BnF Gallica

Recherches sur le lithium et ses composés ; Propositions de physique données par la Faculté : thèses présentées à la [...]

Source gallica.bnf.fr / Université Paris Sud

BnF Gallica

Troost, Louis (1825-1911). Auteur du texte. Recherches sur le lithium et ses composés ; Propositions de physique données par la Faculté : thèses présentées à la Faculté des sciences de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences soutenues le 17 juin 1857 devant la Commission d'examen / par M. L. Troost,.... 1857.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :
- La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.
- La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

CLIQUER ICI POUR ACCÉDER AUX TARIFS ET À LA LICENCE

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

- des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.
- des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter
utilisation.commerciale@bnf.fr.

TROOST, LOUIS

Recherches sur le lithium et ses composés

Mallet - Bachelier
Paris 1857

Source gallica.bnf.fr / Université Paris Sud

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE
25, rue Dominique
PARIS
(7e)
N° D'ORDRE
185

A Monsieur Regnault
hommage respectueux
L. Troost

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES,

PAR M. L. TROOST,
Ancien Élève de l'École Normale, Agrégé des Sciences Physiques.

I. THÈSE DE CHIMIE. — Recherches sur le lithium et ses composés.

II. — Propositions de Physique données par la Faculté.

Soutenues le 17 Juin 1857 devant la Commission d'examen.

MM. DUMAS, *Président.*

DESPRETZ,
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, } *Examinateurs.*

PARIS,
MALLET-BACHELIER, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,
Quai des Augustins, 55.
1857.

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

DOYEN	MILNE EDWARDS, Professeur.	Zoologie, Anatomie, Physiologie.
PROFESSEURS HONORAIRES.	Le baron THENARD.	
	BIOT.	
	PONCELET.	
PROFESSEURS	DUMAS	Chimie.
	DESPRETZ	Physique.
	DELAFOSSE	Minéralogie.
	BALARD	Chimie.
	LEFÉBURE DE FOURCY	Calcul différentiel et intégral.
	CHASLES	Géométrie supérieure.
	LE VERRIER	Astronomie physique.
	DUHAMEL	Algèbre supérieure.
	N.	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	GEOFFROY-SAINT-HILAIRE.	Anatomie, Physiologie comparée, Zoologie.
	LAMÉ	Calcul des probabilités, Physique mathématique.
	DELAUNAY	Mécanique physique.
	PAYER	Botanique.
	C. BERNARD	Physiologie générale.
	P. DESAINS	Physique.
	N	Géologie.
	N.	Mécanique.
AGRÉGÉS	BERTRAND	Sciences mathématiques.
	J. VIEILLE	Sciences mathématiques.
	MASSON	Sciences physiques.
	PELIGOT	Sciences physiques.
	DUCHARTRE	Sciences naturelles.
SECRÉTAIRE	E. PREZ-REYNIER.	

THÈSE
DE CHIMIE.

RECHERCHES

SUR LE

LITHIUM ET LES SELS DE LITHINE,

PAR M. L. TROOST,
Ancien Élève de l'École Normale, Agrégé des Sciences Physiques.

Les métaux rares se présentent constamment comme des substances intermédiaires placées entre les types principaux adoptés par M. Thenard dans sa classification pratique.

Parmi ces substances, la lithine, découverte par Arfvedson, et son métal isolé par Davy, mais réellement connu seulement depuis les beaux travaux de MM. Bunsen et Matthiessen, constituent aujourd'hui, grâce aux résultats obtenus par Berzelius, R. Hermann, Rammelsberg, Hugo Müller, Mayer, etc., un des sujets les plus intéressants de la chimie minérale.

Les recherches si curieuses d'un illustre savant allemand, M. Liebig, nous ont d'ailleurs montré qu'à son importance théorique la lithine joindra peut-être une certaine valeur pratique dès qu'on en aura obtenu des quantités assez considérables pour tenter des applications industrielles.

Les travaux entrepris jusqu'à ce jour n'ont pu être faits qu'avec des poids assez faibles de lithine, à raison de la peine que donne son extraction. Cependant l'étude complète des propriétés des sels de lithine, leur détermination cristallographique, présentent des difficultés spéciales qu'on ne peut lever qu'en opérant sur de grandes masses.

J'ai été assez heureux pour pouvoir me procurer, pendant l'Exposition universelle de 1855, une abondante provision du minerai de lithine le plus commun, le lépidolite. Ces matériaux m'ont permis d'entreprendre un travail d'ensemble, dont je présente ici les premiers résultats. Ces recherches ont été faites à l'École Normale dans le laboratoire de M. H. Sainte-Claire Deville, mon maître, dont les bienveillants conseils m'ont toujours soutenu.

La lithine a été découverte, en 1817, par Arfvedson (1): c'est dans le pétalite d'Utö qu'il a d'abord constaté l'existence de ce nouvel alcali, auquel Berzelius donna immédiatement le nom de *lithion* pour rappeler qu'il a été trouvé dans le règne minéral, tandis que les deux autres l'ont été dans le règne végétal.

On a, depuis, trouvé cette même base dans plusieurs autres espèces minérales, telles que le triphane ou spodumen qui se rencontre à Utö et en Amérique, le lépidolite ou mica rose de Bohême, la triphylline de Bavière, l'ambligonite, la minette des Vosges (2), etc., enfin dans certaines eaux minérales, telles que celles de Carlsbad.

La plupart de ces minéraux ne se trouvent qu'en quantité peu considérable dans les localités que je viens de citer. Un seul paraît très-abondant, c'est le lépidolite, qui forme des montagnes entières en Bohême, où on l'emploie pour les constructions, pour les piédestaux, les obélisques, etc.

L'extraction de la lithine ne s'obtient, dans tous les cas,

---

(1) *Afhandlingari Kemi, Fisik och Mineralogie*, tome VII. Stockholm, 1818.
(2) M. Delesse.

que par un traitement long et pénible qui n'en donne d'ailleurs que de petites proportions, 4 à 5 pour 100 au plus. Cependant l'intérêt excité par une base voisine, par ses propriétés, de la potasse et de la soude a déterminé un grand nombre de chimistes à s'occuper de la préparation de la lithine et de ses principaux composés.

Ses réactions principales ont d'abord été vérifiées dans tous les pays : on a analysé les minéraux qui la renferment, on a donné des procédés pour l'extraire, pour l'isoler des autres alcalis ; plusieurs sels ont été successivements décrits, et enfin le métal a, dans ces derniers temps, été préparé par MM. Bunsen et Matthiessen, qui en ont décrit les propriétés les plus saillantes.

Dès l'origine, Berzelius avait placé la lithine immédiatement après la potasse et la soude; mais on est allé plus loin : on a voulu établir l'isomorphisme de la lithine avec la soude ou la potasse; plusieurs chimistes ont cru la lithine susceptible de remplacer la soude en proportion quelconque dans un même composé.

Cet isomorphisme n'a cependant jamais été suffisamment établi. Rammelsberg (1) avait cru pouvoir le conclure de l'analyse du phosphate double de lithine et de soude, indiqué d'abord par Berzelius; mais les recherches récentes de Mayer (2) ont démontré que ce produit était un mélange de plusieurs corps que des lavages suffisants auraient séparés.

L'analogie de la lithine avec la potasse et la soude n'a pas été bien rigoureusement démontrée. L'existence du sulfate double de lithine et d'alumine, analogue aux aluns de potasse et de soude, eût été un puissant argument; aussi tous les chimistes l'ont-ils cherché, quelques-uns même ont cru l'obtenir (3) : mais, vérification faite, il s'est trouvé que les

(1) *Annalen der Chemie und Physic*, B. 66, s. 87.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, B. 98, s 193.
(3) *Archiv. der Pharmacie*, B 44, s. 407.

petits cristaux octaédriques étaient de l'alun à base de potasse ou d'ammoniaque provenant de dissolutions impures.

En opérant sur des liqueurs chimiquement pures, on n'a pas trace de composé analogue aux aluns.

Il n'existe pas non plus de bisulfate de lithine analogue au bisulfate de potasse ou de soude. Enfin, les propriétés connues des principaux sels de lithine semblent souvent les éloigner des sels alcalins correspondants.

Les résultats obtenus par M. Regnault dans la recherche des chaleurs spécifiques des métaux alcalins nous montrent également le lithium comme s'éloignant sensiblement du potassium et du sodium.

C'est cette incertitude sur les analogies de la lithine avec les alcalis, malgré le grand nombre de travaux partiels publiés sur cette matière, qui m'a décidé à entreprendre de nouvelles recherches pour essayer de déterminer la place que doit occuper le lithium dans la série des métaux.

Je me suis, dans ce premier travail, attaché surtout à l'étude des sels les plus communs, tels que le chlorure, le carbonate, le sulfate et le nitrate, espérant trouver dans ces composés les caractères nécessaires pour rapprocher la lithine des alcalis ou pour l'en éloigner avec quelque apparence de raison. L'examen approfondi des propriétés de ces sels m'a permis de reconnaître plusieurs faits importants qui avaient jusqu'ici échappé à l'observation. Du reste, les conditions dans lesquelles il faut se placer pour être sûr d'obtenir un sel déterminé de lithine sont jusqu'ici si mal connues, que beaucoup de composés préparés une fois n'ont pu être reproduits par d'autres chimistes. J'aurai soin de décrire aussi exactement que possible les circonstances dans lesquelles se sont produits les corps que j'ai obtenus. Je me réserve de donner prochainement de nouveaux détails sur un certain nombre de sels dont je ne parlerai ici que très-succinctement, soit parce qu'ils m'ont paru moins intéres-

sants, soit parce que je n'ai pas encore eu le temps de les étudier complétement.

Lithium.

C'est un métal solide à la température ordinaire; il a l'éclat de l'argent et le conserve dans l'air parfaitement sec; dans l'air humide, il se ternit peu à peu. Il est beaucoup moins mou que le potassium et le sodium. C'est le plus léger de tous les corps connus. Sa densité, déterminée par MM. Bunsen et Matthiessen, est 0,59; il flotte sur l'huile de naphte; son équivalent est 6,5, son volume atomique 11. Il fond à 180 degrés. A cette température, comme à la température ordinaire, il n'est pas attaqué par l'oxygène sec; j'ai pu le fondre et le couler à l'air ordinaire dans des vases en fer sans qu'il se ternisse. M. Bunsen en a fait des fils; je l'ai moi-même laminé à l'air sans précaution jusqu'à le réduire à l'épaisseur d'une feuille de papier. A une température élevée, le lithium s'enflamme, et alors il brûle tranquillement avec une flamme blanche.

Cette coloration blanche me paraît due à de la vapeur de lithium, car j'ai pu constater la volatilité de ce métal en le chauffant dans une nacelle en fer placée dans un tube de fer traversé par un courant d'hydrogène et porté au rouge vif. L'hydrogène enflammé à la sortie du tube brûlait avec cette même flamme blanche.

Le soufre attaque le lithium au-dessous de sa température de fusion et forme avec lui un sulfure jaune soluble dans l'eau. Le phosphore donne avec ce métal un composé brun qui, au contact de l'eau, se décompose en dégageant de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable; le chlore, le brome et l'iode attaquent le lithium à la température ordinaire.

Le lithium recouvre le fer bien décapé d'une couche analogue à celle de l'étain. Il attaque fortement l'argent, l'or, le platine, et perce la lame sur laquelle on le fond.

Le lithium décompose l'eau à la température ordinaire, mais il ne fond pas comme le sodium.

Pour déterminer son inflammation, il faut le projeter sur l'acide sulfurique concentré.

MM. Bunsen et Matthiessen ont constaté qu'il attaque le verre et la porcelaine à une température inférieure à celle de sa fusion.

Alliages. — Le lithium forme avec le potassium et le sodium des alliages dont quelques-uns sont plus légers que l'huile de naphte. On peut les obtenir soit en mettant en contact les deux métaux, soit en faisant réagir le potassium ou le sodium sur le chlorure de lithium à l'aide d'une douce chaleur. Il n'est pas nécessaire d'employer, pour cette opération, du chlorure de lithium pur; un mélange de chlorures alcalins peut parfaitement servir. Le produit de la réaction du sodium, par exemple, est un alliage encore riche en sodium et qui va au fond de l'huile de naphte. Pour l'enrichir en lithium, il suffit de le plonger dans un verre contenant de l'eau à sa partie inférieure, et, au-dessus, de l'huile de naphte. Le sodium décompose l'eau avant le lithium, et on obtient bientôt un globule qui vient flotter à la surface de l'huile. Cette dernière réaction pourra peut-être être utilisée pour préparer le lithium. Elle montre, de plus, que le métal s'éloigne des métaux alcalins pour se rapprocher du magnésium qu'on prépare par ce procédé.

Équivalent du lithium. — L'équivalent du lithium a d'abord été déterminé par Arfvedson qui trouva 10,224 (127,8). Ce nombre était déduit de l'analyse de sels impurs contenant encore un peu de potasse ou de soude. Il en est de même des équivalents 10,376 (129,7), trouvé par Vauquelin, et 10,168 (127,1), obtenu par Kralowanszki. Les recherches ultérieures ont démontré que ce nombre est beaucoup trop fort. Gmelin, en opérant sur des sels plus purs, a trouvé 7,648 (95,6).

R. Hermann conclut de ses expériences que l'équivalent de Gmelin était encore beaucoup trop élevé; il donna le chiffre 6,08 (76).

Des divergences aussi considérables entre les résultats obtenus par les différents chimistes déterminèrent Berzelius à reprendre cette question.

A la suite d'une première série d'expériences, il fixa l'équivalent du lithium à 6,456 (80,37), puis, bientôt après, un plus grand nombre d'observations le conduisirent à porter cet équivalent à 6,505 (81,32).

Les expériences des chimistes actuels tendraient à élever encore un peu ce nombre. R. Hagen a donné 6,524 (81,556).

MM. Bunsen et Matthiessen, à la suite de leurs expériences sur le lithium, ont proposé le chiffre 6,536 (81,75). Enfin M. Mallet (1) voudrait porter ce nombre à 6,95 (86,90).

De semblables résultats ont fait douter de l'exactitude du nombre 6,5, admis depuis les recherches de l'illustre maître suédois. Mais si l'on ne peut plus avoir une entière confiance dans ce chiffre, on ne peut pas davantage admettre sans contrôle les déterminations plus récentes. Les différences entre les résultats obtenus par d'habiles chimistes n'ont fait que démontrer la difficulté de déterminer l'équivalent du lithium et la nécessité de nouvelles recherches dans lesquelles on devra discuter le degré de certitude de la méthode employée. Les divergences sont en effet presque toujours dues à l'emploi de procédés qui ne peuvent pas donner une exactitude complète. J'en citerai seulement deux exemples :

Si les nombres beaucoup trop forts que j'ai d'abord cités trouvent une explication facile dans l'emploi de sels impurs, il n'en est pas de même au premier abord du nombre trop faible 6,08 (76), donné par R. Hermann. Pour s'en

(1) Sill., *Am. J.* [2], tome XXII, page 319.

rendre compte, il faut remarquer que cet observateur fit cette détermination en dissolvant dans l'acide sulfurique un poids connu de carbonate de lithium *fondu* et en pesant le poids de sulfate obtenu. Or je démontrerai plus loin que le carbonate de lithine subit un commencement de décomposition bien au-dessous de sa température de fusion et que, par conséquent, le poids de sulfate qu'obtient Hermann correspond en réalité à une quantité de carbonate bien supérieure à celle qu'il croyait employer; le chiffre 6,08 est donc inférieur à l'équivalent réel.

Quant au chiffre 6,95 (86,90), donné par M. Mallet, il a été obtenu par une méthode dont l'exactitude est très-contestable. M. Mallet prend un poids connu de chlorure de lithium fondu, il le dissout et en précipite le chlore par une dissolution de nitrate d'argent. Du poids du chlorure d'argent obtenu, il déduit le poids du chlore, et, par différence, le poids du lithium.

Or le chlorure de lithium en dissolution subit pendant qu'on l'évapore une décomposition partielle qui donne naissance à de la lithine et à de l'acide chlorhydrique. De plus, le chlorure de lithium maintenu en fusion au contact de l'air perd du chlore et devient alcalin. Ces deux faits, que j'ai toujours constatés, n'ont pas échappé à M. Mallet. Pour éviter le premier inconvénient, il ajoute au chlorure dissous une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque; ce procédé réussit, en effet, comme par le chlorure de magnésium, et la décomposition est beaucoup moins rapide. Pour éviter la deuxième cause d'erreur, M. Mallet fond le chlorure dans un creuset de platine fermé. Évidemment, ces deux précautions sont excellentes pour retarder la décomposition du chlorure de lithium; mais cette décomposition est-elle complétement annulée, comme le pense le chimiste américain? C'est ce que l'on ne peut admettre sans vérification. Or cette vérification suppose connu l'équivalent exact du lithium. Je ne crois donc pas que le procédé employé soit susceptible

de conduire avec certitude au but que l'auteur s'est proposé. Une très-faible erreur sur le chlore dont l'équivalent est très-grand entraînerait d'ailleurs une erreur relativement considérable sur l'équivalent très-faible du lithium.

L'identité des résultats obtenus par M. Mallet dans trois expériences faites dans les mêmes conditions ne prouve rien en faveur de la méthode qu'il emploie. Le chiffre 6,95 est une limite supérieure.

J'ai fait moi-même une série d'expériences dans le but de déterminer l'équivalent du lithium.

Je prends le carbonate de lithine préparé en précipitant le chlorure de lithium pur, à l'aide du carbonate d'ammoniaque; je lave le précipité blanc ainsi obtenu en le mettant plusieurs fois en suspension dans un grand excès d'eau distillée. La poudre bien lavée est ensuite dissoute dans l'eau chargée d'acide carbonique. C'est le carbonate cristallisé, provenant de l'évaporation de cette dissolution, que j'emploie, après l'avoir desséché à la température de 200 degrés environ sur un bain de sable.

Je détermine dans deux expériences distinctes la lithine et l'acide carbonique.

Pour avoir la lithine, je traite un poids connu de carbonate par l'acide sulfurique, et je pèse le sulfate fondu obtenu.

Pour déterminer l'acide carbonique, je calcine le carbonate avec un excès de silice pure; la perte de poids me donne le poids de l'acide carbonique.

Cette première série d'expériences m'a toujours donné un nombre très-voisin de 6,5. Je continuerai donc à admettre l'équivalent de Berzelius.

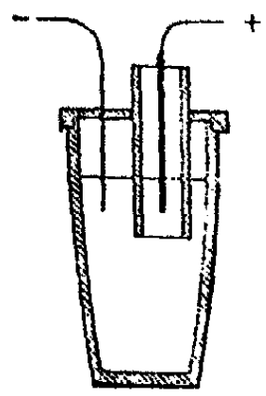
Je ne donne cependant pas encore ce nombre comme définitif; je reprendrai ces déterminations en les variant sur une plus grande échelle.

Préparation. — Davy a obtenu le lithium en décomposant la lithine par la pile; mais ce n'est que depuis l'année

dernière qu'on connaît ses propriétés, grâce à MM. Bunsen et Matthiessen, qui emploient le procédé suivant (1) :

« Du chlorure de lithium pur est fondu dans un petit » creuset de porcelaine placé sur la lampe de Berzelius et » est décomposé par le courant d'une pile de 4 à 6 éléments, » le pôle positif est formé d'une petite baguette de coke des » cornues, et le pôle négatif par un fil de fer de l'épaisseur » d'une aiguille à tricoter. »

Ce mode de préparation est celui que j'ai employé pour préparer de grandes quantités de lithium : j'ai seulement modifié un peu l'appareil pour éviter la perte du chlorure projeté en petites gouttelettes par les bulles de chlore qui se dégagent au pôle positif. J'emploie un creuset de fonte de 12 centimètres de haut sur 52 millimètres de diamètre à l'ouverture; ce creuset est hermétiquement fermé à sa



partie supérieure par un disque de fer ajusté au tour et qui est lui-même percé de deux ouvertures : l'une a 5 millimètres et laisse passer le pôle négatif, l'autre a 31 millimètres et est garnie d'un cylindre de tôle de 29 millimètres de diamètre intérieur qui descend jusqu'à la moitié de la hauteur du creuset. Ce cylindre de tôle est lui-même revêtu intérieurement d'un tube de porcelaine. C'est dans ce tube que plonge le pôle positif. D'après cette disposition, le chlorure projeté se dépose sur les parois du tube de porcelaine et retombe dans

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, B. 94, s. 10.

le creuset; le lithium s'accumule autour du pôle négatif, et l'expérience peut marcher seule pendant plusieurs heures; on peut, d'ailleurs, remplacer le chlorure au fur et à mesure qu'il se décompose et en projetant de nouveaux morceaux par le tube de porcelaine.

En même temps que j'employais ce procédé, j'essayais de préparer le lithium par des réactions chimiques. J'ai pris un mélange analogue à celui dont se sert actuellement, avec tant de succès, M. H. Sainte-Claire Deville pour la préparation du sodium; le mélange de carbonate de lithine, de carbonate de chaux et de charbon préalablement calciné a été introduit dans un tube en fer de 25 centimètres de longueur et 4 centimètres de diamètre intérieur; les parois avaient 1 centimètre d'épaisseur; les deux extrémités taraudées de ce cylindre étaient recouvertes par deux calottes de fer vissées à frottement dur: l'une d'elles était percée d'une ouverture où l'on avait fixé un tube en fer qui servait à l'introduction des matières et devait, dans l'expérience, livrer passage aux produits.

Cette bouteille, lutée avec un mélange très-réfractaire de terre à creuset et de sable ajouté en aussi grande quantité que possible, a été chauffée pendant plusieurs heures au rouge blanc sans donner traces du lithium en vapeur. L'expérience a été recommencée trois fois sans plus de succès; la troisième fois la bouteille a été percée de l'intérieur vers l'extérieur par le mélange.

Bien qu'un résultat aussi constamment négatif dût laisser peu d'espoir, je repris l'expérience en mettant le mélange dans un cylindre en charbon des cornues à gaz de même dimension que mon tube de fer et creusé sur le tour; l'ouverture était fermée par un bouchon également en charbon et ajusté au tour; enfin, un tube de fer qui traversait ce bouchon devait servir au dégagement des produits. Cet appareil, recouvert du même lut réfractaire, a été maintenu pendant six heures au blanc éblouissant dans un bon fourneau à vent.

sans qu'il se dégageât de lithium; l'appareil, retiré du feu, était en parfait état de conservation : le mélange intérieur lessivé a donné de la lithine caustique.

Le lithium ne peut donc pas être obtenu par ce procédé, et c'est encore un caractère qui l'éloigne du potassium et du sodium, qui tous deux s'obtiennent si facilement dans les bouteilles à mercure.

J'ai également essayé d'appliquer le procédé de MM. Gay-Lussac et Thenard pour l'extraction du potassium par le fer. Deux fois j'ai tenté l'expérience, mais sans succès; cependant je ne puis affirmer qu'elle ne doive pas réussir : je me propose de la recommencer.

Cet insuccès dans la préparation du lithium par les procédés employés pour le potassium et le sodium m'a conduit à essayer l'action du sodium sur le chlorure de lithium : c'est par ce moyen que j'ai obtenu l'alliage de sodium et de lithium dont j'ai déjà parlé. Je compte reprendre prochainement et étudier dans tous leurs détails les particularités de cette réaction.

Oxyde de lithium.

Le lithium forme avec l'oxygène un oxyde, la lithine, qui, en raison de son faible équivalent, possède une plus grande capacité de saturation que toutes les autres bases métalliques.

Pour l'obtenir anhydre, j'ai chauffé le lithium dans un courant d'oxygène sec; le métal reste brillant jusque vers 200 degrés : mais si l'on continue à chauffer, on voit la combinaison s'effectuer subitement avec incandescence et flamme; puis, après le refroidissement au milieu de l'oxygène, on trouve une masse spongieuse d'un blanc jaunâtre. Le produit ainsi obtenu n'est pas uniquement formé de protoxyde, car en en mettant une portion dans une dissolution de sulfate d'indigo mêlée à un grand excès d'acide chlorhydrique, on voit peu à peu la liqueur se décolorer au fur et à mesure que l'oxyde se dissout.

Il existe donc, outre le protoxyde, un oxyde plus oxygéné; mais ce dernier est très-peu stable, il se détruit par l'action de la chaleur.

Dans l'expérience que je viens de rapporter, la nacelle qui contient le lithium ne peut être ni en platine, ni en argent, ni en or; ces métaux sont très-rapidement percés par le métal. On ne peut pas non plus employer la chaux vive, qui se laisse pénétrer au moment de la réaction. Le seul corps que j'aie pu employer est le fer : encore ne faut-il opérer que sur de petites quantités de lithium à la fois, sans quoi la chaleur dégagée au moment de la combinaison déterminerait la combustion vive du fer.

J'ai préparé le protoxyde de lithium anhydre et exempt de peroxyde en décomposant le carbonate de lithine par le charbon à une température élevée; l'expérience se fait très-facilement dans un creuset de platine qui n'est nullement attaqué.

On peut encore l'obtenir en décomposant le nitrate de lithine dans un creuset d'argent maintenu très-longtemps au rouge; la décomposition est beaucoup plus rapide quand on ajoute du cuivre, comme l'a fait M. Hugo Müller.

L'oxyde de lithium anhydre et pur est blanc, à cassure cristalline. Il n'attaque pas le platine, dans lequel il peut être impunément porté à une température voisine de la fusion de ce dernier métal; le peroxyde de lithium attaque, au contraire, très-énergiquement le platine : de là l'auréole brune que présentent souvent les creusets de platine un peu au-dessus du chlorure de lithium ou du carbonate de lithine chauffés au contact de l'air; le chlore, le soufre, le phosphore agissent sur la lithine comme sur la potasse et la soude, mais le charbon ne décompose pas le protoxyde de lithium, tandis qu'il décompose la potasse et la soude : c'est là une différence essentielle entre le nouvel alcali et les deux anciens.

Dans un courant d'oxygène sec, le protoxyde de lithium, chauffé faiblement sur une nacelle d'argent, absorbe une petite quantité de gaz, et donne un peu de peroxyde ; mais l'action est toujours superficielle : si l'on chauffait fortement, le peroxyde ne pourrait prendre naissance. Si l'on remplace la nacelle d'argent par une nacelle de platine, on voit apparaître autour de l'oxyde l'auréole brune dont j'ai parlé plus haut.

L'oxyde de lithium mis en contact avec l'eau s'y dissout lentement avec un dégagement de chaleur très-peu sensible. La dissolution est fortement alcaline. Sa saveur est très-caustique. La lithine hydratée, chauffée fortement, fond au-dessous du rouge ; refroidie, elle présente une cassure cristalline : elle est onctueuse au toucher ; elle attire l'humidité de l'air, mais moins rapidement que la potasse et la soude. Mise dans l'eau, elle s'y dissout lentement. Elle est indécomposable par la chaleur. Elle attaque le platine.

477 millièmes de lithine hydratée et fondue ont donné 1094 millièmes de sulfate de lithine contenant 291 millièmes d'oxyde de lithium anhydre ; il y avait par conséquent 186 millièmes d'eau, soit 37 pour 100. La formule de la lithine hydratée est donc

$$LiOHO.$$

Extraction de la lithine.

Le minerai le plus avantageux est la triphylline, qui contient de 5 à 7 pour 100 de lithine.

Pour l'extraire, M. Hugo Müller (1) réduit la triphylline en fragments de la grosseur d'un pois, la dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, peroxyde le fer par l'acide azotique, ajoute du sesquichlorure de fer et évapore à siccité. La masse pulvérisée est reprise par l'eau bouillante qui dissout le chlorure de lithium et le chlorure de manga-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLV, page 350.

nèse. On précipite le manganèse par le sulfure de barium, on filtre et on sépare la baryte par l'acide sulfurique. Il suffit ensuite d'évaporer avec l'acide oxalique, pour avoir l'oxalate qui, calciné, donne le carbonate, ou bien encore on chasse l'acide chlorhydrique par l'acide azotique, on évapore et on calcine avec du cuivre; il reste de la lithine que l'on dissout dans l'eau.

Ce procédé est, comme on le voit, assez simple; mais malheureusement la triphylline n'est pas assez abondante pour que l'on puisse se la procurer à bon marché et en quantité bien considérable.

Il n'en est pas de même du lépidolite, qui forme des masses tellement considérables, que l'on pourra toujours se le procurer à très-bas prix. Un procédé qui permettrait d'en extraire la lithine simplement et économiquement serait évidemment d'un très-grand avantage.

Le premier procédé, dû à Berzelius, est le suivant :

« Pour extraire la lithine du pétalite, du spodumen, et » surtout du lépidolite, le moins rare des minéraux lithi- » fères, on les réduit en poudre fine dans un mortier de » pierre très-dure, puis on lave par suspension et décan- » tation pour n'enlever que les parties les plus fines, mê- » lant bien celles-ci avec le double de leur poids de chaux » caustique, et exposant le mélange à une forte chaleur » rouge. La masse calcinée est dissoute ensuite dans l'acide » chlorhydrique; après quoi, on y ajoute de l'acide sulfu- » rique pour saturer la chaux, et on l'évapore à siccité. Si » elle contenait un excès d'acide sulfurique, on l'en dé- » barrasse par la chaleur; la masse gypseuse étant sèche, » on la concasse et on la fait digérer dans de l'eau. Celle- » ci dissout du sulfate de lithine avec du sulfate d'alumine » et un peu de gypse. On met la liqueur en digestion avec » du carbonate de chaux pour précipiter l'alumine, et l'on » sépare la chaux qui reste dans la liqueur par l'oxalate » d'ammoniaque; le sulfate de lithine est ensuite traité par

» l'acétate de baryte : l'acétate de lithine ainsi obtenu est » calciné, et donne le carbonate qui, décomposé par la » chaux, à l'ébullition, donne la lithine. »

Un autre procédé indiqué par M. Regnault consiste à mêler le lépidolite réduit en poudre très-fine avec le double de son poids de chaux vive, et à calciner le mélange à un violent feu de forge. La matière pulvérisée est bouillie ensuite pendant quelque temps avec de l'eau à laquelle on ajoute de la chaux éteinte. La liqueur décantée contient de l'alumine, de la chaux, de la potasse, de la soude et de la lithine. On la sature par l'acide chlorhydrique, puis on l'évapore; il se dépose du chlorure de potassium. En versant dans les eaux mères un excès de carbonate d'ammoniaque, on précipite un peu d'alumine et de chaux qui se trouvaient dans la liqueur. On évapore à sec et l'on calcine le résidu pour chasser les sels ammoniacaux: il ne reste plus alors que des chlorures de potassium, de sodium et de lithium. Ce mélange réduit en poudre fine est traité par l'alcool concentré qui dissout seulement le chlorure de lithium.

Ces divers procédés sont d'une exécution longue et pénible: aussi n'ont-ils été appliqués qu'à de petites quantités de matière.

Désirant préparer plusieurs kilogrammes de carbonate de lithine, j'ai dû commencer par chercher un procédé d'extraction plus facile, plus rapide et moins dispendieux, sans m'attacher d'ailleurs à extraire tout l'alcali contenu dans le minerai que j'employais, puisque ce minerai est assez abondant pour coûter moins que le temps et les réactifs nécessaires à l'extraction des dernières portions de lithine.

J'ai été tout d'abord frappé de la nécessité d'employer la voie sèche pour retirer en grand la lithine de ses minéraux silicatés, car je regarde comme à peu près impraticable l'extraction par voie humide de 3 à 4 kilogrammes de lithine combinés dans 100 kilogrammes de lépidolite ou de pétalite, avec la silice et l'alumine qui, par l'action

des acides, donnent des précipités gélatineux qu'il est impossible de soumettre à des lavages convenables. Il est d'ailleurs indispensable d'ajouter peu de fondant ou de réactif à de pareilles masses; l'addition d'un poids de chaux double du poids du silicate donne un volume beaucoup trop considérable pour que le dernier procédé que j'ai mentionné puisse être appliqué en grand.

Le procédé que j'emploie est fondé sur l'observation suivante que j'ai faite dans le cours de mes recherches.

Si l'on fait un mélange de lépidolite avec du carbonate et du sulfate de baryte en proportions convenables, assez variables du reste, ce mélange chauffé dans un bon fourneau à vent fond et subit une espèce de liquation qui laisse à la partie inférieure du creuset un verre parfaitement fondu, mais visqueux, et au-dessus un liquide extrêmement fluide que l'on peut enlever pendant que le creuset est encore chaud, soit à l'aide d'une cuiller de fer, soit par décantation au moment où le verre devient pâteux. Ce liquide, en se refroidissant, donne une masse cristallisée blanche ou légèrement colorée en rose par du manganèse. Si, au lieu d'enlever ce liquide, on laisse refroidir le creuset et qu'ensuite on le brise, on trouve deux masses solides sans adhérence l'une avec l'autre : au-dessus la masse saline cristallisée et blanche, au-dessous le verre transparent. La masse saline est une combinaison de sulfate de baryte avec du sulfate de potasse et du sulfate de lithine. La grande proportion de sulfate de baryte qu'elle contient fait prédominer la forme cristalline de ce dernier sel, autant que j'ai pu en juger par la mesure d'un seul angle du prisme allongé que présente cette matière.

Cette matière, pulvérisée et traitée par l'eau bouillante, perd environ 25 pour 100 de son poids, et le résidu, 75 pour 100, est du sulfate de baryte. La dissolution contient du sulfate de potasse, du sulfate de soude et du sulfate de lithine, avec des traces de sulfate de manganèse. Cette dis-

solution, abandonnée à une évaporation spontanée, donne du sulfate de potasse, du sulfate double de lithine et de potasse; le sulfate de soude cristallise à part.

Cette observation me fit entrevoir un moyen rapide et économique d'extraction de la lithine. En variant convenablement les proportions de carbonate et de sulfate de baryte, je parvins à enlever au lépidolite 1,75 pour 100 de lithine, c'est-à-dire plus de la moitié de ce que je pouvais espérer d'en tirer en opérant en grand par la méthode analytique, à la fois si pénible et si dispendieuse. C'est ce procédé qui m'a servi à préparer plus de 4 kilogrammes de carbonate de lithine. Je ne crois cependant pas utile d'indiquer ici les proportions que j'employais; je donnerai dans un instant le procédé modifié auquel je me suis définitivement arrêté.

Après avoir traité par mon procédé environ 60 kilogrammes de lépidolite, je voulus essayer de l'appliquer au pétalite d'Utö dont javais à ma disposition à peu près autant. A la suite de plusieurs essais, je finis, en variant les proportions de sulfate et de carbonate de baryte, à obtenir la séparation d'une masse saline et d'une masse vitreuse comme avec le lépidolite, mais la température nécessaire était beaucoup plus élevée et il fallait la maintenir beaucoup plus longtemps. Enfin, la masse saline analysée était composée presque uniquement de sulfate de baryte, le sulfate de lithine s'y trouvait en trop petite quantité pour qu'on pût songer à employer ce procédé sans modification. J'attribuai cet insuccès à ce que le pétalite contient beaucoup moins d'alcalis (potasse, soude et lithine) que le lépidolite, ce dernier en contient, en effet, environ trois fois plus. L'expérience justifia mon hypothèse; car, en ajoutant au sulfate et carbonate de baryte une quantité de sulfate de potasse telle, que la dose totale d'alcali fût la même que dans les opérations sur le lépidolite, j'obtins d'aussi heureux résultats.

Le procédé d'extraction employé pour le lépidolite est donc également applicable aux autres silicates qui contiendraient de la lithine, pourvu qu'on le modifie ainsi que je viens de l'indiquer.

L'influence de la quantité d'alcali du silicate sur les résultats de l'opération me conduisit naturellement à rechercher si en augmentant encore la proportion d'alcali, même dans le lépidolite, je ne parviendrais pas à enlever une plus grande quantité de lithine ; l'extrême fusibilité du sulfate de lithine, fusibilité qu'il communique au sulfate de baryte, rendait cette hypothèse assez vraisemblable. C'est encore ce que l'expérience vint confirmer : en variant les quantités de sulfate et de carbonate de baryte, et de sulfate de potasse ajouté soit au lépidolite, soit au pétalite, je parvins à enlever 2,75 à 2,80 pour 100 de lithine du minerai employé. J'arrivais donc à extraire par une simple fusion à peu près autant de lithine que j'aurais pu espérer d'en tirer en opérant par une méthode pénible et dispendieuse ; j'ai appliqué en grand mon procédé, et il m'a donné d'excellents résultats. Je donnerai ici les proportions auxquelles je me suis arrêté, après bien des essais dont il est inutile de donner le détail.

J'emploie

Lépidolite pulvérisé..	1000	grammes.
Carbonate de baryte.	1000	
Sulfate de baryte...	500	
Sulfate de potasse...	300	
	2800	

le mélange fond facilement et la séparation se fait d'une manière très-nette. La masse des sulfates obtenus pèse environ 850 à 900 grammes; ce poids est, comme on le voit, supérieur au poids des sulfates employés, ce qui tient à ce que le carbonate naturel que j'employais renferme une certaine quantité de sulfate. Cette masse saline contient environ 60 pour 100

de sulfate de baryte et 40 pour 100 de sulfates alcalins. On a donc, par ce procédé, remplacé un minerai d'un traitement très-pénible et très-dispendieux par une matière d'un poids et d'un volume moindres, d'où l'on extrait les alcalis par un simple lavage.

Cette méthode permettra d'obtenir à très-bas prix un alcali qui, grâce à son faible équivalent et à ses propriétés spéciales, pourra peut-être recevoir un jour quelques applications. Le carbonate de lithine est, du reste, déjà utilisé industriellement en Allemagne pour la préparation des eaux minérales artificielles.

Dans le procédé que je viens de décrire, j'ai employé le carbonate et le sulfate de baryte afin de séparer par un simple lavage les sulfates alcalins d'une matière complétement insoluble. Mais, comme le sulfate de chaux calciné est également insoluble, on peut se servir de la chaux et du sulfate de chaux avec le même succès : c'est ce que j'ai vérifié. Je prends dans ce cas, avec 1 kilogramme de lépidolite, 300 grammes de chaux vive, 300 grammes de sulfate de chaux et 300 grammes de sulfate de potasse.

Après avoir ainsi essayé l'action des sulfates, il était naturel de rechercher si les chlorures ne produiraient pas un effet analogue.

Le carbonate de baryte et le chlorure de barium mêlés au lépidolite avec ou sans addition d'un chlorure alcalin donnent, comme les sulfates, un verre et une masse plus fusible et plus légère, contenant une quantité notable de lithine, mais en proportion moindre qu'avec les sulfates. J'ai cru devoir attribuer l'infériorité de ce mélange à ce que la différence de fusibilité des trois chlorures alcalins n'est pas comparable à celle qui existe entre la fusibilité du sulfate de lithine et des sulfates de potasse et de soude.

La volatilité du chlorure de lithium est d'ailleurs un inconvénient qui doit encore faire préférer l'emploi des sulfates.

La chaux et le chlorure de calcium donnent des résultats analogues.

La lithine une fois à l'état de sulfate par le procédé que je viens d'indiquer, il est facile de produire un quelconque de ses sels. Si l'on veut avoir le chlorure, on traite les sulfates par le chlorure de barium. Les chlorures alcalins obtenus et privés par cristallisation de la plus grande partie du chlorure de potassium et du chlorure de sodium sont ensuite épuisés par l'alcool absolu, ou mieux par le mélange d'alcool absolu et d'éther indiqué par M. Rammelsberg (1). On a ainsi du chlorure de lithium pur.

Si l'on voulait avoir l'azotate de lithine, on traiterait les sulfates par l'azotate de baryte, puis, en évaporant, on séparerait par cristallisation l'azotate de potasse.

La lithine caustique peut être extraite facilement du sulfate de lithine, par la baryte préparée par la décomposition du carbonate de baryte à l'aide du charbon.

Caractères des sels de lithine.

Les sels de lithine, tout en présentant souvent de grandes ressemblances avec les sels de potasse ou de soude, s'en distinguent par des caractères assez nets.

Sous l'action de la chaleur ils sont généralement plus facilement décomposables; quelques-uns même n'exigent qu'une température peu élevée, comme le chlorure, le carbonate.

La saveur des sels de lithine est souvent salée, plus souvent encore brûlante, grâce à leur grande affinité pour l'eau.

La plupart de ces sels sont tellement déliquescents, qu'on ne peut les faire cristalliser qu'en les plaçant sous une cloche de verre en présence de l'acide sulfurique concentré, et la cristallisation met quelquefois plusieurs mois à s'effec-

(1) *Annalen der Chemie und Physic*, B. 66, s. 79.

tuer. C'est le procédé que j'ai employé pour presque tous les sels que je décrirai.

Cette grande affinité des sels de lithine pour l'eau peut faire prévoir qu'un grand nombre de réactifs qui donnent des précipités avec les sels de potasse n'en donneront pas avec les sels de lithine, même en dissolution concentrée. Ainsi, les acides chlorique, perchlorique et tartrique ne donneront pas plus de précipité dans les sels de lithine que les acides sulfurique et oxalique. Le sulfate d'alumine, le bichlorure de platine n'ont pas plus d'action que la potasse, la soude et l'ammoniaque.

A côté de ces caractères qui, éloignant la lithine de la potasse, semblent la rapprocher de la soude, nous en trouvons qui la séparent très-nettement de ces deux alcalis.

Les carbonates de potasse ou de soude donnent un précipité abondant de carbonate de lithine dans les dissolutions concentrées : la présence des sels ammoniacaux nuirait à cette réaction. Nous ne devrons pas d'après cela être étonnés de voir le carbonate d'ammoniaque ne précipiter que très-incomplétement les dissolutions concentrées des sels de lithine et ne donner aucun précipité dans les dissolutions très-étendues ou très-riches en sels ammoniacaux.

Le phosphate de soude donne dans les dissolutions neutres, ou mieux rendues alcalines par la potasse ou la soude, un précipité soluble dans les acides et dans les sels ammoniacaux.

Chauffés au chalumeau, les composés lithiques colorent la flamme en rouge pourpre. Le chlorure de lithium et l'azotate de lithine colorent également en pourpre la flamme de l'alcool. Cette couleur rouge rappelle le rouge extrême du spectre et se distingue très-facilement du rouge de la strontiane, qui se rapproche de l'orangé.

Examinée à l'aide du prisme, la flamme de la lithine ne donne qu'une série de bandes rouges, tandis que la flamme de la strontiane donne des bandes rouges, des bandes oran-

gées et des bandes jaunes : c'est ce qu'avait déjà reconnu Talbot (1); la soude masque complétement la coloration de la flamme par la lithine, même quand on n'en emploie que $\frac{1}{500}$, comme l'a constaté Pleischl (2).

Il est facile de voir, d'après les réactions précédentes, comment on peut séparer les sels de lithine des sels alcalins ou alcalino-terreux.

La solubilité du chlorure de lithium dans un mélange à parties égales d'alcool absolu et d'éther permettra de séparer toujours la lithine de la potasse et de la soude.

La solubilité du sulfate et de l'oxalate de lithine permettra d'éloigner les sels de baryte ou de chaux.

Quant aux sels de magnésie, on les éloignera par l'action de la chaux ou des alcalis. Cette réaction est le seul moyen que je connaisse pour séparer la lithine de la magnésie.

Chlorure de lithium.

On obtient le chlorure de lithium au moyen des sulfates alcalins provenant du traitement du lépidolite.

On les traite par le chlorure de barium. La liqueur filtrée et privée par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque des traces de manganèse et d'alumine qu'elle contenait, est ensuite traitée par la chaux qui précipite la magnésie.

L'excès de chaux est lui-même éloigné par l'oxalate d'ammoniaque.

Les chlorures alcalins ainsi obtenus et calcinés pour chasser les sels ammoniacaux sont alors soumis à l'action d'un mélange d'alcool absolu et d'éther.

La dissolution alcoolique est distillée dans une cornue de verre et laisse le chlorure; pour être plus sûr de l'avoir pur,

(1) Dixcleus, *Journal*, B. 52, s. 466.
(2) *Baumgartners Zeitschrift*, B. 4, s. 1.

on peut le soumettre de nouveau à l'action du mélange d'alcool et d'éther.

Ce sel est plus déliquescent que le chlorure de calcium. Si on évapore à siccité une dissolution de chlorure de lithium, on peut constater vers la fin de l'opération une décomposition partielle, de l'acide chlorhydrique se dégage, et il se forme de la lithine : aussi le chlorure redissous présente une réaction alcaline. On évite cette décomposition, analogue à celle que présente le chlorure de magnésium, en opérant comme pour ce dernier sel, c'est-à-dire en ajoutant à la liqueur une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque. Le chlorure de lithium fond au rouge sombre ; maintenu en fusion au contact de l'air, il perd une partie de son chlore et, absorbant l'oxygène de l'air, devient alcalin.

Sa volatilité est plus grande que celle du chlorure de sodium, mais moindre que celle du chlorure de potassium, ainsi que l'a constaté M. H. Rose (1).

Pour obtenir le chlorure de lithium cristallisé, je l'ai fait évaporer sous une cloche dont l'air était constamment desséché grâce à la présence de l'acide sulfurique concentré. Ce procédé, qui n'avait donné que des croûtes cristallines indéterminables aux observateurs qui n'opéraient que sur de petites quantités de matières, m'a fourni de beaux cristaux et une observation qui explique la divergence des résultats obtenus par plusieurs chimistes.

J'ai remarqué que la forme et la constitution chimique des cristaux varient avec la température à laquelle a lieu la cristallisation.

Les cristaux obtenus à une température voisine de 15 degrés centigrades sont des octaèdres réguliers d'une grande netteté ; je n'ai jamais eu d'autre forme cristalline pendant l'été. Ces octaèdres sont d'ailleurs anhydres, leur formule

(1) *Annalen der Chemie und Physic*, B. 31, s. 133.

est donc

$$Li\,Cl.$$

La forme et la composition chimique de ces cristaux rapprochent ici la lithine de la soude.

Pendant l'hiver, la même dissolution maintenue à une température inférieure à 10 degrés ne m'a plus donné que des cristaux prismatiques qui paraissent rectangulaires. Ces prismes sont surmontés de quatre facettes placées sur les faces latérales, ce qui donne souvent au cristal l'aspect de tables hexagonales. Ces cristaux ne peuvent pas être mesurés, grâce à leur extrême instabilité.

En effet, ils s'altèrent dès qu'on y touche, soit avec les doigts, soit avec du papier à filtrer. De transparents ils deviennent opaques aux endroits touchés, et cette opacité se propage peu à peu et envahit toute la masse; si on les prend alors, ils tombent en bouillie laiteuse. Chauffés, ils fondent d'abord dans leur eau de cristallisation, puis, l'eau s'évaporant, le sel redevient solide et il faut élever davantage la température pour déterminer la fusion ignée. J'ai analysé ces cristaux très-rapidement et je les ai trouvés formés de 1 équivalent de chlorure pour 4 équivalents d'eau; leur formule est donc

$$LiCl + 4\,HO.$$

Cette formule est l'analogue de celle que M. Mitscherlich indique pour le chlorure de sodium cristallisé à — 10 degrés.

Le chlorure de lithium semble donc isomorphe avec le sel marin.

R. Hermann avait obtenu à Moscou et décrit avec beaucoup d'exactitude ces derniers cristaux. Il les obtenait en abandonnant à l'air du chlorure de lithium desséché; le sel attirait la vapeur d'eau, se liquéfiait et donnait au bout de quelque temps les cristaux dont je viens de parler. Dans la description d'Hermann, il n'est pas fait mention de la température, aussi cette expérience répétée depuis dans bien

des pays n'a jamais, je crois, donné le même résultat; elle est toujours citée sous la responsabilité de l'auteur. J'ai moi-même, pendant deux ans, recommencé plusieurs fois l'expérience avec du chlorure parfaitement pur sans le moindre succès : je commençais à désespérer de réussir. Ce n'est que lorsque j'eus remarqué l'influence de la température sur la forme et la composition chimique des cristaux, que j'ai pu vérifier l'exactitude des observations de R. Hermann. Son expérience peut réussir à la température ordinaire de Moscou, mais dans nos climats tempérés elle ne réussit qu'en hiver.

Bromure de lithium.

Je l'ai préparé en saturant l'acide bromhydrique par du carbonate de lithine : l'évaporation lente m'a donné au bout d'un temps très-long une croûte cristalline où il était difficile de distinguer aucune forme, et tellement avide d'humidité, qu'il m'a été impossible de l'observer sous le le microscope.

Iodure de lithium.

Il s'obtient comme le bromure. L'évaporation lente donne de petits cristaux colorés en jaune par de l'iode libre. Bien que ce sel soit encore avide d'humidité, j'ai pu le débarrasser, par une dessiccation rapide entre plusieurs doubles de papier buvard, de l'excès d'iode qui le colorait. J'ai vu alors des prismes qui, observés rapidement à la loupe, m'ont paru appartenir au système du prisme oblique symétrique. Ce sel a déjà été analysé par M. Rammelsberg, qui lui donne pour formule

$$\mathrm{Li\,Io} + 6\mathrm{HO}$$ (1).

Sulfure de lithium.

On l'obtient en réduisant le sulfate de lithine par le charbon. Un excès de ce dernier corps le rend pyrophorique. Il est très-soluble dans l'eau et forme comme les autres sul-

(1) *Annalen der Chemie und Physic*, B. 66, s. 79.

fures alcalins un sulfhydrate de sulfure en se combinant avec l'acide sulfhydrique.

Fluorure de lithium.

J'ai préparé ce fluorure en saturant une dissolution d'acide fluorhydrique par du carbonate de lithine; ce sel est peu soluble, il peut se combiner avec l'acide fluorhydrique pour former un fluorhydrate de fluorure, décomposable par la chaleur comme le fluorhydrate de fluorure de potassium ou de sodium.

Carbonate de lithine.

Le carbonate de lithine peut s'obtenir de plusieurs manières.

On peut l'extraire des sulfates alcalins tirés directement du lépidolite, en les traitant par l'acétate de baryte qui précipite l'acide sulfurique et transforme les alcalins en acétates. Ces acétates alcalins débarrassés de leurs impuretés, puis évaporés et calcinés, donnent du carbonate de lithine mélangé de carbonate de potasse que l'on peut enlever par des lavages.

On aurait également pu traiter la dissolution concentrée des sulfates alcalins par du carbonate de potasse ou de soude, qui ne précipite que la lithine. Ce dernier procédé peut être également employé avec les autres sels de lithine, tels que le sulfate pur, l'azotate, le chlorure. Il faut, dans tous les cas, avoir soin de soumettre à des lavages répétés le carbonate de lithine obtenu, car il retient très-énergiquement les sels au milieu desquels il a été précipité.

Au lieu du carbonate de potasse ou de soude, on aurait pu employer le carbonate d'ammoniaque, seulement la lithine eût été très-incomplétement précipitée. Le lavage du carbonate obtenu par ce procédé est d'ailleurs aussi nécessaire qu'avec les deux précédents.

On pourrait encore, comme l'a indiqué M. Hugo Müller, décomposer le nitrate de lithine par le cuivre; puis faire

passer dans la lithine obtenue et redissoute un courant d'acide carbonique.

Quelle que soit la méthode employée, on obtient une poussière blanche, très-légère, peu soluble dans l'eau. Sa dissolution évaporée laisse une croûte cristalline qui est du carbonate neutre, retenant un peu d'eau mécaniquement interposée. 50 grammes d'eau saturée laissent 600 milligrammes de carbonate, 1 litre d'eau dissout donc 12 grammes de ce sel. Cette solubilité est sensiblement la même, quelle que soit la température à laquelle on opère.

Le carbonate de lithine est beaucoup plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. J'ai fait passer pendant plusieurs jours un courant de gaz acide carbonique dans un appareil de Woolf, contenant de l'eau et un excès de carbonate de lithine. En analysant chaque jour une petite quantité de cette eau, j'ai pu constater que, lorsqu'elle est saturée, 50 grammes de cette liqueur contiennent $2^{gr},54$ de sel. Un litre d'eau dissoudra donc $52^{gr},5$, c'est-à-dire que l'eau chargée d'acide carbonique dissout plus de quatre fois autant de carbonate de lithine que l'eau pure. Cette dissolution, abandonnée à elle-même, perd peu à peu son excès d'acide carbonique et abandonne de petits cristaux indéterminables de carbonate parfaitement pur: c'est par ce procédé que je me suis toujours procuré le carbonate que j'employais dans les analyses.

Le carbonate de lithine fond au rouge; maintenu en fusion, il se décompose partiellement. Cette décomposition commence bien avant la température de fusion; quand on continue à élever la température, elle se poursuit d'abord assez rapidement, puis plus lentement. On peut ainsi enlever plus des $\frac{4}{5}$ de l'acide carbonique contenu dans le carbonate, mais jamais je n'ai pu le décomposer complétement, même en le maintenant pendant une heure à la température de la lampe-forge de M. H. Sainte-Claire Deville.

Je citerai ici seulement deux expériences.

1017 milligrammes de carbonate de lithine cristallisé ont été fondus au petit rouge à l'aide d'une lampe à gaz. Après fusion et refroidissement, le poids n'était plus que de 992 milligrammes; chauffé pendant vingt minutes au rouge blanc à l'aide de la lampe à gaz, activée par le vent d'un soufflet, le carbonate ne pesait plus que 871 milligrammes.

Maintenu ensuite pendant vingt minutes dans la flamme de la lampe-forge, il était réduit à 562 milligrammes.

Pendant presque toute la durée de ces expériences, la couleur pourpre de la flamme indiquait que l'acide carbonique, en se dégageant, entraînait un peu de lithine. Cette coloration, assez intense dans les premiers moments de la calcination où la décomposition était rapide, devenait presque nulle à la fin de l'expérience.

Ces 562 milligrammes, traités par l'acide sulfurique, ont donné 1380 milligrammes de sulfate de lithine fondue, qui contenaient 367 milligrammes de lithine. Il n'y avait donc que 195 milligrammes d'acide carbonique dans le résidu de la calcination, tandis qu'il en aurait fallu 557 milligrammes pour former du carbonate neutre. La calcination avait donc enlevé les $\frac{2}{3}$ de l'acide contenu dans le carbonate.

Dans une seconde expérience, 1237 milligrammes de carbonate cristallisé, chauffés successivement aux trois lampes indiquées ci-dessus, se sont réduits d'abord à 1182 milligrammes, puis à 1020 milligrammes, et à 700 milligrammes; chauffés encore deux fois à la lampe-forge, pendant vingt minutes chaque fois, ils se sont réduits à 530 milligrammes, puis à 460 milligrammes : la coloration pourpre était à peine sensible pendant ces deux dernières opérations. Le platine n'a été nullement attaqué.

Le résidu 460 milligrammes, traité par l'acide sulfurique, a donné 1373 milligrammes de sulfate de lithine fondu, contenant $365^{mm},3$ de lithine. Il ne restait donc que $94^{mm},7$ d'acide carbonique dans le résidu de la calcination, tandis

qu'il en aurait fallu 554 milligrammes pour former du carbonate neutre. La calcination avait donc enlevé les $\frac{63}{100}$ de l'acide contenu dans le carbonate.

Cette décomposition du carbonate de lithine par la chaleur le sépare très-nettement des carbonates alcalins, qui résistent aux plus hautes températures, et le rapproche du carbonate de magnésie. Ce rapprochement est encore justifié par sa solubilité dans l'eau chargée d'acide carbonique. Ainsi, tandis qu'un courant d'acide carbonique diminue la solubilité du carbonate de potasse et du carbonate de soude en déterminant la formation d'un bicarbonate, il augmente très-notablement, ainsi que je l'ai dit, la solubilité du carbonate de lithine comme celle du carbonate de magnésie, ce qui me fait penser qu'il n'y a pas combinaison.

Le carbonate de lithine en dissolution précipite les métaux de leurs dissolutions salines, comme les autres carbonates solubles; à l'ébullition, il décompose les sels ammoniacaux avec dégagement de carbonate d'ammoniaque. Il est décomposable par la chaux, qui forme du carbonate de chaux insoluble et de la lithine caustique. Mais la faible solubilité du carbonate de lithine ne permettrait d'avoir, par ce procédé, que des dissolutions très-étendues de lithine.

Le carbonate de lithine est très-facilement décomposé par le charbon et ramené à l'état d'oxyde.

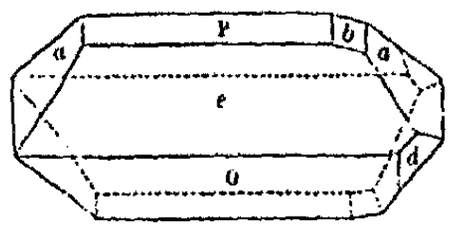
Sulfate de lithine.

Il s'obtient en dissolvant le carbonate de lithine dans l'acide sulfurique. Il a été successivement étudié par Arfvedson, Vauquelin, R. Hermann. Toujours il a été obtenu cristallisé en petites lamelles trop petites pour être mesurées. En abandonnant à une évaporation lente environ 2 kilogrammes de sulfate de lithine, j'ai pu obtenir de beaux cristaux d'une très-grande netteté. La densité de ces cristaux est 2,02, leur volume atomique 31,75. Leur composition

est représentée, ainsi qu'on le savait déjà, par la formule

$$LiO, SO^3 + HO.$$

Cette composition reste identiquement la même, que le sel cristallise au milieu d'une dissolution neutre ou d'une dissolution acide, que la température soit de 15 degrés ou inférieure à 10 degrés centigrades. Les cristaux appartiennent au système du prisme oblique symétrique. Ils sont hémièdres et présentent un clivage facile, parallèle à la face *a*. Une colonne de 20 centimètres de long d'une dissolution saturée de sulfate de lithine n'a pas présenté de pouvoir rotatoire.



Les axes sont :

$$a : b : c :: 1,042 : 1 : 1,600.$$

Leur inclinaison est :

$$L = 87^\circ 22'.$$

Les notations des faces sont :

P.. 001 et $00\bar{1}$ O... $10\bar{1}$ et $\bar{1}01$ *e*... 101 et $\bar{1}0\bar{1}$

d.. $21\bar{1}$ et $\bar{2}11$ *a*... 011 et $01\bar{1}$ *b*... 012 et $01\bar{2}$

Les faces font entre elles les angles :

P	sur	*a*.....	122°23',
P	:	*b*....	141°16',
a	:	*a*.....	115°30',
P	:	*o*.....	112°26',
P	:	*e*....	107°14',
d	:	*a*....	137°45',
d	:	*e*.....	123°30',
d	:	*o*.....	131°50'.

Il n'existe pas de bisulfate de lithine. Le sulfate neutre est très-fusible ; sa saveur est franchement salée. Il est moins soluble à chaud qu'à la température ordinaire ; d'après Kremers (1), il a un maximum de solubilité au-dessous de zéro.

Sulfate double de lithine et de potasse.

Ce sulfate double se produit soit en mélangeant les deux sulfates simples, soit par l'évaporation des sulfates alcalins obtenus directement dans le traitement du lépidolite. Il cristallise par évaporation spontanée en prismes hexagonaux terminés par des pyramides. Ces cristaux appartiennent au système du prisme droit à base rhombe, comme l'a indiqué M. Knoblauch (2). La formule de ce sulfate double est

$$Li\,O\,SO^3 + 2KO\,SO^3.$$

Sulfate double de lithine et d'ammoniaque.

En mêlant les deux sulfates simples et abandonnant le mélange à une évaporation, on obtient des cristaux plats qui paraissent appartenir au système du prisme oblique symétrique. Je donnerai prochainement leur détermination complète.

La formule de ce sel est

$$Li\,O\,SO^3 + Az\,H^4\,O\,SO^3.$$

Je n'ai pas réussi à obtenir un sulfate double de lithine et de soude.

D'après Scheibler (3), il est également impossible de préparer des sulfates doubles avec la magnésie, l'oxyde de manganèse, l'oxyde de fer, l'oxyde de zinc, l'oxyde de cobalt et l'oxyde de cuivre.

Ces sels se séparent en cristallisant, soit qu'on opère à chaud ou à froid.

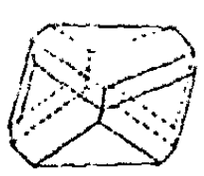
(1) *Annalen der Chemie und Physic*, B. 95, s. 463.
(2) LIEBIG, *Jahresbericht*, 1854.
(3) *Journal für praktische Chemie*, B. 67, s. 485.

Nitrate de lithine.

Il s'obtient en dissolvant le carbonate de lithine dans l'acide nitrique. C'est un sel excessivement déliquescent. Sa forme cristalline n'a pas été jusqu'ici nettement indiquée. On l'a rapportée tantôt au prisme droit à base rhombe, tantôt au système rhomboédrique, mais sans jamais déterminer la valeur des angles, les cristaux obtenus étant toujours trop petits pour être mesurables.

J'ai fait pour le nitrate de lithine une remarque analogue à celle que j'ai déjà citée pour le chlorure : la forme et la composition chimique des cristaux varient avec la température à laquelle a lieu la cristallisation.

A la température de 15 degrés centigrades environ, on obtient par l'évaporation lente de très-gros et très-beaux cristaux de nitrate anhydre. Ces cristaux, quoique très-déliquescents, sont faciles à mesurer, soit à l'aide du goniomètre d'application, soit à l'aide du goniomètre de Wollaston. Ce sont des rhomboèdres basés, les angles des deux sommets étant constamment remplacés par une face perpendiculaire à l'axe principal. Sur un certain nombre de cristaux, les arêtes latérales sont remplacées par les faces du prisme hexagonal.



Ces cristaux sont excessivement réfringents; ils se laissent cliver avec une extrême facilité comme du spath d'Islande; l'angle du rhomboèdre est de 105° 40'. Ce nombre rapproche le nitrate de lithine du nitrate de soude dont l'angle est de 106° 33'. Ces deux sels peuvent être regardés comme sensiblement isomorphes. La densité du nitrate de lithine est 2,442; son volume atomique 30,55.

Je n'ai pas pu obtenir jusqu'ici, avec le nitrate de lithine, la forme rhombique que l'on trouve dans le nitrate de soude.

Si la température, au lieu d'être voisine de 15 degrés, était maintenue inférieure à 10 degrés, le nitrate cristalliserait en aiguilles prismatiques très-déliquescentes qu'il faut dessécher rapidement entre plusieurs doubles de papier. Ces prismes ont toujours été trop petits et trop déliquescents pour qu'il m'ait été possible de les mesurer, même par un temps sec et froid. Leur composition, déterminée par l'analyse, est

$$LiO, AzO^5 + 5HO.$$

Le nitrate de lithine peut, comme le sulfate de soude, former des dissolutions sursaturées lorsqu'on abaisse lentement la température. La cristallisation s'effectue instantanément et avec dégagement de chaleur par l'agitation ou l'introduction d'un corps étranger; c'est ce qu'a déjà observé M. Kremers (1). Ces dissolutions cristallisent du reste toujours spontanément quand la température reste longtemps voisine de 4 à 5 degrés.

Le nitrate de lithine est très-soluble dans l'alcool comme le nitrate de soude.

Chlorate de lithine.

Sel très-soluble que l'on obtient par la double décomposition du chlorate de baryte et du sulfate de lithine. Il donne des cristaux très-déliquescents. Ce sont des tétraèdres et des octaèdres qui m'ont paru réguliers. Ces cristaux, chauffés vers 50 degrés, fondent dans leur eau de cristallisation; si on continue à élever la température, l'eau s'évapore et vers 100 degrés le sel se décompose en abandonnant de l'oxygène et un peu de chlore. Le résidu est un mélange

(1) *Annalen der Chemie und Physic*, B. 92. s. 520.

de chlorure et d'oxyde. La composition des cristaux est représentée par la formule

$$LiO, ClO^5 + HO.$$

Cette formule a été déjà obtenue par Wachter (1).

Le *perchlorate de lithine* a été obtenu par Sérullas en petites aiguilles indéterminables, très-déliquescentes et très-solubles dans l'alcool.

Bromate de lithine.

On l'obtient en saturant l'acide bromique par du carbonate de lithine. L'évaporation lente donne une masse sirupeuse dans laquelle se développent peu à peu de fines aiguilles qui s'effleurissent si on les laisse dans une atmosphère privée d'humidité.

Iodate de lithine.

Ce sel s'obtient en saturant l'acide iodique par du carbonate de lithine. L'évaporation donne une croûte cristalline soluble dans deux fois son poids d'eau et insoluble dans l'alcool. Ce composé est anhydre. Chauffé, il commence par fondre, puis perd de l'iode et de l'oxygène en laissant pour résidu un mélange de lithine et d'iodure de lithium. La composition de ce corps, déterminée par M. Rammelsberg (2), est représentée par la formule

$$LiO, IoO^5.$$

Le *periodate de lithine* a été également préparé par M. Rammelsberg. Il se présente sous forme de petits cristaux indéterminables.

Phosphate de lithine.

Les premières recherches sur l'action réciproque de l'acide phosphorique et des sels de lithine sont dues à Gmelin.

(1) *Journal für praktische Chemie*, B. 30, s. 321.
(2) *Ann. der Chemie und Physic*, B. 66, s. 79.

Il a remarqué que l'acide phosphorique ne donne de précipité dans une dissolution de sulfate de lithine qu'autant qu'on sature l'acide libre par l'ammoniaque; on obtient alors un phosphate de lithine sous forme de poudre blanche, légère, insoluble dans l'eau.

L'acide phosphorique ne donne pas non plus de précipité à froid dans une dissolution saturée de carbonate de lithine; mais si l'on élève la température, l'acide carbonique se dégage et le phosphate se précipite.

Berzelius a depuis constaté que le mélange d'acide phosphorique et d'acétate de lithine donne au bout de quelque temps un précipité de phosphate auquel il attribue la formule

$$2\,LiO,\ PhO^5.$$

Dans ces derniers temps Rammelsberg (1), après avoir rappelé les observations dont je viens de parler, a cherché à établir l'existence de trois phosphates de lithine dont les formules seraient :

$$LiO,\ PhO^5,\quad 3\,LiO,\ PhO^5,\quad 5\,LiO,\ 2\,PhO^5.$$

M. Mayer (2), dans des recherches récentes, a vainement cherché à reproduire deux de ces phosphates, il n'a jamais pu y réussir, bien qu'en se plaçant dans les conditions indiquées par l'auteur. Il pense que ce sont des produits accidentels qui semblent du reste n'avoir été obtenus qu'une seule fois.

Il n'y a donc qu'un phosphate de lithine dont l'existence soit bien démontrée : c'est le phosphate tribasique de lithine $3\,LiO,\ PhO^5$.

Pour l'obtenir, M. Mayer traite une dissolution d'un sel de lithine par le phosphate de soude, en ajoutant un peu

(1) *Annalen der Chemie und Physic*, t. LXXVI, p. 261.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, von Wohler und Liebig, B. 98, s. 193; 1856.

de lessive de soude caustique jusqu'à réaction alcaline. La liqueur portée à l'ébullition est ensuite abandonnée à elle-même pendant douze heures.

On trouve au bout de ce temps une poudre blanche cristalline, lourde, insoluble dans l'eau et surtout dans l'eau ammoniacale. Il faut plus de 2 ½ litres d'eau pure et près de 4 litres d'eau ammoniacale pour dissoudre 1 gramme de phosphate de lithine. Ce corps est très-soluble dans les acides même très-étendus : de là la nécessité de rendre la liqueur alcaline dans la préparation de ce corps. Au lieu de soude, on pourrait employer la potasse, mais non l'ammoniaque; car le phosphate est soluble dans les sels ammoniacaux. Il se forme un phosphate ammoniacolithique. J'ai plusieurs fois essayé sans succès de faire cristalliser ce sel double; cependant je crois enfin l'avoir obtenu : je le décrirai prochainement.

On ne pourrait pas remplacer l'alcali caustique par un carbonate alcalin, parce qu'il se pourrait former un peu de carbonate de lithine dont on ne pourrait plus débarrasser le phosphate.

Le phosphate de lithine est très-soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique.

Cette dissolution, abandonnée à une évaporation très-lente, me donne de petits cristaux de phosphate de lithine qui acquerront, je crois, d'assez grandes dimensions pour que j'en puisse bientôt donner la description.

A côté du phosphate de lithine, Berzelius plaçait un *phosphate double de soude et de lithine*, insoluble dans l'eau et qui permettait de reconnaître des traces de lithine dans les eaux minérales. Ce phosphate semblait avoir pour formule

$$LiO, NaO, PhO^5.$$

Un pareil composé intéressait les chimistes, il devait pouvoir servir à doser la lithine. Mais Rammelsberg a con-

staté que la quantité de soude contenue dans le phosphate de Berzelius variait avec les proportions des alcalis en présence.

Il crut même pouvoir en tirer un argument en faveur de l'isomorphisme, de la soude et de la lithine. On dut dès lors renoncer à l'emploi de ce composé dans l'analyse quantitative. Depuis, M. Liebig a reconnu que le phosphate, obtenu en traitant un sel de lithine par le phosphate et le carbonate de soude, faisait effervescence par les acides, même après avoir été soumis à de nombreux lavages ; ce qui semblait indiquer que le phosphate de Berzelius pouvait bien être un mélange de phosphate et de carbonate en proportions variables. C'est ce qu'a constaté M. Mayer.

Jamais il ne reproduit autre chose que du phosphate tribasique de lithine quand on emploie une liqueur rendue alcaline par de la soude caustique. La présence de la soude dans les analyses de Berzelius et de Rammelsberg tient à ce que, lorsque l'on emploie un excédant de carbonate de soude pour saturer l'acide, il se forme un peu de carbonate de lithine et de phosphate de soude, que l'on ne peut ensuite enlever que par des lavages très-prolongés.

Oxalate neutre de lithine.

On l'obtient en ajoutant peu à peu jusqu'à saturation du carbonate de lithine dans une dissolution d'acide oxalique. La liqueur, abandonnée à une évaporation lente, laisse déposer une croûte cristalline qui, observée au microscope, présente des prismes modifiés par deux faces inégalement inclinées sur le sommet. Ces cristaux sont inaltérables à l'air, ils exigent quinze fois leur poids d'eau pour se dissoudre à la température ordinaire. Chauffés, ils se décomposent peu à peu en charbon et en carbonate de lithine, qui subit lui-même une décomposition partielle.

M. Rammelsberg donne pour formule à ce composé

$$2(LiO\,C^2O^3) + HO,$$

ce qui correspond à :

Lithine.....	26,27
Acide oxalique. .	65,54
Eau.....	8,19
	100,00

Les résultats de mes analyses ne me permettent pas d'admettre l'existence de cet équivalent d'eau. En effet :

I. 605 milligrammes d'oxalate calcinés et traités par l'acide sulfurique donnent 643 milligrammes de sulfate de lithine fondu, contenant 171 milligrammes de lithine, c'est-à-dire 28,26 p. 100 d'oxalate.

II. 484 milligrammes d'oxalate dissous dans l'eau et traités par l'ammoniaque et le chlorure de calcium ont donné un précipité d'oxalate de chaux qui, lavé et décomposé par la chaleur, a laissé 270 milligrammes de chaux vive correspondant à 347 milligrammes d'acide oxalique, c'est-à-dire 71,7 pour 100 d'oxalate.

La composition en centièmes est donc :

Lithine.....	28,30
Acide oxalique. .	71,70
	100,00

et la formule est

$$LiO, C^2O^3.$$

L'erreur que présente la formule de l'habile chimiste allemand me paraît tenir à ce qu'il conclut la composition de l'oxalate d'une seule expérience dans laquelle 1170 milligrammes de sel fortement calciné ont laissé pour résidu 785 milligrammes, qu'il regarde comme du carbonate neutre qui contiendrait 311 milligrammes de lithine, c'est-à-dire 26,57 pour 100. L'acide oxalique et l'eau en ont été déduits par différence. Or nous savons que le carbonate de lithine se décompose bien au-dessous de sa température de fusion, de sorte que les 785 milligrammes obtenus contiennent en réalité plus de 311 milligrammes de lithine. La transformation du carbonate en sulfate eût rectifié ce résultat.

La détermination de l'acide oxalique serait encore venue prévenir toute erreur.

En dosant ainsi la lithine à l'état de sulfate, et déterminant l'acide oxalique par la chaux, M. Rammelsberg est arrivé à la formule exacte pour le bioxalate de lithine.

Bioxalate de lithine.

Si l'on ajoute à l'oxalate neutre de lithine une quantité d'acide égale à celle qu'il contenait déjà, on obtient un bioxalate beaucoup moins soluble que l'oxalate neutre, et qui donne par évaporation lente des cristaux très-nets et très-faciles à mesurer. Ils appartiennent au système du prisme oblique dissymétrique. Je donnerai prochainement la forme exacte de ces cristaux. Ils sont inaltérables à l'air, et exigent pour se dissoudre quinze fois leur poids d'eau ; chauffés, ils perdent leur eau vers 200 degrés, puis se décomposent. Leur composition est représentée, ainsi que je l'ai vérifiée après Rammelsberg, par la formule

$$LiO, 2C^2O^3 + 3HO.$$

Oxalate double de cuivre et de lithine.

Si l'on fait bouillir une dissolution de bioxalate de lithine avec de l'oxyde de cuivre, on obtient une liqueur bleue qui, filtrée et abandonnée à une évaporation spontanée, donne de beaux cristaux bleus appartenant au système du prisme oblique dissymétrique. Ces cristaux se dissolvent dans l'eau avec décomposition partielle. Chauffés dans un creuset de platine, ils se décomposent en laissant une matière noire fondue, cristallisée, redevenant bleue par l'addition d'eau, et lentement attaquable par l'acide chlorhydrique, avec dégagement de gaz acide carbonique. Pour trouver la composition de l'oxalate double, j'en ai d'abord calciné un poids connu ; le résidu repris par l'acide chlorhydrique a été traité par l'acide sulfhydrique qui en a

précipité le cuivre. La liqueur filtrée et évaporée a donné du chlorure de lithium qui a été transformé en sulfate pour doser la lithine.

I. $1^{gr},315$ du sel a donné 435 milligrammes de sulfure de cuivre et 426 milligrammes de sulfate de lithine.

II. $1^{gr},040$ du sel donne 343 milligrammes de sulfure de cuivre et 392 milligrammes de sulfate de lithine.

L'analyse organique a permis de doser les quantités d'acide carbonique et d'eau produites par la combustion (1).

III. $0^{gr},440$ de matière ont donné 267 milligrammes d'acide carbonique et 56 milligrammes d'eau.

IV. $0^{gr},630$ de matière ont donné 382 milligrammes d'acide carbonique et 79 milligrammes d'eau.

Ces analyses donnent, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Moyennes
LiO. .	9,7	10,0	»	»	9,85
CuS. .	33,0	32,9	»	»	32,95
CO^2. . .	»	»	60,7	60,6	60,65
HO. . .	»	»	12,7	12,5	12,60

Ces résultats s'accordent avec la formule

$$LiO, CuO, 2C^2O^3 + 2Aq.$$

qui donne :

LiO. . .	10,0
CuS. . .	33,2
CO^2. . . .	60,9
HO. . . .	12,5

Je décrirai prochainement un oxalate double de lithine et d'ammoniaque très-bien cristallisé.

(1) Pour faire dégager tout l'acide carbonique, j'ai employé la précaution indiquée par M. Dumas et qui consiste à mélanger la matière à analyser avec de l'oxyde d'antimoine.

Acétate de lithine.

On l'obtient en saturant l'acide acétique par le carbonate de lithine. Une évaporation lente donne une masse sirupeuse dans laquelle se développent au bout de quelque temps de petites aiguilles qui, d'après Pleischl (1), appartiennent au prisme droit à base rhombe. Ces aiguilles sont déliquescentes, elles se dissolvent dans l'alcool. Ce sel chauffé fond d'abord dans son eau de cristallisation ; si on élève davantage la température, il perd son eau, puis subit la fusion ignée, puis se décompose en laissant du carbonate de lithine et du charbon. Si l'on continuait à chauffer, on aurait de la lithine caustique. La composition de ce sel est représentée, ainsi que l'a trouvé M. Rammelsberg (2), par la formule

$$LiO, C^4H^3O^3 + 2HO.$$

Tartrates de lithine.

On connaît depuis longtemps plusieurs combinaisons de l'acide tartrique avec la lithine : un tartrate neutre, un bitartrate, et deux tartrates doubles, l'un de lithine et de potasse, l'autre de lithine et de soude.

Je ne donnerai ici que fort peu de détails sur ces sels, me réservant d'y revenir lorsque j'aurai bien déterminé les conditions dans lesquelles il faut se placer pour avoir des belles cristallisations.

Tartrate neutre de lithine.

Il s'obtient en saturant l'acide tartrique par le carbonate de lithine. C'est un sel très-soluble dans l'eau. Par évaporation, il laisse une poussière blanche cristalline qui ne contient pas d'eau de cristallisation et qui est inaltérable à l'air. Sa formule est

$$2LiO, C^8H^4O^{10}.$$

(1) *Zeitsch. f. Phys. u. erw. wissench*, B. 4, s. 108.
(2) *Annalen der Chemie und Physic*, B. 66, s. 79.

Bitartrate de lithine.

Ce sel s'obtient en ajoutant au tartrate neutre une quantité d'acide tartrique égale à celle qu'il contient déjà. Il donne, par évaporation, de petits cristaux soyeux qui ont été analysés par Dulk. Leur formule est

$$LiO, HO, C^8H^4O^{10} + 3Aq.$$

Tartrate double de potasse et de lithine.

Il cristallise en prismes droits à base rhombe et est inaltérable à l'air; il se dissout facilement dans l'eau. Sa formule est, d'après Dulk,

$$KO, HO\,C^8H^4O^{10} + LiO, HO, C^8H^4O^{10}.$$

Tartrate double de lithine et de soude.

Sel très-soluble, donnant par évaporation une croûte cristalline qui, d'après Dulk, a pour formule

$$NaO, HO, C^8H^4O^{10} + LiO, HO, C^8H^4O^{10} + 2Aq.$$

Émétique lithique.

Ce sel s'obtient en dissolvant de l'oxyde d'antimoine récemment précipité dans une dissolution concentrée et bouillante de bitartrate de lithine. La liqueur filtrée et évaporée donne, d'après Scheibler (1), des aiguilles groupées autour d'une pointe; ces aiguilles, reprises par l'eau et soumises à une nouvelle évaporation lente, donnent des prismes droits à base rhombe dont la composition serait représentée par la formule

$$LiO\,Sb^2O^3, C^8H^4O^{10} + 5HO.$$

J'ai jusqu'ici vainement essayé de reproduire ces cristaux en employant soit l'oxyde d'antimoine récemment précipité et bien lavé, soit l'oxyde calciné. Je me propose de reprendre encore la préparation de ce sel, dont la compo-

(1) *Journ. für praktische Chemie*, B. 7, s. 485.

sition bien établie fournira de nouveaux renseignements sur les analogies de la lithine avec les alcalis.

Succinate de lithine.

J'ai obtenu ce sel bien cristallisé. Il se présente en rhomboèdres modifiés par une facette sur les arêtes terminales. Ces cristaux sont très-déliquescents. J'ai vérifié leur composition représentée par Scheibler au moyen de la formule

$$2\,LiO,\ C^8H^4O^4.$$

Conclusion.

L'ensemble des propriétés et des réactions du lithium, de la lithine et des sels de cette base, tout en plaçant le nouvel alcali à la suite des deux anciens, me paraissent le séparer nettement de la potasse et de la soude pour le rapprocher sous beaucoup de rapports de la magnésie.

Ainsi, le lithium ne peut s'obtenir par les procédés de préparation qui donnent si facilement le potassium et le sodium.

Le chlorure de lithium en dissolution subit, sous l'action de la chaleur, une décomposition partielle, comme le chlorure de magnésium. Le chlorure de lithium et le nitrate de lithine anhydres sont plus déliquescents que les composés correspondants de la magnésie. De plus, ils peuvent cristalliser avec de l'eau quand on les place dans des conditions convenables.

Les dissolutions des sels de lithine ne donnent pas de précipité par le carbonate d'ammoniaque en présence des sels ammoniacaux; par conséquent, la lithine forme avec ces composés des sels doubles, comme la magnésie. J'ai déjà obtenu un certain nombre de ces sels doubles bien cristallisés. Il n'existe ni alun, ni bisulfate de lithine. Le carbonate de lithine n'est soluble que dans 100 fois son poids d'eau. Il est décomposable par la chaleur. Enfin, un con-

rant d'acide carbonique, au lieu d'en diminuer la solubilité, comme pour les carbonates alcalins, l'augmente comme pour le carbonate de magnésie.

Le phosphate de lithine est insoluble comme le phosphate de magnésie.

La magnésie et la lithine ont de petits équivalents, l'un par rapport à la chaux, l'autre par rapport à la soude.

Enfin, il existe de telles analogies entre les réactions des sels de lithine et des sels correspondants de magnésie, qu'on ne connaît qu'un seul moyen de séparer ces deux bases, c'est l'emploi des alcalis caustiques qui précipitent la magnésie sans précipiter la lithine.

En résumé, le lithium me paraît jouer, dans la série des métaux alcalins, le même rôle que le magnésium dans la série des alcalino-terreux.

Vu et approuvé,

Le 24 mai 1857,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer,

Le 24 mai 1857,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE LA SEINE,

CAYX.

PROPOSITIONS DE PHYSIQUE DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

I. Lois de la propagation de la chaleur.

II. Détermination du nombre des vibrations correspondant à un son donné.

III. Composition et décomposition de la lumière.

Vu et approuvé,
Le 24 mai 1857,
LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer,
Le 24 mai 1857,
LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE LA SEINE,
CAYX.

Paris. — Imprimerie de MALLET-BACHELIER, rue du Jardinet, 12.