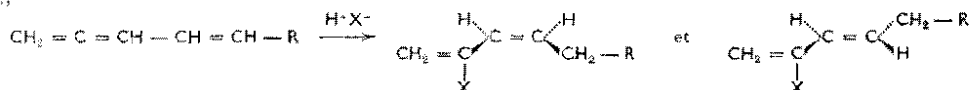
N° 489. — Addition de HCl et HBr sur le vinylallène et le propényllallène,

par Jacques GRIMALDI, Alain COZZONE et Marcel BERTRAND.

(Département de Chimie Organique, Faculté des Sciences, 3, place Victor-Hugo, Marseille, 3^e.)

(Manuscrit reçu le 17.1.67.)

L'action de l'acide chlorhydrique et de l'acide bromhydrique en solution aqueuse concentrée (environ 12 N) sur le vinylallène et le propényllallène se traduit principalement par une première addition en 2-5 sur la partie conjuguée de l'enchaînement vinylallénique, conduisant respectivement aux halogéno-2 pentadiènes-1,3 et halogéno-2 hexadiènes-1,3 *cis* et *trans* (toujours avec prédominance de l'isomère *trans*).

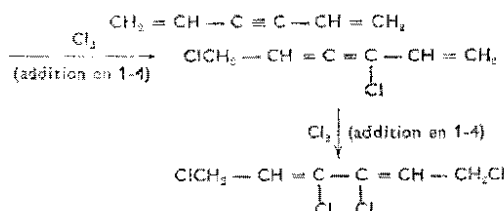


avec $\text{R} = \text{H}$ ou CH_3 et $\text{X} = \text{Cl}$ ou Br ,

puis par une seconde addition en 1-4 sur les dérivés monohalogénés pour donner les dihalogéno-2,4 pentènes-2 ou les dihalogéno-2,4 hexènes-2.

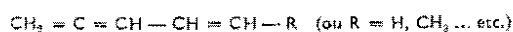


Alors que les réactions d'additions des halogènes et des hydracides sur les systèmes diéniques conjugués (1), alléniques (2, 3) et sur les énynes conjugués (4, 5, 6) sont bien connues, la littérature ne mentionne aucun résultat concernant l'addition de ces réactifs sur le vinylallène ou ses homologues. On doit noter cependant que COFFMANN (7), en étudiant l'addition du chlore et de l'acide chlorhydrique sur le divinylacétylène, a mis en évidence la formation d'un dérivé du type vinylallène résultant d'une addition en 1-4 et se transformant ultérieurement en diène conjugué par une seconde addition en 1-4 suivant le schéma :



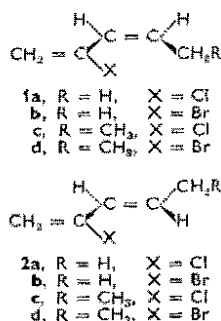
La présente étude, relative à l'addition de l'acide chlorhydrique et de l'acide bromhydrique sur le vinylallène et le propényllallène montre que les produits isolés ont, pour la plupart, une structure pouvant s'interpréter sur la base d'additions successives du type 1,4.

A priori l'addition d'un hydracide XH ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) sur un triène 1, 2, 4



devrait conduire à divers types de produits. En envisageant les différentes possibilités on pourrait éventuellement observer :

— Soit l'addition de XH en 2,5 sur le système conjugué. On obtiendrait alors suivant l'orientation de l'addition les halogénures *cis* 1 et *trans* 2



ou les halogénures allyliques *cis* 3 et *trans* 4.

