

N° D'ORDRE

244.

H. F. n. f. 167 (7,9)  
**THÈSES**

PRÉSENTÉES

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS**

POUR

LE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. LOUIS GRANDEAU.

- 1<sup>re</sup> THÈSE.** — RECHERCHES SUR LA PRÉSENCE DU RUBIDIUM ET DU COESIUM DANS LES EAUX NATURELLES, LES MINÉRAUX ET LES VÉGÉTAUX.
- 2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DE PHYSIQUE ET DE MINÉRALOGIE DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 Décembre 1862, devant la Commission d'Examen.

MM. DELAFOSSE,

P. DESAINS,

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

*Président.*

*Examineurs.*

PARIS,

MALLET-BACHELIER, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

Quai des Augustins, 55.

1862.

# ACADÉMIE DE PARIS.

## FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

<b>DOYEN</b> .....	MILNE EDWARDS, Professeur. Zoologie, Anatomie, Physiologie.
<b>PROFESSEUR HONORAIRE</b> ...	PONCELET.
<b>PROFESSEURS</b> .....	DUMAS..... Chimie. DESPRETZ..... Physique. DELAFOSSÉ..... Minéralogie. BALARD..... Chimie. LEFÈBURE DE FOURCY... Calcul différentiel et intégral. CHASLES..... Géométrie supérieure LE VERRIER..... Astronomie. DUHAMEL..... Algèbre supérieure. Anatomie, Physiologie comparée, Zoologie. LAMÉ..... Calcul des probabilités, Physique mathématique. DELAUNAY..... Mécanique physique. C. BERNARD..... Physiologie générale. P. DESAINS..... Physique. LIOUVILLE..... Mécanique rationnelle. HÉBERT..... Géologie. PUISEUX..... Astronomie. DUCHARTRE..... Botanique.
<b>AGRÉGÉS</b> .....	BERTRAND..... } Sciences mathématiques. J. VIEILLE..... } PELIGOT..... } Sciences physiques.
<b>SECRETAIRES</b> .....	E. PREZ-REYNIER.

**A M. ROBERT BUNSEN.**

**A M. GUSTAVE KIRCHHOFF.**

*Témoignage de respectueuse amitié,*

**Louis GRANDEAU.**

---

---

# PREMIÈRE THÈSE.

---

## ANALYSE CHIMIQUE

FONDÉE

### SUR LES OBSERVATIONS DU SPECTRE.

---

#### RECHERCHES SUR LA PRÉSENCE DU RUBIDIUM ET DU CÆSIUM DANS LES EAUX NATURELLES, LES MINÉRAUX ET LES VÉGÉTAUX.

La brillante découverte de MM. Kirchhoff et Bunsen a ouvert une voie nouvelle à la chimie en reculant d'une façon aussi inattendue que féconde les bornes de l'analyse. J'ai été assez heureux pour être initié par les inventeurs eux-mêmes à l'admirable méthode d'observation dont ils ont récemment doté la science, alors que l'analyse spectrale, à peu près complètement ignorée en France, était à peine connue en Allemagne. J'ai pu étudier dans le laboratoire de Heidelberg les procédés à la fois si simples et si parfaits qui ont conduit du premier coup à la découverte de deux nouveaux corps simples, à la connaissance de la constitution chimique du soleil, et dont l'application promet encore tant de résultats importants.

Les recherches qui font l'objet de cette Thèse ont été entreprises et poursuivies depuis plus d'une année au laboratoire de l'École Normale supérieure, sous la direction de mon excellent maître M. H. Sainte-Claire Deville, dont l'amitié

et les conseils sont pour moi si précieux. J'aurai fréquemment, dans ce Mémoire, l'occasion d'adresser des remerciements aux savants et aux industriels dont le concours m'a été très-utile, mais c'est pour moi un devoir bien doux que d'exprimer publiquement, au début de ce travail, toute la reconnaissance que m'ont inspirée les constants témoignages d'amitié de mes maîtres MM. H. Sainte-Claire Deville, Bunsen et Kirchhoff.

## HISTORIQUE.

LITHIUM. — BARYUM. — STRONTIUM.

Le travail de MM. Kirchhoff et Bunsen est présent à l'esprit de tous les chimistes. Leurs Mémoires ont été récemment publiés *in extenso* dans les *Annales de Physique et de Chimie* (\*), ce qui me dispensera d'entrer en de longs détails sur ces importantes recherches. Je me bornerai ici à en exposer les principaux résultats et à résumer l'état de la question, au moment où j'ai entrepris l'étude qui m'a occupé près d'une année.

Je présenterai dans un autre Mémoire l'historique de l'analyse spectrale; je décrirai avec soin les appareils dont on se sert, la manière d'observer et les précautions nécessaires pour donner dans les divers cas aux résultats obtenus toute la précision dont la méthode est susceptible. Je laisse donc complètement de côté, pour le moment, toute cette partie du sujet, me contentant de rappeler sommairement les sources nouvelles des métaux alcalins déjà connus, celles des nouveaux corps découverts par MM. Kirchhoff et Bunsen, et les principales combinaisons du rubidium et du cæsium.

---

(\*) 3<sup>e</sup> série, t. LXII et t. LXIV. Je donnerai très-prochainement dans les *Annales de Chimie et de Physique* la traduction des *Recherches sur le spectre solaire et les spectres des corps simples* de M. G. Kirchhoff.

*Degré de sensibilité de la méthode.* — L'observation des raies du spectre permet de constater très-nettement la présence des quantités suivantes des divers métaux alcalins et alcalino-terreux :

MÉTAL.	SSEL EMPLOYÉ.	POIDS DE SSEL appréciable à l'œil
Sodium. . . . .	Chlorate de soude.	milligr 0,0000003
Lithium. . . . .	Chlorate de lithine.	0,0000009
Calcium. . . . .	Chlorure de calcium.	0,00001
Cæsium. . . . .	Chlorure de cæsium.	0,00005
Strontium. . . . .	Chlorure de strontium.	0,00006
Rubidium. . . . .	Chlorure de rubidium.	0,0002
Potassium. . . . .	Chlorure de potassium.	0,001
Baryum. . . . .	Chlorate de baryte.	0,001

La certitude absolue des indications fournies par le spectroscope, jointe à cette extrême sensibilité, rendra désormais l'usage de cet appareil indispensable pour les chimistes. Cette méthode permet en effet de vérifier la pureté des réactifs, de constater dans les précipités obtenus dans le cours d'une analyse des traces de substances étrangères; enfin, la plupart du temps, l'examen spectral devra précéder l'analyse qualitative d'une substance sur la nature de laquelle elle fournira toujours des renseignements précieux.

Je rappellerai en quelques mots les diverses sources nouvelles de lithium, de strontium, indiquées par MM. Bunsen et Kirchhoff et, depuis la publication de leur travail, par quelques autres chimistes.

*Lithine.* — On rencontre cette substance, réputée rare jusqu'ici, dans les matières suivantes :

*Orthose de Baveno et différents feldspaths;  
Micas d'Altenberg et de Penig;*

*Eau de la mer ;*  
*Toutes les variétés d'orthoses, de quartz et de granites*  
*de l'Odenwald ;*  
*Dans les cendres de tous les bois de l'Odenwald ;*  
*Dans les potasses commerciales de Russie ;*  
*Les cendres des feuilles de vigne, de tabac, des raisins,*  
*du sang des animaux ;*  
*Dans les cendres des céréales du Palatinat.*

Enfin, plus récemment, M. Bunsen a signalé la lithine dans les pierres météoriques.

J'ai moi-même trouvé des traces de cette base dans la cryolithe du Groënland, dans les cendres d'un certain nombre de végétaux et dans beaucoup de calcaires.

*Strontium et baryum.* — Le strontium paraît moins répandu dans la nature que le lithium. Il existe dans l'eau de la mer et se découvre facilement dans les incrustations des chaudières des bâtiments à vapeur. MM. Kirckhoff et Bunsen en ont signalé la présence dans les matières que voici :

Un grand nombre d'eaux minérales, notamment celles de Dürckheim et de Kreuznach ;

Dans certains calcaires qui renferment en même temps de la lithine et de la potasse, tels que :

*Calcaire silurien de Kugelbad près de Prague ;*  
*Muschelkalk de Rohrbach près Heidelberg ;*  
*Calcaire du lias de Malsch dans le grand-duché de*  
*Baden ;*  
*Craie d'Angleterre.*

Les calcaires suivants, qui renferment, outre la chaux, de la lithine, de la potasse et de la soude, sont complètement exempts de strontiane :

*Marbre du terrain granitique d'Auerbach ;*

*Marbre dévonien de Géroldstein ;*  
*Calcaires compactes de Nordhausen ;*  
*Calcaire carbonifère de Planitz en Saxe ;*  
*Calcaire jurassique de Streitberg en Franconie.*

J'ai rencontré la strontiane dans un certain nombre d'aragonites et dans plusieurs variétés de sulfate de chaux. M. Pisani m'a communiqué les résultats que lui a donnés l'examen spectral des minéraux suivants :

La *brewstérite* renferme de la strontiane et de la baryte.  
 L'*harmotome*, la *psilomélane*, l'*alstonite* contiennent de la baryte.

La *datolite* et les *tourmalines* mélangées à du fluorure d'ammonium laissent voir très-nettement les raies du bore.

#### RUBIDIUM ET COESIUM.

La découverte de ces deux corps simples, qui a suivi de près l'invention de la nouvelle méthode d'analyse chimique, est venue démontrer de la manière la plus éclatante tout ce qu'on est en droit d'en attendre. C'est en examinant des résidus de lépidolithe dont on avait extrait la lithine et des sels résultant de l'évaporation de l'eau minérale de Dürkheim, que MM. Kirchhoff et Bunsen ont été mis sur la trace de ces nouveaux métaux. J'ai cru devoir donner plus loin la traduction d'une Note que M. Bunsen a publiée dans le numéro du mois de juin de cette année, des *Annalen der Chemie und Pharmacie*, dans laquelle il décrit complètement les procédés de séparation et de dosage qu'il a employés pour extraire le chlorure de rubidium. Cette Note renferme, sur le traitement des matières riches en rubidium, des détails importants et inconnus en France, ce qui m'a engagé à la reproduire *in extenso*.

MM. Bunsen et Kirchhoff ont signalé la présence des nouveaux métaux dans les matières suivantes :

a. *Lépidolithe de Rozena.* — Ce minéral contient 0,24 pour 100 d'oxyde de rubidium accompagné de traces de cæsium.

b. *Eaux mères des sources salées de Dürkheim.* — Sur 1000 parties ces eaux renferment

Chlorure de rubidium.....	0 <sup>gr</sup> ,00021
Chlorure de cæsium.....	0 <sup>gr</sup> ,00017

c. *Eaux mères de Kissingen, de Kreuznach.* — Contiennent des traces de chlorures de rubidium et de cæsium.

d. *Source d'Ungemach.* — Pour 10 000 parties cette eau renferme

Chlorure de rubidium.....	0 <sup>gr</sup> ,013
Chlorure de cæsium.....	traces

e. *Eaux de Kochbrunnen à Wiesbaden et source de Soden près Francfort.* — Traces de rubidium et de cæsium.

Il est important de faire remarquer que toutes les matières dans lesquelles MM. Kirchhoff et Bunsen ont reconnu l'existence des nouveaux métaux, contiennent de la lithine. J'aurai occasion de montrer plus loin que l'existence, dans une substance alcaline, du rubidium et du cæsium n'est pas liée nécessairement à la présence du lithium, comme on pourrait le penser d'après ce qui précède.

M. Redtenbacher, de Vienne, a signalé la présence du rubidium, du cæsium et du lithium dans l'eau de

Hall (Autriche) et dans les eaux mères des sources salées d'Ebensee (\*).

De son côté, M. le professeur Schrötter (\*\*) a découvert les nouveaux alcalis dans les eaux mères des salines d'Aussee et dans le mica lithifère de Zinnwald. Au sujet de ce dernier, M. Schrötter fait remarquer que les deux métaux se trouvent dans ce minéral en quantité plus considérable que dans le lépidolithe de Rozena, analysé par M. Bunsen. Je donne plus loin le résultat de l'examen que j'ai fait du lépidolithe de Prague, examen qui m'a conduit à admettre dans ce minéral des quantités notables de cæsium, tandis que le lépidolithe de Rozena n'en renferme que des traces.

En résumé, jusqu'ici on n'a rencontré le rubidium et le cæsium que dans des matières minérales contenant de la lithine en quantités souvent considérables. Les cinq métaux alcalins : lithium, sodium, potassium, rubidium et cæsium, s'accompagnent généralement dans le sein de la terre et dans les eaux minérales. J'ai reconnu, comme on le verra plus loin, que certains végétaux jouissent de la propriété de s'assimiler deux ou trois de ces métaux seulement, tandis qu'ils laissent les autres dans le sol.

*Procédé d'extraction des nouveaux métaux.* — Le procédé d'extraction du cæsium et du rubidium est fondé sur le peu de solubilité de leurs chloroplatinates, comparativement avec le sel correspondant du potassium. Je rappellerai ici la solubilité des chloroplatinates de ces trois métaux :

(\*) *Sitzungsberichte der Kais. Academie der Wissenschaften*, t. XLIV, 2<sup>e</sup> cahier, 1801.

(\*\*) Même Recueil, même cahier.

TEMPÉRATURE.	SEL.		
	de potassium.	de rubidium.	de cæsium.
0° centigrades. .	0,74	0,184	0,024
10°. . . . .	0,90	0,154	0,050
20°. . . . .	1,12	0,141	0,079
30. . . . .	1,41	0,145	0,110
40°. . . . .	1,76	0,166	0,142
50°. . . . .	2,17	0,203	0,177
60°. . . . .	2,61	0,258	0,213
70°. . . . .	3,19	0,323	0,251
80°. . . . .	3,79	0,417	0,291
90°. . . . .	4,45	0,521	0,332
100°. . . . .	5,18	0,634	0,377

*Séparation et dosage des nouveaux métaux.* — Dans la Note dont je parle précédemment, M. Bunsen s'exprime en ces termes (\*) :

« Il y a des lépidolithes dont la teneur en rubidium dépasse 1 pour 100, et que l'on peut utiliser à la fois pour en extraire la lithine et pour préparer en grand les sels de rubidium.

Je dois à l'obligeance de mon ami le Prof. O. Struve, de Leipzig, environ 15 kilogrammes de résidus provenant de semblables lépidolithes, résidus assez riches pour qu'on puisse en retirer par kilogrammes du chlorure de rubidium. Cette masse saline consiste en sel marin, chlorure de potassium et chlorure de rubidium, associés à de petites quantités de chlorure de cæsium et à des traces de chlorure de strontium.

Pour déterminer la composition moyenne de cette masse saline un peu hétérogène, on en a dissous 550 grammes

---

(\*) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 347 et suivantes. Juin 1862.

dans une quantité d'eau telle, que le poids de la dissolution s'élevait à 2<sup>kil</sup>,475. L'analyse de cette dissolution a été faite de la manière suivante :

*a.* 7<sup>gr</sup>, 1057 de liquide ont donné 1<sup>gr</sup>, 4065 de chlorures anhydres. Le résidu employé contenait donc en centièmes :

Eau.....	10,92
Chlorures.....	89,08
	100,00

*b.* On peut déterminer la proportion de chlorure de potassium et de chlorure de rubidium, en les séparant ensemble à l'état de chloroplatinates, et en dosant le platine dans le précipité par la perte de poids de ce dernier après sa réduction par l'hydrogène. Cette méthode présente un inconvénient qui est inhérent aux impuretés contenues dans le platine du commerce, impuretés dont on ne le débarrasse que par un traitement long et pénible, et qui peuvent rendre inexact de plusieurs centièmes l'équivalent du platine. Il est alors plus simple et plus exact de peser le mélange des chlorures de potassium et de rubidium provenant du lessivage des chloroplatinates réduits par l'hydrogène, et de déterminer à l'état de chlorure d'argent la quantité totale de chlore qu'ils renferment.

Si l'on désigne par  $x$  le poids du chlorure de potassium, par  $y$  le poids du chlorure de rubidium, par A le poids de leur mélange déterminé par expérience, par B le poids du chlorure d'argent fourni par ce mélange A, et que l'on pose

$$\frac{\text{Ag} + \text{Cl}}{\text{K} + \text{Cl}} = a, \quad \frac{\text{Ag} + \text{Cl}}{\text{Rb} + \text{Cl}} = b,$$

on obtient

$$x = \frac{bA - B}{b - a} \quad \text{et} \quad y = A - x,$$

d'où

$$(1) \quad x = 1,3601 B - 1,6143 A.$$

4<sup>gr</sup> 0017 de la dissolution, correspondant à 0<sup>gr</sup>, 7921 de chlorures anhydres, ont donné 0<sup>gr</sup>, 4723 de chlorure de rubidium et de potassium (= A), qui, à leur tour, ont fourni 0<sup>gr</sup>, 7787 de chlorure d'argent (= B).

Les 89,08 pour 100 de chlorures anhydres contenus dans le résidu en question renferment donc 33,37 de chlorure de potassium et 19,75 de chlorure de rubidium. Ce dernier présentait dans le spectroscope des traces de cæsium.

Il n'est pas superflu de faire remarquer que la formule (1) ne peut pas être appliquée dans le cas de valeurs de  $x$  et de  $y$ , très-différentes l'une de l'autre, ou pour de très-petites valeurs de A. Il est donc utile de calculer l'erreur probable de  $x$  et de  $y$  en rapport avec les poids A et B obtenus dans une analyse. Si l'on pose

$$\xi = \frac{x}{A} \quad \text{et} \quad \eta = \frac{y}{A},$$

et si l'on admet que l'erreur ( $dA$ ) commise dans la détermination de A et de B soit de même grandeur,  $\xi$  devient

égal à  $\frac{b - \frac{B}{A}}{b - a}$  et l'erreur probable de  $\xi$

$$(2) \quad (d\xi) = \frac{1}{b - a} \sqrt{1 + \left(\frac{B}{A}\right)^2} \frac{dA}{A}.$$

Si l'on a commis dans l'analyse précédente une erreur de 0<sup>gr</sup>, 001 dans la détermination de A et de B, on peut admettre avec la plus grande vraisemblance que l'incertitude dans la détermination du chlorure de rubidium et du chlorure de potassium ne s'élève pas, pour *un gramme* de matière, à plus de 0<sup>gr</sup>, 0055.

c. Pour doser le chlorure de lithium, j'ai préféré également suivre une méthode indirecte, parce que la séparation de ce corps d'avec les autres alcalis par l'extraction à l'aide d'un mélange d'alcool et d'éther faite soit sur les chlorures, soit sur les sulfates, est tout aussi inexacte que le dosage par le phosphate de soude.

8<sup>gr</sup>, 3300 de substance anhydre ont été épuisés à quatre reprises successives par le mélange d'alcool et d'éther. Le sel obtenu par l'évaporation de la dissolution alcoolique a encore une fois été traité de la même manière et le résidu chauffé jusqu'à commencement de fusion. Il pesait alors 0<sup>gr</sup>, 0628; dissous dans l'eau et précipité par l'azotate d'argent, il a donné 0<sup>gr</sup>, 1650 de chlorure d'argent.

La liqueur dans laquelle on avait précipité le chlorure d'argent a été débarrassée exactement de l'argent par l'acide chlorhydrique, puis traitée par le chlorure de platine; elle a fourni 0<sup>gr</sup>, 0278 de chloroplatinate de potassium, correspondant à 0<sup>gr</sup>, 0088 de chlorure de potassium et 0<sup>gr</sup>, 0163 de chlorure d'argent. La masse saline pesant 0<sup>gr</sup>, 0628 consiste en  $\gamma$  chlorure de sodium,  $x$  chlorure de lithium et 0<sup>gr</sup>, 0088 chlorure de potassium. Si du poids total on retranche 0<sup>gr</sup>, 0088, il reste  $A = 0,054$  pour la somme des poids de  $x$  et de  $\gamma$ , et l'on a, pour le poids du chlorure d'argent B extrait de A,  $B = 0,1487$ .

Si maintenant dans la formule (1) on introduit les valeurs respectives de  $b$  et  $a$  pour les chlorures de lithium et de sodium, on a

$$x = 1,0823B - 2,6525A,$$

d'où

$$x = 0,0177.$$

Dans 89,08 de sels anhydres il y a donc 0,190 de chlorure de lithium.

En prenant par différence le chlorure de sodium on a, pour représenter la composition centésimale de la masse

saline analysée, les nombres suivants :

Chlorure de sodium.....	35,77
Chlorure de potassium.....	33,37
Chlorure de rubidium.....	19,75
Chlorure de lithium.....	0,19
Chlorure de cæsium.....	traces
Chlorure de strontium.....	traces
Eau.....	10,92
	<hr/>
	100,00

La matière analysée contient donc près de 200 grammes de chlorure de rubidium par kilogramme.

Le meilleur mode d'extraction du chlorure de rubidium est le suivant : On dissout 1 kilogramme du mélange des sels dans 2<sup>kil</sup>,5 d'eau et l'on précipite à froid la liqueur par une dissolution de 30 grammes environ de platine dans l'eau régale. Dès que le précipité jaune s'est convenablement rassemblé, on décante la liqueur surnageante dans un grand vase et l'on met le précipité dans une grande capsule ; on le fait bouillir vingt-cinq fois de suite, chaque fois avec une très-petite quantité d'eau. On emploie en tout, pour ce traitement, 1<sup>kil</sup>,5 d'eau ; on fait de préférence les lavages dans une grande capsule de platine, et l'on verse chaque fois l'eau de lavage encore bouillante dans la dissolution primitive dont on a séparé le chloroplatinate par décantation. Il en résulte un nouveau précipité qui se sépare de la liqueur, dont le poids total s'élève maintenant à 4 kilogrammes environ. On évapore le liquide, séparé par décantation du nouveau précipité, de manière à le réduire à peu près au volume primitif. Le platine provenant de la réduction par l'hydrogène du chloroplatinate convenablement lavé, redissous dans l'eau régale, puis ajouté à la liqueur, fournit un nouveau précipité qui est, relativement à la dissolution, dans les mêmes proportions qu'au commencement de l'expérience. Le précipité et le liquide

peuvent alors être traités de nouveau comme les premiers.

Après avoir répété sept ou huit fois cette opération, on a extrait la plus grande partie du chlorure de rubidium contenu dans 1 kilogramme de matière. Chacun des sept ou huit précipités ainsi obtenus est desséché au bain-marie dans la capsule qui a servi à faire les lavages, puis introduit dans un tube de verre et réduit par l'hydrogène à une température n'atteignant pas le rouge, c'est-à-dire inférieure à la température du point de fusion du chlorure de rubidium. On sépare facilement par l'eau chaude le chlorure de rubidium du platine métallique qu'on redissout dans l'eau régale et qui sert à opérer une nouvelle précipitation. On obtient par cette méthode, avec 30 grammes de platine qu'on retrouve en presque totalité (\*), plus de 125 grammes de chlorure de rubidium mélangé à 3 ou 4 pour 100 seulement de chlorure de potassium et contenant un peu de chlorure de césium. Pour enlever ces impuretés, on dissout séparément environ 36 grammes des chlorures et 30 grammes de chlorure de platine dans 1 litre d'eau et l'on mélange les deux solutions bouillantes. Lorsque, par le refroidissement, la liqueur est descendue à 40° centigrades environ, il se dépose un précipité jaune, dense et sablonneux, qu'on peut laver aisément par décantation avec de l'eau à 40 ou 50°. On réduit ensuite par l'hydrogène le chloroplatinate convenablement lavé, et, pour enlever complètement le chlorure de potassium, on répète ce traitement jusqu'à ce que le précipité introduit dans la flamme du spectroscope ne donne plus trace de la raie rouge du potassium.

A ce moment, le sel ne contient plus comme impureté qu'un peu de chlorure de césium, dont le spectre, masqué

---

(\*) Lorsque le traitement est terminé, on acidule la liqueur avec de l'acide chlorhydrique et l'on extrait le platine qu'elle renferme en y plongeant une lame de zinc.

d'abord par celui du potassium, n'apparaît que lorsque tout le chlorure de potassium a été enlevé.

Pour séparer le cæsium, on transforme les chlorures en sulfates ; on éloigne l'excès d'acide sulfurique par l'addition, en léger excès, d'hydrate de baryte ; puis on évapore l'oxyde de rubidium hydraté en présence de carbonate d'ammoniaque dans une capsule d'argent. Le carbonate de rubidium, débarrassé par filtration de la petite quantité de carbonate de baryte qu'il pouvait contenir, est évaporé à sec, déshydraté complètement, réduit en poudre et traité vingt à trente fois par l'alcool bouillant, qui dissout le carbonate de cæsium et laisse du carbonate pur d'oxyde de rubidium.

Le sel est pur lorsqu'on n'aperçoit plus trace des raies du cæsium dans le spectroscope. La dissolution alcoolique contient quelques grammes de carbonate d'oxyde de cæsium, qu'on peut en extraire.

Comme le montre l'expérience suivante de M. Wander, on n'a pas d'intérêt à séparer autant que possible, par cristallisation, de la matière première les chlorures de sodium et de potassium qu'elle renferme. 200 grammes de la masse saline ont été dissous dans l'eau et la dissolution concentrée à l'ébullition. Après avoir séparé le sel qui se déposait, de telle sorte qu'il ne restât plus en dissolution que les  $\frac{2}{3}$  environ du sel primitif, on a évaporé l'eau mère à siccité. Le résidu, complètement desséché, pesait 32<sup>gr</sup>,955. 2<sup>gr</sup>,7975 de ce résidu ont fourni 2<sup>gr</sup>,0465 = A d'un mélange de chlorure de rubidium et de chlorure de potassium, qui, précipité par l'azotate d'argent, a donné 2<sup>gr</sup>,724 (= B) de chlorure d'argent.

Le sel contenait donc :

Chlorure de rubidium. . . . .	59,80
Chlorure de potassium. . . . .	13,35
Chlorure de sodium. . . . .	} 26,85
Chlorure de lithium. . . . .	
	<hr/> 100,00

Bien que le résidu de l'évaporation de cette eau mère contint environ 60 pour 100 de chlorure de rubidium, il n'eût cependant pas été utile de faire précéder le traitement par le platine, par une cristallisation, parce que le sel qui s'était séparé dans l'expérience de M. Wander, renfermait presque la moitié du poids total de chlorure de rubidium, ce qui obligerait, pour ne pas perdre tant de chlorure de rubidium, à opérer une seconde fois sur les sels cristallisés les précipitations par le chlorure de platine et les lavages à l'eau bouillante. »

La Note dont je viens de donner la traduction n'avait pas paru lorsque j'ai tenté l'extraction du chlorure de rubidium un peu en grand; mais on verra que mes propres observations m'avaient conduit, en ce qui concerne la séparation du sodium et du potassium d'avec le nouveau métal, aux résultats que M. Bunsen vient de publier.

Il ne me reste plus, pour compléter l'exposé succinct des découvertes auxquelles a conduit l'analyse spectrale, qu'à ajouter quelques mots sur le troisième corps simple nouveau qu'elle a permis de reconnaître et d'isoler.

Le thallium, caractérisé par son spectre monochromatique, consistant en une seule raie verte d'un grand éclat, située au delà de la raie verte du calcium, a été découvert l'année dernière dans les dépôts sélénifères du Hartz par M. William Crookes. Le chimiste anglais n'avait pu l'obtenir qu'à l'état de poudre amorphe brun-noirâtre. M. Lamy a été plus heureux : il a trouvé le nouveau corps dans la boue qui s'était déposée dans la première chambre de plomb de la fabrique d'acide sulfurique de M. Kuhlmann. Il a pu réduire le chlorure et préparer le métal, qui présente des propriétés physiques très-analogues à celles du plomb, mais qui diffère essentiellement de celui-ci par son équivalent (204) et en ce qu'il n'est pas précipité de ses dissolutions neutres ou alcalines par l'hydrogène sulfuré. On

rencontre le thallium dans un grand nombre de pyrites et dans le soufre natif des îles Lipari.

Jusqu'à ce jour, l'analyse spectrale a fait découvrir trois nouveaux corps simples; elle a permis de déterminer la nature des matières qui constituent l'atmosphère solaire; elle a décelé l'existence, dans des substances communes, de corps réputés jusqu'ici très-rares, tels que le lithium; enfin elle a mis en évidence la nécessité de reprendre l'analyse de la plupart des minéraux, en montrant le parti important qu'on peut tirer des indications du spectre pour arriver à connaître la nature de composés qu'on ne saurait analyser autrement en raison des petites quantités des matières rares qu'ils renferment, quantités que le procédé optique décele avec une admirable netteté et qui, sans lui, auraient peut-être échappé toujours à nos investigations.

En décrivant les sels nouveaux de rubidium que j'ai préparés, je rappellerai les principales propriétés des sels obtenus par MM. Kirchoff et Bunsen.

---

J'exposerai dans l'ordre suivant les recherches que j'ai faites sur la présence du rubidium et du cæsium dans un certain nombre de produits de la nature et de l'industrie.

- I. Minéraux.
- II. Eaux minérales.
- III. Sels gemmes et produits des salines.
- IV. Salpêtres et produits qui s'y rattachent.
- V. Végétaux.
- VI. Sels de rubidium.

Je me suis efforcé de donner aux résultats consignés dans ce Mémoire toute la précision possible; je sais que

plusieurs parties de mon travail présentent des lacunes : je chercherai à les combler plus tard. Les chimistes me tiendront compte, je l'espère, des difficultés inhérentes au sujet que j'ai traité. La nouveauté de la méthode que j'ai appliquée le premier, je crois, après MM. Kirchoff et Bunsen, l'obligation dans laquelle je me suis trouvé de modifier les procédés d'extraction des nouveaux métaux suivant la nature très-variable des matières d'où je les ai retirés, me serviront d'excuse pour les imperfections que présente mon travail, malgré le soin que j'ai apporté à les atténuer autant qu'il a dépendu de moi.

## I. — MINÉRAUX.

### *Lépidolithe. — Pétalite. — Triphylline.*

En 1857, M. Troost a publié un Mémoire important sur le lithium et sur les principaux sels de lithine (\*). Il s'était procuré à l'Exposition universelle de 1855 une quantité assez considérable de divers minerais de lithine, pétalite, triphylline, et notamment de lépidolithe de Prague. Il avait eu le soin, dans le cours de son travail, de réunir tous les résidus provenant du traitement de ces minéraux, afin d'en retirer plus tard la lithine qu'ils pouvaient contenir encore. La découverte du rubidium et du césium est venue donner à ces résidus une valeur inattendue. M. Troost, avec une générosité pour laquelle je suis heureux de lui exprimer toute ma reconnaissance, a bien voulu mettre à ma disposition cette matière précieuse, dont j'ai pu retirer de la manière suivante près de 30 grammes d'un mélange de chlorure pur de rubidium contenant des quantités notables de césium. Ces résidus ont été dissous dans l'eau distillée; la dissolution limpide a été débarrassée, par les procédés ordinaires, du fer, du cuivre et de quelques autres

---

(\*) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LI.

substances apportées par les vases ou par les réactifs; la masse saline, consistant seulement en un mélange de sels de potasse, de soude, d'oxydes de rubidium et de cæsium, a été traitée par l'acide chlorhydrique, concentrée par évaporation et abandonnée à elle-même; on a séparé, par décantation, les cristaux de chlorures de potassium et de sodium de l'eau mère, qui, mélangée à une solution de bichlorure de platine, a fourni un abondant précipité.

Ce précipité, examiné au spectroscopie, donnait de la manière la plus intense les raies  $Rb\alpha$ ,  $Rb\beta$ ,  $Cs\alpha$ ,  $Cs\epsilon$ , et de plus, les raies  $K\alpha$ ,  $K\beta$ . Au premier examen, les raies du cæsium me parurent douées d'une intensité égale à celle des raies du rubidium. M. Bunsen, auquel je communiquai cette observation en lui envoyant un échantillon du chloroplatinate obtenu par moi, confirma pleinement le résultat que je viens d'indiquer; il m'écrivait à ce sujet : « Le précipité que vous m'avez adressé contient, autant qu'on en peut juger par la durée et l'intensité des raies qu'il fournit, du cæsium et du rubidium en quantités à peu près égales; j'en conclus qu'il doit provenir, non pas du lépidolithe de Rozena, mais peut-être du lépidolithe de Prague. » M. Troost avait, en effet, opéré sur du lépidolithe de Prague; mais il avait aussi traité des minerais de lithine très-différents du premier, notamment du pétalite et de la triphylline. Il m'a semblé, d'après cela, qu'il y avait quelque intérêt à analyser séparément chacun des minerais que ce chimiste avait employés dans son travail sur le lithium, et dont les résidus se trouvaient mêlés les uns aux autres. Je ne m'étendrai pas longuement sur ces analyses, que je n'ai cependant pas cru devoir passer sous silence, parce que leurs résultats montrent que dans certains minerais de lithium on ne rencontre, en quantité appréciable, que du rubidium, tandis que dans d'autres on trouve à la fois les deux nouveaux métaux alcalins.

a. *Lépidolithe de Prague.* — Le lépidolithe, finement pulvérisé et tamisé, a été attaqué complètement par l'acide fluorhydrique, puis traité par l'acide sulfurique concentré. La liqueur, évaporée à siccité, a été reprise par l'eau et l'acide sulfurique, puis précipitée exactement par l'azotate de baryte. Les azotates alcalins ont été ensuite transformés en chlorures et leur dissolution concentrée précipitée incomplètement par le bichlorure de platine (\*).

Le chloroplatinate, examiné au spectroscope après avoir été convenablement lavé, a donné les raies caractéristiques des deux nouveaux métaux alcalins avec une égale intensité.

b. *Pétalite d'Uto.* — J'ai retiré de 100 grammes de pétalite, traité absolument de la même manière que le lépidolithe, un précipité qui, introduit dans la flamme de l'appareil, m'a paru à peu près aussi riche en césium qu'en rubidium.

c. *Triphylline.* — N'ayant à ma disposition qu'une petite quantité de ce minéral, je n'ai pu obtenir que très-peu de chloroplatinate; j'ai suivi, pour l'attaque de la triphylline et la séparation des alcalis, les procédés de M. Hugo Muller. Le sel de platine contenait des proportions notables de rubidium et des traces seulement de césium.

Il résulte, tant de ces analyses que de celles de M. Bunsen et de M. Schrötter, que certains minerais de lithine renferment à la fois du rubidium et du césium; ce sont :

Le lépidolithe de Prague, le pétalite d'Uto, le mica de Zinnwald, tandis que d'autres ne contiennent que le premier seulement de ces métaux ou tout au plus des traces de césium: ce sont :

La triphylline, le lépidolithe de Rozena.

---

(\*) Dans le traitement par l'acide sulfurique concentré, il s'est déposé de très-beaux cristaux d'alun triple de potassium, de rubidium et de césium.

Les petites quantités de matière que j'ai eues à ma disposition, jointes à la difficulté que présente la séparation des deux métaux alcalins l'un d'avec l'autre, ne m'ont pas permis jusqu'ici de faire des dosages offrant toutes les garanties d'exactitude désirables; mais je me propose d'y revenir, si je puis opérer sur des masses de minéral plus considérables.

J'ai eu occasion d'examiner en outre un certain nombre de minéraux; j'indiquerai plus loin les résultats analytiques auxquels j'ai été conduit, et qu'il m'a paru préférable de joindre à l'analyse des matières qui accompagnent ces minéraux dans le sein de la terre. Je mentionnerai cependant ici l'analyse de la couzeranite noire vitreuse de Saleix. Ce minéral, assez rare, est en petits cristaux empâtés dans une gangue calcaire. L'échantillon qui m'a servi venait de la collection de l'École des Mines et m'avait été remis par M. Des Cloizeaux. J'ai analysé ce silicate par la méthode de M. H. Sainte-Claire Deville, et deux analyses tout à fait concordantes m'ont donné les nombres suivants :

Silice.....	44,08
Alumine.....	32,85
Chaux .....	9,17
Magnésie. ....	1,18
Soude.....	4,43
Potasse.. ....	2,68
Perte au feu...	6,20
	<hr/>
	100,59

La perte au feu est due en grande partie à une matière bitumineuse, combustible, et que j'ai pu isoler en très-faible quantité de la gangue du minéral.

En examinant au spectroscope la gangue séparée des cristaux par l'acide acétique faible, je n'y ai reconnu absolument que de la chaux; les cristaux, au contraire, contiennent de la lithine en quantité très-appreciable. J'ai

opéré de la manière suivante : après avoir débarrassé les cristaux de leur gangue en les faisant digérer dans de l'acide chlorhydrique étendu et les avoir lavés et séchés, je les ai attaqués complètement par l'acide fluorhydrique. La solution a été évaporée à siccité et la masse saline humectée avec de l'acide sulfurique concentré. On a de nouveau amené à sec, et le résidu a été repris par l'alcool absolu. Après avoir chassé l'alcool par évaporation à siccité, le résidu a été examiné dans le spectroscope. Il a présenté de la manière la plus nette les raies caractéristiques  $Li\alpha$ ,  $K\alpha$ ,  $K\beta$  et  $Na\alpha$ . Cet essai a été fait sur quelques décigrammes de matière seulement.

Je n'ai pu constater sur une aussi minime quantité la présence des nouveaux métaux.

Ces quelques exemples montrent quels secours la lithologie doit attendre de l'analyse spectrale.

## II. — EAUX MINÉRALES.

*Bourbonne-les-Bains. — Vichy. — Mont Dore. —  
Contrexéville. — Pont-à-Mousson. — Salins.*

La détermination exacte et complète des éléments contenus dans une eau minérale est, sans contredit, l'un des problèmes les plus délicats que puisse se proposer la chimie analytique. Dans la plupart des cas, les substances qu'on recherche dans une eau s'y trouvent en proportions si faibles, qu'il faut opérer, pour les y déceler, sur des quantités considérables d'eau, et souvent même elles échappent au chimiste le plus habile. La méthode de MM. Kirchhoff et Bunsen a mis en évidence cette assertion, en nous démontrant dans un grand nombre d'eaux minérales la présence de corps qu'on n'y avait pas soupçonnés jusqu'ici. L'hydrologie sera redevable à l'analyse spectrale des plus grands progrès; on découvrira chaque jour dans les eaux minérales des substances qu'on n'y avait jamais trouvées, et les nou-

veaux moyens d'investigation jeteront sans nul doute une vive lumière sur la nature de ces eaux, et peut-être même sur leur action thérapeutique.

Il est une remarque que j'ai faite bien souvent dans le cours de mes recherches et sur laquelle je désire insister tout d'abord. On sait, depuis les belles observations de M. Chevreul, qu'en précipitant une matière au sein d'une liqueur tenant des sels en dissolution, il y a, par entraînement mécanique, par suite de l'*affinité capillaire*, pour me servir de l'heureuse expression de M. Chevreul, emprisonnement dans le précipité des sels dissous dans l'eau ; l'analyse spectrale nous fournit une preuve directe et des plus concluantes des faits si bien observés par l'illustre professeur du Muséum. Je me suis assuré, en examinant fréquemment dans le cours des lavages à l'eau bouillante un précipité d'alumine, par exemple, obtenu dans un liquide contenant de faibles quantités de lithine, que les lavages, quelque temps qu'on les prolonge, n'arrivent pas à enlever complètement cette dernière substance ; la raie  $\text{Li}\alpha$  persiste après plusieurs jours de contact du précipité avec de l'eau constamment renouvelée. Il en est de même pour la chaux, la potasse, etc. Si la belle méthode d'analyse de M. H. Sainte-Claire Deville, fondée, comme on le sait, sur l'emploi exclusif de réactifs volatils ou complètement fixes et sur la suppression, dans tous les cas où cela est possible, des précipitations au sein des liquides, avait besoin d'un argument nouveau en sa faveur, le seul fait que je vais indiquer établirait son incontestable supériorité sur toutes les autres. En effet, dans l'analyse du même mélange, l'alumine séparée par le procédé de M. Deville et l'alumine obtenue par précipitation à l'aide de l'ammoniaque, toutes choses égales d'ailleurs, se trouvent à des degrés de pureté très-différents, comme il est aisé de s'en convaincre à l'aide du spectroscope. Tandis que la première ne donne absolument aucun spectre, la seconde présente les raies de

la chaux, de la potasse ou de la lithine, suivant les matières d'où elle provient. La même observation s'applique également à la silice.

Toutes les analyses d'eaux minérales sont à reprendre, quelque soin qu'aient apportés à les faire les chimistes auxquels on les doit. L'impossibilité dans laquelle on se trouve d'attribuer avec certitude à tel ou tel corps plutôt qu'à tel autre les effets thérapeutiques encore si obscurs d'une eau minérale, rend indispensable un nouvel examen des eaux minérales à l'aide de l'analyse spectrale.

Pour ma part, j'ai étudié à ce point de vue quelques-unes des sources importantes de la France, et il n'y a pas de doute qu'on n'arrive à des résultats intéressants en étendant ces recherches à nos principales stations d'eaux minérales.

*Bourbonne-les-Bains* (Haute-Marne).

On connaît cinq analyses complètes de l'eau de Bourbonne-les-Bains. La première remonte à 1809; la dernière a été faite en 1848 par MM. Mialhe et Figuier. Il n'est pas nécessaire d'entrer ici dans les détails de ces analyses, et je me bornerai à indiquer, sous forme de tableau, les divers éléments qu'on a rencontrés dans ces eaux, la date de leur découverte et le nom des chimistes qui les ont signalés pour la première fois.

1. Chlore .....	}	1809. Bosc et Bèzu.
2. Sodium.....		
3. Calcium .....		
4. Acide sulfurique.....		
5. Acide carbonique combiné.		
6. Magnésie.....	}	1822. Athénas.
7. Fer.....		
8. Brome.....	}	1827. Desfosses et Roumier.
9. Potassium.....		
10. Silice.....	}	1848. Mialhe et Figuier.
11. Alumine.....		

A ces corps simples, il faut ajouter les quatre suivants :

12. Iode . . . . . 1852. Garreau.
13. Arsenic. . . 1859. Chevallier.
14. Manganèse. 1860. Pressoir. (M. Millon l'a trouvé dans les boues.)
15. Cuivre . . . . 1860. Béchamp. ( M. Pressoir l'a trouvé dans les boues. )

D'après l'analyse la plus récente, celle de MM. Mialhe et Figuier, 1 litre d'eau de la source des bains civils contiendrait environ 0<sup>gr</sup>, 120 de chlorure de potassium (\*).

L'analyse spectrale m'a fait découvrir dans l'eau de Bourbonne quatre nouvelles substances : la lithine, la strontiane, le rubidium et le cæsium.

*a. Lithine et Strontiane.* — Il suffit d'introduire dans la flamme de l'appareil un fil de platine humecté d'eau de Bourbonne, et de répéter deux ou trois fois cette opération pour voir apparaître la raie Li  $\alpha$  avec son éclat si remarquable. On voit en outre la raie Na  $\alpha$  et, très-faiblement, les raies Ca  $\alpha$  et Ca  $\beta$ .

10 litres d'eau de Bourbonne ont été réduits par évaporation lente dans une capsule de platine à n'occuper plus qu'un volume d'un demi-litre. Après refroidissement, on a décanté l'eau mère; le résidu des sels les moins solubles pesait environ 60 grammes. L'eau mère et les sels déposés ont été examinés à part.

1. *Sels.* — Après avoir séparé la plus grande partie du chlorure de sodium, on a humecté la masse avec de l'acide chlorhydrique, puis on l'a examinée au spectroscope. Elle a

---

(\*) MM. Mialhe et Figuier ont indiqué 0<sup>gr</sup>, 129 de sulfate de potasse par litre.

présenté les raies suivantes :

$Li\alpha$ , très-intense,  
 $Sr\alpha$ ,  $Sr\beta$ ,  $Sr\gamma$ ,  $Sr\delta$ , très-vives,  
 $Ca\alpha$ ,  $Ca\beta$ ,  $Ca\gamma$ ,  
 $K\alpha$ ,  $K\beta$ , cette dernière faible.

2. *Eau mère.*— L'eau mère introduite directement dans la flamme de l'appareil, donne les raies de la soude, de la lithine et la raie  $K\alpha$  très-visibles; la raie violette de la potasse n'apparaît pas : je reviendrai plus tard sur l'absence de cette raie que j'ai constatée plusieurs fois.

L'eau mère a été débarrassée, par le carbonate d'ammoniaque pur, de la chaux, de la lithine et de la strontiane; la liqueur filtrée a été évaporée à siccité après addition d'acide chlorhydrique et chauffée avec précaution jusqu'à volatilisation complète des sels ammoniacaux. Le résidu, repris par l'eau, a été précipité par le bichlorure de platine. Le chloroplatinate introduit dans la flamme, avant lavage à l'eau bouillante, a manifesté les raies  $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,  $Cs\alpha$ ,  $Cs\beta$ ,  $Rb\alpha$ ,  $Rb\beta$ ,  $Rb\gamma$ ,  $Rb\delta$ , de la manière la plus nette. Le précipité de platine fourni par l'eau de Bourbonne est donc relativement très-riche en cæsium et en rubidium.

Cette circonstance m'a engagé à me rendre à Bourbonne-les-Bains, afin de préparer des eaux mères pour pouvoir étudier les nouveaux métaux dont on ne connaissait à ce moment (août 1861) aucune source abondante. Là, grâce au concours empressé de M. le médecin principal Cabrol, médecin en chef de l'hôpital militaire, de M. le D<sup>r</sup> Tamisier, son adjoint, et de M. le D<sup>r</sup> Renard, inspecteur des eaux, j'ai pu réduire rapidement au dixième environ plusieurs hectolitres d'eau. L'évaporation a été faite dans un vase en cuivre étamé de la contenance de 90 litres (\*).

---

(\*) L'étude complète de l'eau de Bourbonne fera l'objet d'un travail à part que je n'ai pu encore terminer, la recherche des nouveaux métaux alcalins m'ayant détourné, pour un temps seulement, de l'analyse des eaux de cette

Pour doser le rubidium et le cæsium, j'ai opéré sur 1 litre d'eau mère correspondant à 10 litres d'eau des bains civils. J'ai concentré cette première eau mère de manière à la réduire à 250 centimètres cubes; après refroidissement, j'ai décanté la liqueur et je l'ai précipitée incomplètement et à chaud par le bichlorure de platine. Le précipité, lavé à l'alcool et desséché, pesait 1<sup>gr</sup>, 029 (A). Les sels ont été lavés à froid avec une petite quantité d'eau, et l'eau de lavage réunie à la liqueur incomplètement précipitée par le bichlorure de platine. J'ai versé une nouvelle quantité de ce réactif dans le mélange des deux liqueurs, ce qui m'a donné un précipité qui, lavé à l'alcool et desséché, pesait 1<sup>gr</sup>, 260 (B). Le précipité A était très-riche en cæsium et en rubidium, il contenait à peine de potassium; le sel B, au contraire, consistait presque exclusivement en chloroplatinate de potassium.

Les deux précipités ont été lavés séparément à plusieurs reprises avec de très-petites quantités d'eau bouillante et l'on a prolongé le lavage jusqu'à ce que la raie  $K\alpha$  fût devenue presque imperceptible. Le chloroplatinate de cæsium et de rubidium, qu'on pouvait alors considérer comme sensiblement pur, pesait en tout 1<sup>gr</sup>, 125.

Pour déterminer les quantités respectives de rubidium et de cæsium contenues dans 1 litre d'eau de Bourbonne, j'ai précipité les eaux mères, préparées comme je l'ai dit plus haut, par le bichlorure de platine, de manière à obtenir 20 grammes environ d'un mélange de chloroplatinates de rubidium, de cæsium et de potassium.

Ce mélange a été lavé d'abord à l'eau froide, puis à l'eau bouillante jusqu'à ce que les raies du potassium eussent à peu près complètement disparu. Le chloroplatinate double de

importante station thermale. J'utiliserai alors les documents précieux que je dois à l'obligeance de M. Walferdin, de M. Délaisement, garde-mine, et de quelques autres personnes dont le concours m'a été fort utile.

cæsium et de rubidium a été réduit par l'hydrogène, le résidu repris par l'eau et précipité de nouveau par le bichlorure de platine. Le dernier précipité, lavé encore à l'eau bouillante, pouvait, d'après le spectre qu'il donnait, être considéré comme exempt de potassium. J'ai employé, pour déterminer les quantités de rubidium et de cæsium contenues dans le résidu, la méthode qui a servi à MM. Kirchhoff et Bunsen pour évaluer la proportion de ces nouveaux métaux dans l'eau de Dürkheim.

J'ai opéré sur 5<sup>gr</sup>, 468 de sel de platine.

Par la réduction dans un courant de gaz hydrogène sec et pur, 5<sup>gr</sup>, 468 ont perdu 1<sup>gr</sup>, 241.

Posons

$$5^{\text{gr}}, 468 = A,$$

$$1^{\text{gr}}, 241 = B.$$

Le résidu contenait du platine pur et des chlorures neutres de cæsium et de rubidium. En désignant par  $x$  la quantité de chloroplatinate de rubidium, par  $y$  le poids du chloroplatinate de cæsium, on a

$$x + y = A,$$

$$\frac{2\text{Cl}}{\text{Pt} + \text{Rb} + 3\text{Cl}} x + \frac{2\text{Cl}}{\text{Pt} + \text{Cs} + 3\text{Cl}} y = B;$$

d'où l'on tire

$$x = 35,4975 B - 7,65588 A,$$

$$y = 8,6559 A - 35,4975 B.$$

Si, dans la formule, on remplace A et B par leurs valeurs, on obtient les nombres suivants, qui représentent la composition du précipité :

Chloroplatinate de cæsium. . . . .	3,279
Chloroplatinate de rubidium. . . . .	2,189
	5,468

En laissant de côté le chlorure de platine, on trouve que 100 parties du mélange des deux chlorures alcalins contiennent (\*) :

Chlorure de rubidium . . . . .	36,47
Chlorure de cæsium . . . . .	63,53
	<hr/>
	100,000

Un calcul très-simple montre que 10 litres d'eau minérale de Bourbonne-les-Bains renferment :

Chlorure de cæsium . . . . .	0 <sup>gr</sup> ,325
Chlorure de rubidium . . . . .	0 <sup>gr</sup> ,187

soit, pour 1 litre, 0<sup>gr</sup>,032 de chlorure de cæsium et 0<sup>gr</sup>,019 de chlorure de rubidium.

Le précipité obtenu par le bichlorure de platine dans l'eau mère, de 10 litres, pesait en tout . . . . . 2<sup>gr</sup>,289

Si de ce poids on retranche le poids du chloro-platinate double de cæsium et de rubidium . . . . . 1<sup>gr</sup>,125

Il reste . . . . . Pt Cl<sup>2</sup> K Cl = 1<sup>gr</sup>,164

1<sup>gr</sup>,164 de chloroplatinate de potassium correspond à 0<sup>gr</sup>,341 de chlorure de potassium..

1 litre d'eau de Bourbonne contiendrait, d'après cela,

Chlorure de potassium . . . . .	0 <sup>gr</sup> ,034
Chlorure de cæsium . . . . .	0,032
Chlorure de rubidium . . . . .	0,019
	<hr/>
En tout chlorures alcalins . . . . .	0,085

MM. Mialhe et Figuier ont trouvé, dans l'eau de la source que j'ai analysée, 0<sup>gr</sup>,120 de chlorure de potassium par litre (\*\*). Comme on le voit, l'analyse spectrale m'a fait

(\*) Cs = 123,35. Rb = 85,4.

(\*\*) Je ferai remarquer à ce sujet qu'au moment où j'ai pu me rendre à

découvrir dans cette eau deux métaux qui y existent en plus forte proportion que le potassium, et que les procédés analytiques ordinaires devaient nécessairement faire toujours confondre avec ce dernier.

Je dois ajouter que le dosage que je viens de décrire n'est qu'approximatif, et que, de plus, la méthode que j'ai suivie ne permet pas de vérification ; mais je me propose de déterminer bientôt, sur des quantités d'eaux mères plus considérables et par des méthodes directes, la proportion de chacun des nouveaux métaux alcalins contenus dans l'eau de Bourbonne. Cette source est de beaucoup la plus riche en ces nouveaux corps, comme me l'écrivait M. Bunsen lui-même après avoir examiné le sel de platine que j'en ai retiré. Je doserai également la lithine qui existe dans ces eaux en proportion très notable. Il y a, ce me semble, intérêt à compléter ce travail, dont il pourrait résulter quelques faits intéressants pour la thérapeutique, Bourbonne étant une des stations thermales les plus fréquentées.

#### *Eau de Vichy.*

J'ai eu à ma disposition 1 litre environ d'eaux mères représentant plusieurs milliers de litres d'eau de la Grande-Grille à Vichy. Cet échantillon, que je dois à l'obligeance de M. J. Lefort, m'a permis de constater très-aisément la présence de la lithine, du césium et du rubidium dans l'eau de Vichy. Je ne puis rien indiquer quant aux proportions de ces métaux, ne sachant en aucune façon la quantité d'eau dont l'évaporation a donné les eaux mères sur lesquelles j'ai opéré. Tout ce que je puis dire, c'est que le chloroplatiné que j'ai obtenu avec un demi-litre d'eau mère pesait un peu plus de

---

Bourbonne la pluie n'avait pas cessé de tomber depuis une quinzaine de jours, ce qui appauvrit ces eaux en matières minérales, comme on l'a toujours observé.

2 grammes et m'a paru contenir à peu près autant de cæsium que de rubidium. L'eau de Vichy est en tous cas beaucoup moins riche en cæsium et en rubidium que l'eau de Bourbonne. Je n'ai trouvé ni chaux, ni strontiane, ni baryte dans l'eau mère que j'ai analysée.

*Eau du mont Dore.*

M. J. Lefort a été chargé de faire à la Société d'Hydrologie un Rapport sur un travail complet entrepris, par la Commission d'analyse des eaux minérales, sur les eaux du mont Dore; il a bien voulu m'offrir d'examiner avec lui au spectroscope les résidus provenant de ses analyses.

Nous avons constaté d'une manière certaine la présence de la lithine et l'absence de la strontiane et de la baryte.

Dans le précipité platinique fourni par le résidu de 200 litres d'eau, nous avons reconnu l'existence d'une quantité assez notable de cæsium et de rubidium, en proportions à peu près égales.

*Eaux de Salins (Jura).*

Dans quelques centilitres d'eaux mères de Salins que j'ai eus à ma disposition, j'ai constaté la présence de la lithine et de la potasse et l'absence de strontiane, chaux, rubidium et cæsium.

J'ai examiné aussi des sels extraits des eaux de Salins que M. Becquerel, de l'Institut, m'avait remis; je n'y ai pas rencontré les nouveaux métaux.

*Eau de Contrexéville (Vosges).*

M. Germond de Lavigne m'a remis 2 litres environ d'eau mère provenant de l'évaporation de 200 litres d'eau faite, d'après mes indications, dans des vases en fonte émaillée.

J'ai trouvé dans ces eaux de la lithine, de la potasse en très-faible quantité: mais je n'ai pu y découvrir la présence de la strontiane, ni celle des deux nouveaux métaux.

*Eau de la Fontaine-Rouge (Pont-à-Mousson, Meurthe).*

J'ai analysé il y a quelques années (\*) l'eau de la Fontaine-Rouge (riche en sulfate de magnésie); j'ai repris récemment l'analyse de cette source, en ce qui concerne les bases seulement, à l'aide du spectroscope. Cette eau contient, outre les substances que j'y avais trouvées déjà, de la strontiane et de la lithine; cette dernière base y existe en quantité assez notable.

L'eau mère provenant de la concentration de 50 litres d'eau a été précipitée par le bichlorure de platine, mais le sel obtenu ainsi est entièrement soluble dans une petite quantité d'eau bouillante et ne renferme pas de cæsium, ni de rubidium.

---

Je ne me dissimule pas combien les analyses que je viens de rapporter laissent à désirer; il faudrait faire des dosages des nouveaux métaux, de la lithine et de la strontiane pour pouvoir tirer des résultats énoncés plus haut des conclusions vraiment utiles à l'hydrologie. Je n'ai pu, à mon grand regret, me procurer jusqu'ici des quantités d'eaux mères suffisantes et provenant d'un volume déterminé d'eau naturelle. Cependant, il me semble possible dès à présent de tirer quelque parti des analyses consignées dans les pages qui précèdent; elles démontrent, je crois, les faits suivants :

1<sup>o</sup> La lithine est une des substances les plus répandues dans la nature; les eaux minérales de nature et d'origine les plus diverses en renferment.

---

(\*) *Annales de Physique et de Chimie*, t. LX, p. 479 et suiv.

2° Les eaux de Bourbonne-les-Bains contiennent des proportions de cœsium et de rubidium qui ne sont pas négligeables, et peut-être, lorsque l'action physiologique des nouveaux métaux alcalins sera connue, pourra-t-on leur attribuer quelque part dans l'action des eaux de Bourbonne.

3° Les eaux de Vichy et celles du mont Dore, si différentes par leur température et leur composition chimique, renferment également du cœsium, du rubidium et de la lithine, bien qu'en proportions beaucoup plus faibles.

4° Enfin, dans les eaux minérales, comme dans les minéraux eux-mêmes, la présence des nouveaux métaux est constamment liée à celle de la lithine, comme l'ont annoncé MM. Kirchoff et Bunsen. Je montrerai plus loin qu'il n'en est pas ainsi dans le règne végétal.

---

### III. — EAU DE MER. — SELS GEMMES ET PRODUITS QUI S'Y RATTACHENT.

#### *Eau de l'Océan.*

Je dois à l'obligeance de M. Ch. Sainte-Claire Deville d'avoir pu examiner trois échantillons d'eau de l'Océan, recueillis dans des parages déterminés très-éloignés les uns des autres, et présentant par cela même un intérêt spécial.

Cette eau a été rapportée par M. le capitaine Guérin (\*).

---

(\*) Voici la copie de la lettre du capitaine Guérin à M. le Commissaire de l'Inscription maritime à Bordeaux :

Paris, le 5 août 1859.

*A M. le Commissaire de l'Inscription maritime à Bordeaux.*

Monsieur le Commissaire, j'ai signalé dans le Rapport de mer que j'ai en l'honneur de vous remettre, il y a quelques jours, trois parages de

Les flacons, bouchés avec soin, sont arrivés intacts; l'eau est limpide, il ne s'est produit aucun dépôt dans les vases qui la contiennent. Je désignerai par des numéros d'ordre les échantillons que j'ai examinés.

Eau n° 1. Prise le 8 avril 1859. Hémisphère sud, latitude  $16^{\circ} 54'$ , longitude O.  $6^{\circ} 42'$ .

*Détermination de la densité.* — J'ai pris la densité de cette eau à la température de  $18^{\circ}$  centigrades, en déterminant exactement le poids d'un petit vase de Bohême plein d'eau distillée et le poids du même vase rempli d'eau de

---

PAtlantique, d'où j'ai cru utile de rapporter de l'eau de mer; ces trois passages sont :

6 mai 1859. — Hémisphère Nord : latitude  $17^{\circ} 14'$ , longitude O.  $40^{\circ} 24'$ .

23 avril 1859. — Equateur : latitude  $0^{\circ} 00'$ , longitude O.  $29^{\circ} 39'$ .

8 avril 1859. — Hémisphère Sud : latitude  $16^{\circ} 54'$ , longitude O.  $6^{\circ} 42'$ .

Le  $17^{\circ}$  degré de latitude Nord et le  $17^{\circ}$  degré de latitude Sud représentent le milieu de la zone des alizes N. E. et des alizes S.-E. C'est dans ces passages que, secondée par l'action d'un soleil vertical et par l'action incessante d'un vent qui souffle toute l'année, l'évaporation se développe avec toute l'énergie nécessaire pour aller au loin, sous forme de pluie, nourrir nos rivières et nos fontaines pendant l'été, temperer la rigueur des climats du Nord pendant l'hiver. C'est aussi dans ces passages que les eaux de la mer sont *les plus salées*, et cette circonstance importe beaucoup aujourd'hui à l'*hydrographie*, car on sait que les sels de la mer sont un des *principaux agents de la circulation de l'Océan*. Le  $0^{\circ} 00'$  latitude est le lieu où s'écoule le trop-plein de l'évaporation; c'est le lieu de la plus grande précipitation des pluies. L'eau y est relativement douce, et de vieux marins prétendent y avoir recueilli de l'eau buvable.

Ces lieux remarquables de la mer ont été trop peu étudiés encore, et les résultats qu'on peut attendre d'une connaissance approfondie du mouvement des eaux me paraissent trop importants pour qu'on puisse se dispenser de faire de nouvelles études. Je vous remets donc, Monsieur le Commissaire, trois flacons contenant trois échantillons d'eau de mer recueillie dans les trois passages cités. Dans le livre de Maury que vous m'avez remis se trouvent précisément des recommandations relatives à cet objet.

J'ai l'honneur, etc.

Signé Edouard GUÉNIN.

mer. J'ai obtenu les nombres suivants :

Poids de l'eau distillée à 18° . . . . .	20 <sup>gr</sup> , 986
Poids du même volume d'eau de mer à 18° . . . . .	21 <sup>gr</sup> , 453
Densité de l'eau de mer . . . . .	1,022

La richesse de cette eau en chlorure de sodium a été déterminée par le procédé de M. Mohr. La moyenne de deux analyses tout à fait concordantes m'a donné pour 1 litre de l'eau n° 1, 33<sup>gr</sup>, 950 de chlorure de sodium.

100 centimètres cubes de cette eau ont été évaporés à siccité avec précaution, le résidu traité par l'acide sulfurique pur et concentré, puis on a de nouveau amené à siccité. Les sulfates ont été repris par l'alcool absolu et la solution alcoolique évaporée à sec et traitée de nouveau par l'alcool absolu. Le résidu de la dernière solution alcoolique introduit dans la flamme de l'appareil a fait naître immédiatement les raies Li $\alpha$ , K $\alpha$ , K $\beta$  et Na, caractéristiques de la lithine, de la potasse et de la soude. Dans le résidu des sulfates, j'ai pu constater la présence de la chaux.

Eau n° 2. Puisée le 23 avril 1859. Équateur, latitude 00° 00', longitude O. 29° 39'.

Densité . . . . .	1,022
Chlorure de sodium par litre . . . . .	34 <sup>gr</sup> , 550

L'analyse spectrale m'a fourni des résultats absolument identiques à ceux que je viens de décrire pour l'eau n° 1.

Eau n° 3. Prise le 6 mai 1859. Hémisphère nord ; latitude 17° 14', longitude O. 40° 24'.

Densité . . . . .	1,022
Chlorure de sodium, par litre . . . . .	36 <sup>gr</sup> , 270

Analyse spectrale : mêmes résultats que pour les deux précédentes.

L'eau de mer dans laquelle M. Bunsen a reconnu le premier la lithine, avait été recueillie sous  $39^{\circ} 14'$  long. O., et  $41^{\circ} 41'$  lat. N. Je n'ai pas pu constater dans les échantillons que j'ai examinés la présence de la strontiane, qu'on reconnaît très-aisément dans les incrustations des machines à vapeur alimentées par de l'eau de mer.

*Eau de la mer Morte.*

M. Delesse, maître de conférences à l'École Normale, m'a remis 1 litre environ d'eau de la mer Morte, rapportée par M. Rivière. 500 centimètres cubes de cette eau ont été réduits par concentration à 100 centimètres cubes environ. Le sel, qui s'est déposé pendant l'évaporation, a été examiné à part, ainsi que l'eau mère. J'ai constaté, par l'analyse spectrale, dans ces deux produits la présence de la chaux, de la potasse et de la lithine; les sels contenaient en outre de petites quantités de strontiane.

Le précipité obtenu par le bichlorure de platine est entièrement et promptement soluble dans l'eau bouillante. Examiné avant et pendant les lavages à plusieurs reprises, il n'a donné que les raies  $K\alpha$  et  $K\beta$ . Cet essai, fait, il est vrai, sur une bien faible quantité de matière, indiquerait que l'eau de la mer Morte ne renferme pas de rubidium ni de césium.

*Sels gemmes et produits des salines.*

Je comprendrai dans ce paragraphe l'examen spectral des sels gemmes, des eaux mères des salines et des marais salants, ainsi que celui des produits secondaires des salines et de quelques minéraux qui accompagnent le sel gemme dans le sein de la terre.

Les matières que j'ai analysées sont de trois provenances

très-différentes; je décrirai dans l'ordre suivant les résultats de l'examen auquel je les ai soumises :

- A. Sels et produits des salines de l'Est ;
- B. Produits des salines de Bayonne ;
- C. Sels et produits des marais salants du Midi.

A. *Salines de l'est de la France* (Saint-Nicolas-Varangéville).

Il existe dans les départements de la Meurthe et de la Moselle un nombre assez considérable de salines. Dans la plupart on exploite le sel en galeries; on livre à l'industrie et à l'agriculture le sel en blocs ou égrugé; le sel fin destiné à la consommation est préparé par dissolution et cristallisation.

Les substances sur lesquelles ont porté mes analyses proviennent presque toutes de la saline de Saint-Nicolas-Varangéville (Meurthe), que j'ai pu étudier dans tous ses détails et à plusieurs reprises, grâce à l'extrême obligeance de l'ingénieur distingué qui la dirige. M. Pfetsch, que je prie de recevoir ici tous mes remerciements, a mis à ma disposition les produits de cette belle usine, et j'ai pu, avec son concours, préparer des eaux mères et me procurer les matières dont l'examen m'a paru devoir être intéressant. Comme tout le sel gemme exploité dans le département de la Meurthe appartient au même banc, ce que je dirai des sels de Varangéville s'appliquera sans doute aux produits des autres salines de cette région.

La couche de sel aujourd'hui exploitée est la onzième en partant du sol; elle se trouve à 175 mètres de profondeur environ et sa puissance est de 5 mètres. Il y a quelques années, on extrayait le sel d'une couche supérieure, la 4<sup>e</sup>, située à 74 mètres seulement au-dessous du niveau du sol. Ces deux couches présentent, au point de vue chimique, une différence importante, signalée pour la première fois, je crois, par M. Becquerel. Le sel de la 4<sup>e</sup> couche contient des

quantités beaucoup plus notables de potasse que le sel de la 11<sup>e</sup> couche. On verra plus loin que cette remarque présente de l'intérêt au point de vue de la recherche des nouveaux métaux alcalins.

Le sel de la 4<sup>e</sup> couche est accompagné de gypse, de karsténite, de glaubérite et de polyhalite; ces deux dernières espèces paraissent manquer complètement dans la 11<sup>e</sup> couche, située comme la 4<sup>e</sup> au milieu des marnes.

*Sels et minéraux de la 4<sup>e</sup> couche.*

On rencontre dans cette couche du sel à des états de pureté très-différents. Il y a trois variétés bien distinctes : le sel blanc, le sel gris et le sel rougeâtre.

Le premier est du chlorure de sodium presque chimiquement pur; l'analyse spectrale, pas plus que les réactifs ordinaires, n'y décèle de substances étrangères.

*Sel gris.* — Ce sel doit sa couleur à un mélange d'argile; il contient, en outre, de petites quantités de sulfate de chaux.

*Sel rougeâtre.* — J'ai dosé le chlore, l'acide sulfurique et la chaux.

On a dissous 100 grammes de sel dans l'eau distillée, de manière à obtenir 1 litre de dissolution à 17° centigrades; la partie insoluble recueillie à part a été séchée: elle pesait 1<sup>gr</sup>,02.

On a dosé le chlore à l'aide d'une liqueur titrée d'azotate d'argent; deux dosages parfaitement concordants ont donné, pour 100 grammes de sel employé, 55<sup>gr</sup>, 138 de chlore, correspondant à 91<sup>gr</sup>, 09 de chlorure de sodium.

100 grammes de sel ont fourni 1<sup>gr</sup>, 996 de sulfate de baryte et 0<sup>gr</sup>, 433 de chaux; on n'a pas trouvé de magnésie. En supposant l'excès d'acide sulfurique dosé, combiné à la soude, on aurait, pour la composition de cet échantillon,

les nombres suivants :

Chlorure de sodium . . . . .	91,09 <sup>gr</sup>
Sulfate de soude . . . . .	0,13
Sulfate de chaux . . . . .	1,05
Matières insolubles . . . . .	3,03
Eau et matières non dosées..	4,70
	<hr/>
	100,00

10 kilogrammes environ de sel de la 4<sup>e</sup> couche ont été dissous dans l'eau ; la dissolution filtrée a été concentrée et l'on a enlevé le chlorure de sodium au fur et à mesure qu'il se déposait ; la liqueur a été ainsi réduite à 150 centimètres cubes environ. Cette eau mère a été précipitée par le bichlorure de platine ; on a obtenu quelques décigrammes de sel double de platine qui, examiné dans le spectroscope, n'a donné absolument que les raies du potassium. Un premier lavage, avec une très-petite quantité d'eau bouillante, a suffi pour le dissoudre entièrement. Comme on n'exploite plus cette couche, il ne m'a pas été possible de me procurer des eaux mères, provenant d'une quantité suffisante de sel gemme, pour m'assurer d'une manière définitive s'il renferme ou non les nouveaux métaux alcalins.

J'ai fait l'analyse spectrale de ce sel de la manière suivante : Dans la dissolution de 100 grammes de sel environ j'ai précipité la chaux par du carbonate d'ammoniaque pur ; le précipité, convenablement lavé, a été dissous dans une petite quantité d'acide nitrique pur, le nitrate évaporé à consistance sirupeuse et examiné au spectroscope ; il m'a donné les raies Ca $\alpha$ , Ca $\beta$  et Ca $\gamma$ , et la raie Sr $\delta$  faible. J'ai alors évaporé à siccité les nitrates, et le résidu a été repris par l'alcool absolu ; après avoir chassé l'alcool, on a de nouveau examiné le résidu qui a donné la raie Sr $\delta$  de la manière la plus nette. La lithine manquait complètement.

*Glauberite.* — Cette matière, qu'on rencontre exclusive-

ment dans la 4<sup>e</sup> couche, est englobée dans le sel gemme; elle est associée à de la karsténite. On distingue, par un examen attentif, deux substances bien différentes: l'une amorphe à cassure vitreuse, la polyhalite; l'autre brillante, lamelleuse, facilement clivable, la glaubérite. Cette dernière a seule été analysée complètement; elle est rouge brique, très-peu soluble dans l'eau, même à la température de l'ébullition.

23<sup>gr</sup>,65 de matière brute, mélange de glaubérite et de polyhalite, finement pulvérisée et tamisée, ont été dissous dans l'eau distillée, ce qui a exigé plusieurs jours de digestion à la température de l'ébullition. Ils ont laissé un résidu rouge-brique, terne, complètement insoluble dans l'eau bouillante, même en présence de l'acide azotique. Le résidu, préalablement calciné, pesait..... 0<sup>gr</sup>,100

Il s'est dissous en partie dans l'acide chlorhydrique concentré, la partie insoluble pesait, après lavage et calcination..... 0<sup>gr</sup>,050

La liqueur chlorhydrique présentait tous les caractères du perchlorure de fer; le résidu insoluble, toujours coloré en rouge, était constitué par de l'argile très-siliceuse. La glaubérite analysée laisse donc, pour 100 grammes, un résidu insoluble pesant 0<sup>gr</sup>,432, et formé de parties égales d'oxyde de fer et d'argile.

La couleur rouge persistante de ce résidu m'a engagé à y rechercher le vanadium. Pour cela, dans du carbonate de soude pur, en fusion dans un creuset de platine, j'ai versé 1 gramme environ de ce résidu insoluble; après avoir agité pendant quelques instants, j'ai laissé refroidir la masse, qui a ensuite été reprise par l'eau; après avoir filtré, j'ai ajouté à la liqueur quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque: il ne s'est manifesté aucune coloration, ce qui semble indiquer l'absence du vanadium.

L'analyse complète de la matière a été faite sur 1<sup>gr</sup>,991

par la méthode de M. H. Sainte-Claire Deville; elle m'a donné les nombres suivants :

	gr	En centièmes.
Matière insoluble. . . . .	0,005	0,25
Chaux . . . . .	0,378	19,03
Soude . . . . .	0,449	22,60
Magnésie . . . . .	0,029	1,45
Chlore . . . . .	0,088	4,43
Acide sulfurique . . . . .	1,072	53,52
	<hr/>	<hr/>
	2,021	101,28

On peut supposer les acides et les bases combinés de la manière suivante :

Ca O, SO <sup>3</sup> . . . . .	gr	
	0,918	49,65
Na O, SO <sup>3</sup> . . . . .	0,850	46,03
Mg O, SO <sup>3</sup> . . . . .	0,080	4,32
Na Cl. . . . .	0,148	»
	<hr/>	<hr/>
	1,994	100,00

La matière opaque à cassure vitreuse qui recouvre la glaubérite a été soumise à l'analyse spectrale. Pour cela, on a dissous dans l'eau bouillante une centaine de grammes de cette substance finement pulvérisée; après avoir filtré, on a versé du carbonate d'ammoniaque dans la liqueur; le précipité, lavé avec soin, a été dissous dans l'acide chlorhydrique et la dissolution des chlorures amenée presque à siccité. Examiné dans le spectroscopie, ce mélange a présenté les raies Na $\alpha$ , Ca $\alpha$ , Ca $\beta$ , Ca $\gamma$ , Li $\alpha$ , Sr $\delta$  et K $\alpha$ . Les raies de la chaux dominent les autres par leur intensité; la raie Li $\alpha$  est très-visible, les raies Sr $\delta$  et K $\alpha$  sont faibles. On a évaporé les chlorures à siccité, puis on a repris par l'alcool absolu; la raie Li $\alpha$  est devenue très-intense. Les chlorures insolubles dans l'alcool (KCl, CaCl) sont dissous dans l'eau et la dissolution précipitée par le bichlo-

rure de platine. La petite quantité de chloroplatinate ainsi obtenue est examinée dans l'appareil, on n'aperçoit que les raies de la potasse. Le sel est d'ailleurs très-facilement dissous par un premier lavage à l'eau bouillante; il ne renferme donc ni rubidium ni cæsium.

*Sels de la 11<sup>e</sup> couche.*

J'ai examiné deux variétés seulement des sels qu'on rencontre dans cette couche; comme dans les précédents échantillons, je me suis contenté de doser le chlore, l'acide sulfurique et la chaux, l'analyse complète de ces sels ne présentant aucun intérêt pour le but que je me proposais. Le sel indiqué sous le n<sup>o</sup> 1 est grenu, d'une structure toute particulière; il semble s'être déposé brusquement et constitue une couche de 30 centimètres de puissance qui repose immédiatement au-dessus de la marne qui sert de plancher à la galerie. Le sel n<sup>o</sup> 2 est le sel exploité communément et dont j'étudie plus loin les eaux mères.

*Sel n<sup>o</sup> 1.*

Na Cl. ....	gr 91,16
Ca O SO <sup>3</sup> . ....	0,80
Na O, SO <sup>3</sup> . ....	0,03
Matière insoluble. ....	3,15
Eau et matières non dosées. ....	4,86
	<hr/>
	100,00

*Sel n<sup>o</sup> 2.*

Na Cl. ....	gr 89,06
Ca O, SO <sup>3</sup> . ....	1,77
Matière insoluble. ....	3,32
Eau et matières non dosées. ....	5,85
	<hr/>
	100,00

L'analyse spectrale a décelé dans la chaux séparée de ses variétés de sels, et traitée comme je l'ai dit plus haut, des traces très-appreciables de strontiane. J'ai également reconnu la présence de la strontiane dans le sel rouge fibreux dont on rencontre quelques filons dans la 11<sup>e</sup> couche, ainsi que dans les gypses et les dolomies qui accompagnent le sel gemme dans le gisement qui nous occupe.

*Eaux mères et produits du raffinage du sel.*

Les matières provenant du traitement des sels gemmes que j'ai soumises à l'examen spectral sont de trois sortes : 1<sup>o</sup> eaux mères des poêles de concentration ; 2<sup>o</sup> croûtes calcaires formant les dépôts d'inscrustation de ces poêles ; 3<sup>o</sup> sel schlotteux enlevé dans le courant des manipulations.

a. *Eaux mères.* — M. Pfetsch, ingénieur-directeur de Saint-Nicolas-Varangéville, a installé d'une manière parfaite l'exploitation de la mine de sel par l'eau. Une machine à colonne d'eau d'une disposition particulière, due à cet ingénieur, descend de l'eau douce dans la mine et remonte de l'eau marquant 22 à 23<sup>o</sup> à l'aréomètre. Cette eau, qui a servi à séparer des blocs de sel gemme de trois en trois mètres environ, ce qui, en abrégant le travail, permet de faire sauter à la mine des masses de sel considérables relativement à la quantité de poudre employée, est amenée à sa sortie du puits dans des réservoirs où elle achève de se saturer. Elle est ensuite conduite dans des poêles d'évaporation, où elle est concentrée soit à feu nu, soit par de la vapeur circulant au-dessous de la poêle. C'est l'eau mère provenant d'une poêle à feu nu qui fonctionnait depuis trois semaines environ, que j'ai traitée. J'ai saliné moi-même dans un vase de cuivre étamé 200 litres de cette eau marquant 24<sup>o</sup> B. à la température de 15<sup>o</sup> ; j'ai séparé dans le cours de l'évaporation 75 kilogrammes de sel et j'ai réduit à 4 litres les 200 litres d'eau ; elle marquait alors

40° à l'aréomètre ; sa densité, déterminée directement à la température de 17° centigrades, a été trouvée égale à 1,410.

La présence du brome peut être très-facilement constatée dans cette eau, mais je n'ai pu y reconnaître celle de l'iode. Cette eau, examinée directement dans l'appareil, donne les raies  $Li\alpha$ ,  $Na\alpha$ ,  $Ca\alpha$ ,  $Ca\beta$ ,  $Ca\gamma$ ,  $Sr\delta$  de la manière la plus visible.

Pour rechercher le rubidium et le cæsium dans cette eau mère, j'ai procédé de la manière suivante :

200 centimètres cubes d'eau mère à 40° B. ont été précipités complètement par du carbonate de soude pur ; le précipité a été recueilli sur un filtre et lavé. On y a reconnu très-aisément la lithine et la strontiane. La liqueur limpide a été sursaturée par l'acide chlorhydrique pur, puis évaporée lentement et abandonnée au refroidissement. On a ainsi séparé la plus grande partie du chlorure de sodium qu'elle contenait. Dans cette dernière eau mère, on a versé du bichlorure de platine qui y a déterminé un précipité. Le chloroplatinate, lavé avec soin à l'eau froide et desséché, a été introduit dans la lampe du spectroscope. Il n'a donné que les raies du potassium ; on l'a ensuite lavé à plusieurs reprises avec de très-petites quantités d'eau bouillante, en examinant le résidu au spectroscope après chaque lavage. Les raies du potassium ont seules continué à apparaître. Le précipité s'est enfin dissous intégralement après un petit nombre de lavages. Je crois pouvoir conclure de là à l'absence du rubidium et du cæsium dans les sels de la 11<sup>e</sup> couche du banc de la Meurthe ; il est possible qu'il n'en soit pas de même du sel de la 4<sup>e</sup> couche, beaucoup plus riche en potasse, comme je l'ai indiqué plus haut. Malheureusement cette couche n'étant plus exploitée, je n'ai pu me procurer des eaux mères correspondant à une assez grande quantité de sel pour résoudre la question.

b. *Croûtes calcaires*. — Les incrustations qui se dépo-

sent au fond des poêles d'évaporation présentent la composition suivante :

Sulfate de chaux.....	49,1 <sup>gr</sup>
Carbonate de chaux.....	32,5
Chlorure de sodium, eau, magnésie, etc...	18,4
	<hr/>
	100,0

L'examen y a décelé la présence de la strontiane, accompagnée de traces de lithine.

c. *Sel schlotteux*. — Le schlott des mêmes eaux mères retient presque 80 pour 100 de sel marin et renferme en outre du sulfate et du carbonate de chaux. J'y ai trouvé :

Chlorure de sodium.....	77,2
Sulfate de chaux.....	5,9
Matières non dosées : eau, magnésie, etc.	16,9
	<hr/>
	100,0

La lithine et la strontiane sont également visibles dans le schlott.

B. — *Salines de Villefranche. — Eaux mères des sels de Bayonne.*

M. Kuhlmann, de Lille, auquel la science et l'industrie doivent tant d'importants progrès, exploite à Villefranche une mine de sel gemme dont le gisement diffère de celui des mines de l'est de la France. Le sel, en ce point, est accompagné de gypse, d'ophites et d'un calcaire particulier que M. Dufrénoy suppose résulter du contact des gypses et des ophites (1).

M. Kuhlmann fait venir à Lille le sel brut extrait de

---

(1) Mémoire pour servir à une description géologique de la France, par MM. Dufrénoy et Élie de Beaumont, 1834; t. II, p. 157.

la mine de Villefranche et le raffine dans ses usines. Je dois à son obligeance d'avoir pu examiner les eaux mères ne donnant plus de sel marin par concentration. Après avoir réduit 50 centimètres d'eau mère au tiers de son volume environ, j'ai observé le liquide dans l'appareil et j'ai vu se manifester d'une manière intense les raies  $\text{Li}\alpha$ ,  $\text{Na}\alpha$ ,  $\text{K}\alpha$  et  $\text{K}\beta$ . L'analyse spectrale n'indique pas trace de chaux dans ces eaux mères.

J'ai versé du bichlorure de platine dans 50 centimètres cubes environ d'eau mère non évaporée de nouveau, et j'ai obtenu un abondant précipité qui, après deux lavages à l'eau froide alcoolisée, a été observé dans le spectroscopie. Il m'a donné les raies  $\text{K}\alpha$ ,  $\text{K}\beta$ ,  $\text{Rb}\alpha$  et  $\text{Rb}\beta$ ; il n'y avait pas d'apparence des raies  $\text{Cs}\alpha$  et  $\text{Cs}\beta$ . Deux lavages à l'eau bouillante ont suffi pour enlever en grande partie le chloroplatinate de potassium: le résidu présentait alors les raies  $\text{Rb}\alpha$ ,  $\text{Rb}\beta$  avec une intensité extrême. Ces eaux mères sont donc riches en rubidium et ne contiennent pas de césium, au moins en quantité appréciable. Elles renferment assez de rubidium pour que j'aie pu songer un instant à les utiliser comme matière première pour l'extraction du nouveau métal, ce que j'aurais fait si je n'avais trouvé, comme on le verra plus loin, une source abondante de rubidium dans les salins de betterave.

Il me paraît intéressant de constater que, tandis que certains bancs de sel gemme renferment des quantités assez notables de rubidium associé à la lithine et au potassium, le nouveau métal fait complètement défaut dans les sels de l'Est de la France. Mais, je le répète, pour affirmer en toute certitude qu'il n'y a pas de rubidium dans les sels de l'Est, il faudrait pouvoir examiner les eaux mères des sels de cette région relativement riches en potasse, ce que je n'ai pu faire.

C. — *Eaux mères des marais salants du midi de la France.*

M. Lechâtelier, ingénieur en chef des mines, a mis obligeamment à ma disposition une trentaine de litres des dernières eaux mères (sels incristallisables) des marais salants du Midi. Ces eaux, résidus de l'extraction du chlorure de potassium, sont en grande partie constituées par des chlorure, iodure et bromure de magnésium. Elles n'ont reçu d'autre application que leur emploi comme bains médicaux. L'analyse spectrale n'y a décelé que la présence de la soude. Elles ne contiennent en quantités appréciables ni chaux, ni lithine, ni potasse. Elles sont également complètement dépourvues de rubidium et de césium. Il semble cependant au premier abord que la mer, réceptacle des eaux de lavage du globe entier, si l'on peut s'exprimer ainsi, doit contenir à peu près tous les corps qu'on rencontre dans le sein de la terre, ceux surtout qui, comme le lithium, le rubidium et le césium, forment des composés extrêmement solubles. Aussi, avant de me prononcer définitivement sur cette question, je me propose d'examiner, dès que j'en aurai la possibilité, la série des produits extraits des eaux de la mer par les procédés si remarquables que l'on doit à M. Balard.

Une vingtaine de kilogrammes de chlorure de potassium provenant des eaux de la Méditerranée ont été lavés méthodiquement, et le liquide fourni par cette opération a été soumis à l'analyse spectrale, qui n'y a fait découvrir aucun des métaux alcalins autres que le sodium et le potassium.

Enfin M. Boussingault m'a remis trois échantillons de sel recueillis par lui dans les singuliers puits de sel des Cordillères qui se sont fait jour à travers les terrains primitifs et qu'il a décrits dans le temps dans les *Annales de*

*Physique et de Chimie.* La petite quantité de matières que j'ai eue à ma disposition ne m'a pas permis d'y chercher avec quelque chance de succès les substances rares, qui ne peuvent en tous cas s'y rencontrer qu'en très-faibles proportions, d'après le résultat que m'a donné leur examen dans le spectroscope.

#### IV. — SALPÊTRES ET PRODUITS QUI S'Y RATTACHENT.

*Résidus de la fabrication des salpêtres français. — Résidus belges. — Eaux mères des salpêtriers. — Nitrate de soude naturel.*

Mon ami M. le capitaine Caron, directeur du laboratoire de chimie du Comité d'Artillerie, qui suivait avec intérêt mes recherches sur la diffusion des nouveaux métaux dans les matières alcalines, me proposa d'examiner à ce point de vue les résidus de la raffinerie de salpêtre de Paris, que sa position lui permettait de se procurer aisément.

Il eut l'obligeance de traiter, d'après mes indications, 1 kilogramme environ d'eau mère provenant du suintement des résidus par les temps humides. La liqueur provenant du lavage des sels fournis par l'évaporation à sec de ces eaux fut précipitée par le bichlorure de platine. Le chloroplatinate, lavé une vingtaine de fois avec de petites quantités d'eau bouillante, ne put se dissoudre entièrement. Le résidu desséché a été calciné au rouge sombre dans une capsule de platine, puis repris par l'eau pour séparer les chlorures du métal. La dissolution des chlorures évaporée à siccité donna quelques décigrammes d'un sel grisâtre que je soumis à l'analyse spectrale. J'observai les raies  $Cs\alpha$ ,  $Cs\beta$ ,  $Rb\alpha$ ,  $Rb\beta$  de la manière la plus nette; les raies  $Rb\gamma$ ,  $Rb\delta$  étaient à peine visibles; les raies  $K\alpha$  et  $K\beta$  se voyaient moins que celles des nouveaux métaux.

A peu près au même moment, M. Melsens voulut bien

me faire parvenir quelques kilogrammes de résidus des salpêtres belges ainsi que quelques litres d'eau mère provenant du raffinage de ce produit.

Les résidus solides et les eaux mères convenablement traités me fournirent des chloroplatinates insolubles dans une petite quantité d'eau bouillante. Ces sels, examinés au spectroscope, donnèrent avec les raies  $K\alpha$  et  $K\beta$ , les raies caractéristiques du rubidium, *sans trace de cæsium*; de plus, je constatai l'absence complète de lithine dans les résidus solides et dans les eaux mères.

Certain de l'existence des nouveaux métaux dans les résidus de la fabrication des salpêtres, je me suis adressé à M. Maurey, directeur de la raffinerie de Paris, dans le but d'obtenir des quantités suffisantes de matières pour y doser le rubidium et le cæsium et les extraire si cela était possible. M. le Commissaire des Poudres et Salpêtres, dont le concours m'a été très-utile, m'a remis les matières suivantes :

- 1° Résidus solides de la campagne de 1861;
- 2° Résidus solides de la campagne de 1862;
- 3° Eaux mères provenant du dernier traitement des résidus de 1862;
- 4° Eaux provenant du suintement de ces résidus par les temps humides.

J'ai traité environ 15 kilogrammes de chacune des sortes de résidus solides; 10 litres d'eaux mères des résidus de 1862 et 1  $\frac{1}{2}$  litre seulement des eaux de suintement.

Avant d'indiquer les résultats auxquels m'a conduit l'analyse de ces diverses matières, je rappellerai en quelques mots comment on les obtient. L'État achète le salpêtre brut destiné à la fabrication de la poudre. Le salpêtre est dissous dans l'eau dans des vases en cuivre et soumis à des cristallisations répétées; il est additionné dans le cours du traitement d'une petite quantité de gélatine destinée à clarifier les liqueurs en entraînant mécaniquement les matières étrangères qui s'y trouvent en suspension. Le magma pro-

duit par cette addition de gélatine est recueilli sur des filtres à claire voie où il s'égoutte complètement. Il constitue alors ce que je désigne sous le nom de *résidus solides*. Ces résidus, qui contiennent encore des proportions variables de salpêtre, pouvant s'élever jusqu'à 6 ou 7 pour 100, sont traités de nouveau par l'eau bouillante, filtrés, et la dissolution évaporée laisse déposer la presque totalité du salpêtre qu'elle renferme : ce sont les eaux mères provenant de ce traitement dont M. Maurey m'a remis 10 litres environ.

a. *Résidus de 1861.*

Ils consistent principalement en chlorures, carbonates, sulfates et nitrates alcalins; ils renferment de petites quantités de cuivre et de fer; je n'y ai reconnu ni chaux, ni alumine, ni magnésie. Pour les débarrasser de la matière organique, du fer et du cuivre, je les ai fondus dans des vases en fonte. Comme toutes mes analyses portent sur les résidus calcinés, j'ai dû déterminer exactement la perte que font subir à ces résidus l'évaporation et la calcination.

J'ai pris

Résidus de 1861 . . . . .	1 <sup>kil</sup> ,500
Qui pesaient après calcination . . . . .	1 <sup>kil</sup> ,210
La perte en eau et matières organiques correspond donc à . . . . .	290 <sup>gr</sup>
Soit à 29 pour 100 environ.	

1 kilogramme de résidu fondu correspond à 1<sup>kil</sup>,240 de résidu brut.

Après la calcination, la matière est très-blanche, sa dissolution est franchement alcaline. L'acide sulfhydrique, le sulfhydrate d'ammoniaque, l'ammoniaque, l'oxalate d'ammoniaque et le phosphate de soude n'y occasionnent aucun précipité.

Après avoir décomposé les carbonates par l'acide chlorhydrique et rendu la liqueur sensiblement acide, j'y ai versé du bichlorure de platine; le précipité abondant ainsi obtenu a été lavé deux ou trois fois avec de l'eau alcoolisée, puis, examiné au spectroscope; il a donné les raies  $\text{Na}\alpha$ ,  $\text{K}\alpha$ ,  $\text{K}\beta$  et des traces des raies  $\text{Rb}\alpha$ ,  $\text{Rb}\beta$ . Deux lavages avec une petite quantité d'eau bouillante ont suffi pour faire apparaître très-nettement ces dernières. Des lavages répétés jusqu'à ce que les raies du potassium aient à peu près complètement disparu, n'ont pas fait naître les raies du césium. J'ai dosé le rubidium et le potassium de la manière suivante :

On a dissous dans l'eau distillée 20 grammes de résidu calciné; la liqueur filtrée a été rendue franchement acide par l'addition d'acide chlorhydrique pur, puis précipitée par le bichlorure de platine. Lorsque le précipité a été complètement rassemblé, on a décanté la liqueur surnageante et lavé à plusieurs reprises le précipité avec de l'alcool à 40° étendu de son volume d'eau. Le précipité desséché pesait 0<sup>gr</sup>,608; il a été lavé à l'eau bouillante avec toutes les précautions indiquées par MM. Kirchhoff et Bunsen et essayé de temps à autre au spectroscope. Le résidu de chloroplatinate de rubidium, donnant des traces à peine visibles de potasse dans l'appareil pesait 0<sup>gr</sup>,127.

1000 grammes de résidu calciné renferment, d'après cela,

Chlorure de rubidium . . . .	2 <sup>gr</sup> ,76
Chlorure de potassium . . . .	13 <sup>gr</sup> ,02

1 kilogramme de résidu brut (non desséché) contient donc 2<sup>gr</sup>,22 de chlorure de rubidium.

b. *Résidus de 1862.*

1<sup>kil</sup>,500 de résidu brut ont perdu par calcination 330

grammes. 1 kilogramme de résidu calciné correspond, par conséquent, à 1<sup>kil</sup>, 280 de résidu brut.

Le dosage de rubidium fait, sur 20 grammes de résidu calciné, par le procédé que je viens d'indiquer, a fourni les résultats suivants :

Chloroplatinate de rubidium et de potassium. . . 1<sup>gr</sup>,687

Ce précipité est composé de :

Chloroplatinate de rubidium.....	0,180 <sup>gr</sup>
Chloroplatinate de potassium.....	1,507

1 kilogramme de résidu calciné renferme donc :

Chlorure de rubidium. . . . .	3,74 <sup>gr</sup>
Chlorure de potassium . . . . .	18,40

1 kilogramme de résidu brut contient 2<sup>gr</sup>,92 de rubidium.

Les résidus de 1862 sont, on le voit, plus riches en chlorure de rubidium que ceux de 1861, ce qui s'explique très-bien, si l'on songe que ces derniers sont depuis plus longtemps exposés à l'action de l'humidité de l'air, qui les appauvrit par les suintements qu'elle occasionne. Comme je le montrerai tout à l'heure, les eaux provenant de ce suintement sont près de trois fois plus riches en rubidium que les résidus dont je viens d'indiquer la composition.

### c. *Eaux mères des résidus de 1862.*

1 kilogramme de ces eaux mères laisse par évaporation et calcination un résidu blanc pesant 476 grammes.

Le dosage du rubidium, effectué sur 60 grammes de ce résidu, a donné les résultats suivants :

Chloroplatinate de rubidium et de potassium. . . 2<sup>gr</sup>,588

Ce mélange est constitué par :

Chloroplatinate de rubidium.....	gr
Chloroplatinate de potassium. ....	0,918
	1,670

D'après cela, 1 kilogramme de résidu calciné contient :

Chlorure de rubidium....	gr
	6,35
Chlorure de potassium. . .	8,06

1 kilogramme d'eau mère renferme donc 3<sup>gr</sup>,03 de chlorure de rubidium.

d. *Eau s'écoulant des tas de résidus de l'année 1862.*

1<sup>kil</sup>,500 de cette eau fortement colorée par les matières organiques ont été calcinés dans un vase en fonte; ils ont laissé un résidu pesant 650 grammes.

Le dosage du rubidium, effectué sur 10 grammes de ce résidu, a donné les résultats suivants :

Chloroplatinate de rubidium et de potassium. 1<sup>gr</sup>,615

Mélange composé de :

Chloroplatinate de rubidium. . . .	gr
	0,165
Chloroplatinate de potassium. . . .	1,450

1 kilogramme de résidu calciné renferme d'après cela :

Chlorure de rubidium. . . . .	gr
	6,85
Chlorure de potassium. . . . .	44,18

1 kilogramme d'eau mère contient donc 2<sup>gr</sup>,97 de chlorure de rubidium.

Je n'ai retrouvé de césium dans aucun des échantillons soit de résidus, soit d'eaux mères provenant de la Raffinerie de Paris, bien que ce métal existât sans aucun doute

dans les eaux qui avaient été remises à M. le capitaine Caron ; je ne puis m'expliquer l'absence de ce métal dans les matières que j'ai analysées, qu'en admettant que l'échantillon d'eau mère remis à M. Caron n'avait pas la même origine que ceux que j'ai examinés depuis, ou que tout au moins il était le résultat de traitements différents des opérations qui ont fourni les résidus dont j'ai parlé. Je reviendrai sur ce point à propos du chlorure de rubidium extrait des salins de betterave, et peut-être pourrai-je en donner une explication satisfaisante.

L'existence du rubidium une fois constatée dans les résidus du raffinage du salpêtre, je résolus d'étudier les diverses matières qui servent à fabriquer le salpêtre, ainsi que les produits secondaires qui résultent de la purification de ce sel, afin de découvrir les substances qui apportent le nouveau métal dans les salpêtres bruts.

MM. Kirchhoff et Bunsen avaient annoncé qu'on ne rencontre ni l'un ni l'autre des nouveaux métaux dans le nitrate de soude du Chili. Le traitement de 30 kilogrammes environ de ce corps et l'examen des eaux mères qu'ils me donnèrent, m'ont conduit à la même conclusion. Je ne rencontrai dans les nitrates de soude bruts que des traces insignifiantes de potasse, sans lithine, cæsium ni rubidium. Je savais déjà, d'autre part, que les chlorures de potassium extraits des eaux de la mer ne contiennent ni rubidium, ni cæsium en quantité appréciable. Je dus songer tout naturellement à analyser le chlorure de potassium provenant des salins de betterave. J'appris par M. Maurey que presque tout le salpêtre livré depuis plusieurs années à la raffinerie de Paris était préparé avec du nitrate de soude du Chili et du chlorure de potassium extrait des betteraves.

M. Lefebvre, de Corbehem, mit à ma disposition tous les produits nécessaires pour étudier complètement la ques-

tion; grâce à son bienveillant accueil, j'ai pu, dans son importante usine, suivre la fabrication du salpêtre dans tous ses détails et examiner les produits dont l'étude m'a paru intéressante au point de vue particulier qui m'occupait. Je prie M. Lefebvre et M. Martel, jeune chimiste très-habile, attaché à son établissement, de recevoir mes remerciements pour le concours qu'ils m'ont prêté dans cette partie de mes recherches.

Je ne pourrais, sans sortir du cadre que je me suis tracé, rappeler ici les procédés de fabrication du nitrate de potasse; je me bornerai donc à indiquer ce que sont les eaux mères que j'ai examinées. Des lavages et des concentrations méthodiques, effectués à des températures différentes, permettent d'extraire des salins de betterave quatre produits principaux: du sulfate de potasse, du carbonate de potasse, du carbonate de soude et du chlorure de potassium.

Ce dernier, après avoir été purifié par cristallisation, sert à obtenir avec le nitrate du Chili, par double décomposition, du chlorure de sodium et du nitrate de potasse. On peut fabriquer annuellement à Corbehem 1000 à 1200 tonnes de salpêtre. La quantité considérable de matières premières mises en traitement pour cette fabrication donne différentes eaux mères qu'on n'a plus intérêt à traiter de nouveau pour en extraire spécialement telle ou telle substance: toutes ces eaux mères sont réunies, et leur volume, pour une fabrication de 1 million de kilogrammes de salpêtre, peut s'élever à 45 ou 50 hectolitres. Ces eaux mères contiennent encore un peu de salpêtre, de petites quantités de cyanures, des matières organiques, du soufre et de l'iode en proportion assez notable; enfin elles renferment des chlorures, des carbonates et des sulfates. Abandonnées à elles-mêmes pendant quelque temps, elles laissent déposer des cristaux de sulfate de magnésie. La présence simultanée de nitrates, de sulfures et de matières organiques

dans ces eaux ne permet pas de les évaporer à siccité à feu nu, car elles détonent violemment et leur explosion peut causer des accidents graves.

J'ai pensé que si le chlorure de rubidium se trouvait dans les matières traitées à l'usine de M. Lefebvre, il devrait en grande partie se concentrer dans ces eaux mères. L'analyse que j'en ai faite a confirmé mes prévisions. Il suffit, en effet, de précipiter par le bichlorure de platine quelques centimètres cubes de ces eaux, préalablement traitées par l'acide chlorhydrique, pour obtenir un sel de platine, qui, lavé à deux ou trois reprises à l'eau froide, donne manifestement dans l'appareil les raies du rubidium; de même que les résidus de salpêtre, ces eaux m'ont paru ne pas contenir de cæsium.

J'ai dosé le rubidium en opérant sur 100 grammes d'eau mère. Je l'ai étendue d'eau afin d'avoir une liqueur limpide et non visqueuse, et j'y ai versé du bichlorure de platine après avoir ajouté de l'acide chlorhydrique.

100 grammes d'eau mère ont donné 2<sup>sr</sup>, 150 de sel de platine.

Ce mélange renfermait :

Chloroplatinate de rubidium.....	1,140
Chloroplatinate de potassium.....	1,010

D'après cela, 1 kilog. d'eau mère contient 4<sup>sr</sup>, 74 de chlorure de rubidium, presque deux fois autant que l'eau mère la plus riche de la raffinerie de Paris. L'analyse spectrale de l'eau mère, faite en introduisant, dans la flamme de l'appareil, l'eau n'ayant subi encore aucun traitement, y a décelé la présence de traces de chaux; je n'y ai rencontré aucun indice de lithine ni de strontiane.

Il va sans dire que les chiffres que je viens de donner,

tant pour les résidus de la fabrication du salpêtre que pour ceux du raffinage du même produit, n'ont rien d'absolu, la richesse de ces matières en potasse et en chlorure de rubidium devant nécessairement varier avec les conditions de traitement des substances qui ont servi à les obtenir. Les résultats analytiques que j'ai transcrits ici peuvent cependant donner une idée des quantités de chlorure de rubidium contenues dans ces divers résidus. Des observations postérieures à ces analyses m'autorisent à penser qu'on peut regarder les nombres ci-dessus comme étant plutôt inférieurs que supérieurs à la teneur moyenne en chlorure de rubidium des sels et des eaux mères dont il s'agit. J'ai eu occasion également de constater qu'il faut, pour éviter de perdre du chlorure de rubidium par volatilisation, avoir soin de ne pas trop élever la température dans la calcination des résidus. Il est encore d'autres précautions à observer dans le traitement de ces matières; mais je me réserve d'en parler à propos de l'extraction en grand du chlorure de rubidium. La découverte du nouveau métal dans les eaux mères de la fabrication des sels de potasse à l'aide des salins de betterave m'a amené à le rechercher dans les salins eux-mêmes, ainsi que dans les cendres d'un certain nombre de végétaux. Je réunis dans le chapitre suivant l'ensemble des résultats que j'ai obtenus.

## V. — PRODUITS VÉGÉTAUX.

*Salins de betterave. — Tabacs français et étrangers. — Cafés. — Thé. — Coca. — Raisins. — Cacao. — Colza. — Canne à sucre.*

Les salins de betterave sont, comme on le sait, le produit de l'incinération du résidu laissé par la mélasse après

qu'on en a extrait l'alcool. Année moyenne, d'après les chiffres dont je dois la connaissance à M. Lefebvre, 1700 kilogrammes de betterave du nord de la France donnent 100 kilogrammes de sucre brut, plus 50 kilogrammes de mélasse. On retire de ces 50 kilogrammes de mélasse 12 litres d'alcool à 36° et le résidu incinéré fournit 5<sup>kil</sup>,500 de salin.

En moyenne, on peut admettre pour la composition de ce salin (provenant des betteraves du Nord) les proportions suivantes :

Carbonate de potasse.....	34
Carbonate de soude.....	17
Chlorure de potassium.....	16
Sulfate de potasse.....	6
Matières insolubles : silice, phosphate, chaux, etc....	16
Eau.....	11
	<hr/>
	100

Les salins des départements de l'Ain et de la Somme contiennent généralement de 42 à 44 pour 100 de carbonate de potasse.

Je n'ai pu, à mon grand regret, l'époque n'étant pas convenable, me procurer des échantillons de salins de diverses provenances. Je me propose de faire, au point de vue de l'analyse spectrale, l'examen comparatif de salins fournis par des betteraves cultivées dans des sols très-différents les uns des autres par leur constitution géologique et chimique; j'étendrai, si cela m'est possible, cette étude aux végétaux dans les cendres desquels j'ai trouvé le rubidium en proportion notable.

#### *Salins de Corbehem.*

Je désigne sous ce nom un échantillon de salin que m'a

remis M. Lefebvre et qui présente la richesse moyenne en potasse des salins du Nord.

Pour doser le rubidium j'ai dissous dans l'eau distillée 20 grammes de salin. La dissolution filtrée a été traitée par l'acide chlorhydrique pour transformer les carbonates en chlorures. On a concentré un peu la liqueur, on l'a portée à l'ébullition et l'on y a versé du bichlorure de platine également bouillant en quantité insuffisante pour précipiter toute la potasse. Par le refroidissement il s'est déposé un précipité qui, séparé de la liqueur par décantation, lavé à l'alcool, étendu de son volume d'eau et séché, pesait 1<sup>er</sup>,787; le précipité, lavé à l'eau bouillante avec toutes les précautions nécessaires, a laissé un résidu de chloroplatinate de rubidium pur pesant 0<sup>er</sup>,090.

1 kilogramme de salin contient d'après cela 1<sup>er</sup>,87 de chlorure de rubidium. Je me suis assuré, en complétant la précipitation du potassium dans le liquide séparé du premier dépôt de chloroplatinate que tout le rubidium avait été précipité.

L'analyse spectrale du salin humecté par l'acide chlorhydrique y a décelé la présence de la chaux, de la soude et de la potasse et l'absence *complète* de lithine et de strontiane.

*Salins de Quesnoy-sur-Deule, près Lille.*

M. Corenwinder, auquel je dois d'avoir pu analyser un échantillon de salin de provenance certaine et les cendres de quelques végétaux dont je parlerai plus loin, m'a remis des salins provenant de betteraves récoltées sur ses terres et traitées dans son usine de Quesnoy.

Ce salin, blanc-grisâtre, spongieux, présente la composition moyenne des salins de bonne qualité.

J'ai dosé le rubidium en opérant sur 100 grammes et en observant les précautions indiquées plus haut. J'ai retiré

de 100 grammes de ce salin 0<sup>gr</sup>,456 de chloroplatinate de rubidium pur. 1 kilogramme de salin renferme donc 1<sup>gr</sup>,89 de chlorure de rubidium; je n'ai pas trouvé trace de lithine dans ce salin, l'analyse spectrale n'y fait reconnaître que la chaux, la soude et la potasse. Je noterai en passant le dégagement abondant d'ammoniaque qui se produit lorsqu'on dissout ce salin dans l'eau bouillante et le dégagement d'hydrogène sulfuré qui accompagne sa décomposition par l'acide chlorhydrique.

On voit d'après ces deux analyses que, pour les salins du nord de la France au moins, on peut admettre une richesse moyenne en chlorure de rubidium supérieure à 1<sup>gr</sup>,8 par kilogramme. A l'aide de cette donnée, sachant que, année moyenne, dans les conditions ordinaires, un hectare de terre produit environ 45 000 kilogrammes de betteraves, on peut calculer aisément ce qu'un hectare de terre planté en betteraves cède annuellement à cette plante de chlorure de rubidium.

45 000 kilogrammes de betteraves fournissent 145 kilogrammes de salins contenant au minimum 260 grammes de chlorure de rubidium. Ce chiffre n'est pas sans importance, ne serait-ce que pour prouver qu'il existe dans le sol des quantités considérables d'un métal qui avait jusqu'ici échappé aux investigations de la chimie.

Si l'on calcule maintenant la proportion de potassium soustrait au sol par le même poids de betteraves, on trouve, en supposant tout le potassium combiné à l'état de chlorure, qu'un hectare de terre planté en betteraves perd chaque année 86 kilogrammes environ de chlorure de potassium. Les poids de chlorure de rubidium et de chlorure de potassium enlevés chaque année au sol par la betterave se trouvent donc dans le rapport de 260 à 86 000, soit de 3000 environ.

La betterave n'est pas la seule plante qui puisse s'assimiler le rubidium: j'ai recherché le nouveau métal dans

les cendres d'un certain nombre de végétaux et je l'ai rencontré dans plusieurs en proportions notables. D'autres, au contraire, bien que riches en potasse, ne contiennent pas du tout de rubidium.

*Tabac de diverses provenances.*

Deux savants distingués, M. E. Rolland, directeur général des Tabacs, et M. Schlœsing, directeur de l'École d'application des Tabacs, m'ont mis à même, grâce à leur précieux concours, de faire l'analyse spectrale de cendres de tabacs de provenances variées et bien connues. M. Schlœsing a bien voulu incinérer dans son laboratoire des feuilles de tabac choisies par lui dans les tabacs récoltés dans les pays suivants : Havane, Virginie, Algérie, Kentucky, Hongrie, Macédoine, département du Nord.

Ces cendres ont subi le même traitement que les salins de betterave; leur analyse spectrale m'a donné les résultats que je réunis dans le tableau suivant, en y joignant les renseignements que je dois à M. Schlœsing sur la qualité des tabacs et leur richesse en nicotine.

ORIGINE.	USAGE.	QUALITÉ.	NICOTINE p. 100	POTASSE	LITHINE.	RUBIDIUM.	OBSERVATIONS.
Havane (1) ..	A fumer.	Tr.-bonne.	2 à 3	Beaucoup.	Tr.-visibl.	Tr.-visibl.	Tr.-combustible.
Kentucky....	Id.	Bonne.		Abondante	Id.	Id.	
Virginie. ...	A priser.	Id.	6 à 7	Id.	Pas trace.	Id.	Id.
Algérie. ....	A fumer	Mauvaise.	3 à 4	Peu	Tr.-visibl.	Id.	Incombustible.
Hongrie. ...	Id.	Tr.-bonne.	2	Abondante	Id.	Id.	Tr.-combustible.
Macédoine ..	Id.	Tr.-mauv.	0	Peu.	Id.	Id.	Incombustible.
Lille (dép. du Nord). ...	Id.	Bonne.	6 à 7	Beaucoup	Beaucoup.	Id.	Fort.

(1) Résidu provenant de l'évaporation à sec des eaux de lavage des feuilles.

Comme on le voit, dans toutes les espèces de tabac examinées il y a de la lithine, sauf dans les cendres du Virginie, où je n'en ai pas vu trace.

Il ne paraît y avoir aucun rapport entre la présence du rubidium et la quantité de nicotine contenue dans le tabac, puisque le Macédoine, qui ne contient pas du tout de nicotine, est aussi riche en rubidium que les tabacs de Virginie et du département du Nord, qui renferment jusqu'à 7 pour 100 de cet alcaloïde.

Le rubidium se trouve probablement à l'état de sel organique (citrate ou malate) dans les feuilles du tabac.

La proportion du nouveau métal m'a paru très-variable dans les diverses espèces que j'ai examinées. Les cendres des tabacs de Macédoine, des environs de Lille et de la Havane m'ont semblé renfermer des proportions plus notables du nouveau métal que celles des autres espèces. N'ayant pu opérer que sur des quantités assez faibles de matière, je ne puis donner encore un dosage exact du rubidium. Cependant, d'après deux essais faits sur les cendres du Virginie et du Macédoine, je crois pouvoir avancer que la proportion de rubidium ne s'élève pas à 1 millième dans les cendres de ces tabacs. J'ai trouvé, par l'analyse spectrale, dans les cendres de toutes les espèces mentionnées plus haut, des quantités *variables* de soude, l'intensité de la raie  $\text{Na}\alpha$ , toutes choses égales d'ailleurs, augmentant sensiblement lors de l'introduction dans la flamme d'un peu de cendres humectées d'acide chlorhydrique pur. Le tabac de Virginie notamment donne la raie  $\text{Na}\alpha$  avec une intensité remarquable. Il ne me paraît plus possible, d'après cela, d'admettre, comme on le faisait jusqu'ici, l'absence complète de soude dans le tabac.

*Cafés. — Thés. — Coca. — Cacao. — Canne à sucre. —  
Cendres de colza. — Fucus.*

J'ai soumis à l'analyse spectrale les cendres provenant de l'incinération de ces divers végétaux. Le tableau suivant représente l'ensemble des résultats que m'a donnés cet examen.

MATIÈRES EXAMINÉES.	CENDRES p. 100.	POTASSE.	LITHINE.	RUBIDIUM.	OBSERVATIONS.
Café Moka. . . . .	12	Abondante	Pas trace.	Abondant.	Ces cendres ont été obtenues par la calcination ménagée des végétaux préalablement desséchés à l'étuve.
— Martinique..	13	Id.	Id.	Id.	
— Java rouge. .	11	Id.	Id.	Id.	
— Calcutta. . . .	10	Moins.	Id.	Id.	
Thé Pekao. . . . .	12	Beaucoup.	Id.	Moins.	
Colza (1) . . . . .	"	"	Id.	Pas trace.	
Cacao Para. . . . .	14	Beaucoup.	Id.	Id.	
— Caracas. . . . .	14	Id.	Id.	Id.	
Canne à sucre (2).	"	Pas.	Id.	Id.	
Coca (3) . . . . .	"	Beaucoup.	Visible.	Tr.-visibl.	
Fucus . . . . .	"	Pas.	Pas trace	Pas trace.	

(1) Carbonate de potasse fait à Corbehem avec des cendres de colza.  
 (2) Cendres remises par M. Corenwinder.  
 (3) Remis par M. Moreno-Mals, ex-chirurgien en chef des armées du Brésil.

Il résulte de cet ensemble d'analyses que les fruits du caféier et les feuilles du thé renferment du rubidium, tandis que les cendres de cacao, quoique très-riches en potasse, n'en contiennent pas trace; de plus, aucun des produits végétaux compris dans ce tableau, sauf la coca, n'a présenté les raies caractéristiques de la lithine. Je reviendrai un peu plus loin sur ce fait, qui mérite de fixer l'attention.

*Tartres bruts. — Raisins.*

Pour clore cette liste déjà un peu longue, il me reste à

dire quelques mots de l'examen spectral des eaux mères provenant de la fabrication de l'acide tartrique.

M. Kestner, de Thann, auquel on doit l'importante découverte de l'acide paratartrique, a mis à me procurer les matières nécessaires à mes recherches un empressement dont je lui suis très-reconnaissant. Je dois de plus à son gendre, M. Scheurer-Kestner, des renseignements intéressants sur le mode de traitement des tartres bruts.

Les produits de l'usine de Thann, que j'ai examinés, m'ont permis de constater d'une manière certaine la présence du rubidium dans les tartres qui proviennent des vins d'Alsace et de ceux du Midi, car les tartres bruts raffinés chez M. Kestner sont de provenances diverses. L'analyse spectrale des dernières eaux mères de la fabrication de l'acide tartrique y a décelé la présence de la potasse, de traces de lithine et de quantités de rubidium très-notables. De même que, pour les tabacs et les autres végétaux dont j'ai parlé précédemment, je ne saurais aujourd'hui indiquer la proportion exacte du rubidium contenu dans les tartres provenant du raisin.

Je me réserve de continuer mes recherches et de les compléter par l'analyse comparative des sols et des végétaux qui y croissent. Ce n'est que lorsque j'aurai pu déterminer à la fois dans les cendres des diverses parties des végétaux, et dans les terrains où ont crû ces derniers, les quantités de potassium, de lithium et de rubidium qui s'y trouvent, que je pourrai tenter de tirer une conclusion relativement au rôle de ces divers alcalis dans la végétation. Tout incomplètes que soient les analyses rapportées dans ce Mémoire, je crois cependant possible d'en déduire, au point de vue de la faculté d'assimilation des végétaux, quelques conséquences intéressantes.

Nous ne savons absolument rien sur les procédés à l'aide desquels un végétal, puisant dans le sol et dans l'atmosphère

de l'hydrogène, du carbone, de l'oxygène et de l'azote, forme, suivant sa nature, du sucre, de la nicotine, de l'amidon, etc. Le chimiste ne peut que constater la présence de ces composés, il ne lui est pas possible d'invoquer telle ou telle action physique ou chimique pour expliquer d'une manière plausible la formation de ces substances toujours identiques à elles-mêmes dans le même végétal, quelle que soit, ou à peu près, la nature du sol qui l'a nourri. Sous l'influence de la vie, par une action mystérieuse comme la plupart de celles qui se produisent au sein des organismes vivants, la belladone et la betterave, par exemple, croissant côte à côte dans le même champ, se nourrissant des mêmes éléments, vont donner l'une du sucre, l'autre un alcaloïde éminemment vénéneux, l'atropine. Les végétaux possèdent donc une faculté assimilatrice toute spéciale dont les réactions chimiques ne sauraient rendre compte et qui dépend de la vie. Non-seulement ils peuvent, avec quatre corps simples, carbone, hydrogène, oxygène et azote, donner naissance à une multitude de combinaisons différentes les unes des autres, mais ils savent choisir dans les éléments minéraux que renferme le sol ceux qui leur conviennent et laisser les autres. Cette faculté d'absorption est mise en évidence d'une manière curieuse par les analyses que j'ai rapportées plus haut, et sur la comparaison desquelles je désire insister un instant.

J'ai examiné, au point de vue de leur teneur en alcalis, les cendres de trois végétaux très-différents croissant dans le même sol ; ce sont : la betterave, le tabac et le colza. Quatre métaux alcalins : le sodium, le potassium, le rubidium et le lithium, existent dans les terrains des environs de Lille où ont été récoltées les plantes dont je parle. En comparant les analyses rapportées précédemment, on voit que :

1<sup>o</sup> Le colza prend de la soude et de la potasse et pas trace de lithium ni de rubidium.

2° La betterave s'assimile le potassium, le sodium et des quantités notables de rubidium et laisse le lithium.

3° Enfin le tabac fixe du potassium, du rubidium et du lithium, et ne prend pas ou prend à peine de sodium.

Le café et le thé, comme nous l'avons vu, s'assimilent du rubidium et pas de lithium. La canne à sucre et le cacao ne prennent ni l'un ni l'autre de ces métaux. Une observation très-curieuse faite, au sujet de mes recherches, par M. Bunsen trouve naturellement sa place ici et vient confirmer ce que j'ai avancé sur la faculté d'absorption de certains végétaux. M. Bunsen m'écrivait il y a quelques semaines : « Je voulais vous envoyer pour vos recherches des cendres de végétaux qui ont crû sur un gisement de lépidolithe. Mais j'ai dû abandonner mon projet, parce qu'ayant recherché avec soin le rubidium dans la petite quantité de cendres qu'on m'avait remises comme échantillon, je n'ai pas trouvé de traces du nouveau métal. » Ainsi, chose très-remarquable, des plantes venues sur un terrain très-riche en rubidium n'en ont pas fixé dans leur organisme. Il est certain que ces végétaux, dont je ne connais pas le nom, n'étaient ni la betterave ni le tabac. Il y aura assurément de l'intérêt à faire des recherches dans cette voie, surtout avec l'admirable méthode dont nous disposons aujourd'hui.

Grâce à l'extrême sensibilité des procédés de l'analyse spectrale, il sera peut-être possible d'élucider en quelques points la fonction encore si obscure de l'absorption, en faisant croître dans des sols artificiels auxquels on aura ajouté les différents métaux alcalins, diverses espèces végétales. J'ai entrepris dans cette direction des essais dont je ne connais pas encore les résultats.

Les faits qui précèdent me paraissent mettre hors de doute l'existence dans le sein de la terre de quantités considérables de rubidium. D'où vient ce métal ? Quels sont les minéraux qui en enrichissent le sol ? C'est ce que nous

ne savons pas encore. Il est à peu près impossible d'admettre que les lépidolithes, le pétalite et la triphylline soient les seules espèces minérales riches en rubidium; déjà M. Schrötter en a signalé l'existence dans le mica de Zinnwald; moi-même, dans l'espoir de trouver un gisement abondant des nouveaux métaux alcalins, j'ai commencé des analyses d'un certain nombre de minéraux que m'avait remis, quelque temps avant sa mort, le savant éminent, le maître à jamais regrettable dont la science déplore la perte récente, M. H. de Senarmont. L'examen du feldspath ou de quelque autre minéral aussi commun nous fera sans doute découvrir une source abondante de rubidium dans les couches dont les produits de désagrégation constituent en majeure partie les sols argileux qui cèdent le nouveau métal à la betterave et au tabac.

*Cuivre normal des végétaux.*

En terminant, il me reste à dire quelques mots du cuivre normal des végétaux. Dans le cours des nombreuses analyses spectrales que j'ai faites au laboratoire de l'École Normale depuis un an, j'ai fréquemment constaté la présence dans les régions verte et bleue du spectre de raies brillantes n'appartenant ni à la strontiane, ni à la baryte, ni à aucun des métaux alcalins. Après avoir été pendant quelque temps embarrassé par la présence de ces raies nouvelles pour moi, j'ai eu l'idée de comparer le spectre des cendres en question avec celui du cuivre, et j'ai reconnu la concordance des raies observées dans les végétaux avec les raies les plus brillantes du cuivre. Je ne saurais attribuer la présence de ces colorations vertes et bleues que j'ai observées très-nettement dans les cendres de presque toutes les espèces de tabac que j'ai examinées et dans celles de la betterave, qu'à l'existence de cuivre normal dans ces végétaux; car, dans la

crainte que le cuivre ne provint des vases dans lesquels les incinérations avaient été faites, j'ai brûlé moi-même dans un vase parfaitement exempt de cuivre des feuilles de tabac et d'autres végétaux préalablement lavées, et j'ai constaté dans leurs cendres les raies dont je viens de parler.

Je signale ce fait, moins pour indiquer l'emploi qu'on peut faire du spectroscope pour reconnaître l'existence de petites quantités de cuivre, que pour éviter aux chimistes l'embarras dans lequel m'a placé pendant quelque temps l'apparition de raies étrangères à celles des métaux alcalins et alcalino-terreux. En effet, j'ai voulu apprécier directement la limite de sensibilité sur laquelle on peut compter dans la recherche du cuivre à l'aide de l'analyse spectrale, et j'ai reconnu que des quantités de ce métal dont on peut encore, d'une manière certaine, constater l'existence par le cyanure jaune de potassium ne sont pas appréciables dans le spectroscope; l'ammoniaque elle-même me paraît un réactif plus sensible que l'observation du spectre.

Après avoir énuméré les diverses sources nouvelles du rubidium et du cæsium, il me reste à décrire les sels que j'ai préparés avec le chlorure extrait des salins de betterave et des résidus de salpêtres. Je consacrerai à cette partie de mon travail un dernier chapitre.

## VI. — DES SELS DE RUBIDIUM.

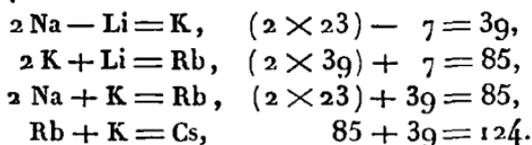
### *Extraction et préparation.*

MM. Kirchhoff et Bunsen n'ont eu à leur disposition pour leur magnifique travail sur les nouveaux métaux qu'une trentaine de grammes environ de chlorures de rubidium et de cæsium; ils ont été assez habiles pour arriver avec cette faible quantité de matière à isoler les métaux, à en déterminer exactement l'équivalent et à préparer les sels les plus importants. Ils ont fait connaître les oxydes, carbonates, sulfates, nitrates et chlorures de cæsium et de

rubidium. Après avoir extrait des salins de betteraves, par les procédés que je décrirai plus loin, environ 400 grammes de chlorure de rubidium, j'ai dû songer à préparer quelques sels nouveaux de ce métal. Je dois dire tout d'abord que je n'ai pas tenté la réduction du métal. La seule raison qui a empêché jusqu'ici M. Bunsen de préparer du rubidium métallique en quantité suffisante pour en étudier les propriétés d'une manière complète, c'est le défaut de matière première. Aujourd'hui M. Bunsen possède assez de chlorure de rubidium pour effectuer la réduction du métal par un procédé quelconque, et je pense que c'est à lui seul qu'appartient de montrer le premier échantillon de rubidium métallique.

Je n'ai pas non plus déterminé l'équivalent de ce métal, M. Bunsen m'ayant écrit qu'il venait d'en faire deux nouvelles déterminations avec du chlorure tout à fait pur, parfaitement exempt de potassium, et que le nombre 85,36 auquel l'ont conduit ces analyses concorde exactement avec celui qu'il a donné dans le Mémoire inséré dans les *Annales* (1).

Je rappellerai seulement, à propos de l'équivalent des nouveaux métaux, le rapprochement suivant que j'ai indiqué en note dans ma traduction du deuxième Mémoire de MM. Kirchhoff et Bunsen, rapprochement qui me paraît intéressant :



Je désirais indiquer les motifs qui ne m'ont pas permis

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIV.

Depuis le moment où ce Mémoire a été rédigé, M. le D<sup>r</sup> Piccard, du laboratoire d'Heidelberg, a publié sur le rubidium un travail dont j'aurai à parler un peu plus loin et dans lequel il fixe l'équivalent de ce métal à 85,41 d'après de nouvelles expériences.

de m'occuper du métal et de son équivalent, afin d'aller au-devant d'un reproche qu'on aurait pu me faire si j'avais gardé le silence à ce sujet.

*A. Extraction en grand du chlorure de rubidium.*

J'ai principalement utilisé deux matières pour préparer du chlorure de rubidium pur : les résidus de la raffinerie de salpêtre de Paris que M. Maurey m'a remis et dont j'ai indiqué le traitement p. 52 et suiv., et les eaux mères de l'usine de M. Lefebvre de Corbehem. J'insisterai ici seulement sur le traitement de ces dernières.

Ces eaux, comme je l'ai dit plus haut, sont constituées par le mélange de toutes les dernières eaux mères de l'usine; elles ne laissent plus déposer, par l'évaporation, de sels directement utilisables, et pour ne pas les perdre on les incinère avec de la sciure de bois; le salin fourni par cette opération, mélangé à des salins bruts, rentre dans le traitement.

8 hectolitres environ de ces eaux mêlées à de la sciure de bois et à une petite quantité de nitrate de soude ont été incinérés par les soins de M. Lefebvre; ils ont laissé un résidu pesant 420 kilogrammes qui, lessivé à chaud avec le moins d'eau possible, a donné une dissolution concentrée que l'on a évaporée sous mes yeux, à l'usine de Corbehem, de manière à la réduire à 1 hectolitre environ. Pendant l'évaporation, on a saliné à diverses reprises et l'on a retiré de la poêle environ 200 kilogrammes de sels consistant principalement en carbonates, chlorures et sulfates alcalins.

J'ai examiné à part les sels déposés et leurs eaux mères, et j'ai dosé le rubidium dans ces deux produits.

*Sels déposés pendant l'évaporation.*

On a dissous 50 grammes de sels dans l'eau distillée et l'on a filtré la liqueur qui a ensuite été portée à l'ébulli-

tion. On y a alors versé du bichlorure de platine en quantité insuffisante pour précipiter tout le potassium. Le chloroplatinate, lavé avec les précautions indiquées précédemment et ne donnant dans l'appareil que les raies du rubidium, pesait  $0^{\text{sr}},337$ , ce qui correspond à  $0^{\text{sr}},140$  de chlorure de rubidium.

D'après cela, 1 kilogramme des sels déposés dans cette concentration renferme  $2^{\text{sr}},81$  de chlorure de rubidium.

*Eaux mères.* — Les eaux mères séparées des sels et filtrées à travers une chausse marquaient  $35^{\circ}$  à l'aréomètre.

100 grammes de ces eaux ont fourni  $1^{\text{sr}},841$  de chloroplatinate de rubidium correspondant à  $0^{\text{sr}},765$  de chlorure de ce métal : par conséquent 1 kilogramme de ces eaux mères renferme  $7^{\text{sr}},5$  de chlorure de rubidium. On voit que les sels qui se séparent dans la concentration des eaux contiennent plus du tiers en poids du chlorure de rubidium qui reste en dissolution, résultat analogue à celui que M. Bunsen a reconnu de son côté (*voir* page 18).

Ce sont ces eaux mères qui m'ont servi à préparer une partie du chlorure que j'ai transformé en divers sels de rubidium.

Après avoir séparé, comme je l'ai dit plus haut, le nouveau métal à l'état de chloroplatinate de rubidium, j'ai purifié ce sel avec tout le soin possible, et je l'ai réduit par l'hydrogène sec et pur. J'ai pu ainsi obtenir 395 grammes de chlorure de rubidium bien cristallisé et présentant, avec la composition du sel préparé par M. Bunsen, la même forme cristalline et les mêmes propriétés.

#### *Carbonate d'oxyde de rubidium.*

Je me suis servi exclusivement pour préparer les sels de rubidium du carbonate pur. On se rappelle que le procédé décrit par MM. Kirchoff et Bunsen pour la préparation du carbonate consiste à prendre le sulfate d'oxyde de ru-

bidium, à le précipiter par l'eau de baryte, à traiter, après filtration, la dissolution caustique par le carbonate d'ammoniaque et à évaporer à siccité. On enlève l'excès de baryte en dissolvant la masse dans l'eau.

Ce procédé assez long, qui présente en outre l'inconvénient d'introduire de la baryte dans les dissolutions, m'a paru pouvoir être simplifié de la manière suivante :

On fait bouillir pendant un temps suffisamment long le chlorure de rubidium avec un grand excès d'acide nitrique pur, en ayant soin d'ajouter assez d'acide pour transformer la totalité du chlorure en nitrate. Lorsque l'opération est terminée, ce qu'il est facile de constater à l'aide d'une goutte d'azotate d'argent en dissolution, on chauffe dans une capsule de platine le nitrate d'oxyde de rubidium avec un excès d'acide oxalique, en ayant soin d'ajouter à la fin de l'opération un petit fragment d'acide tartrique. La décomposition est complète à assez basse température, et l'on obtient du carbonate qui présente toutes les propriétés que MM. Kirchhoff et Bunsen lui ont reconnues. Il est excessivement alcalin, déliquescent au plus haut point, s'échauffe fortement au contact de l'eau, et est à peu près insoluble dans l'alcool absolu bouillant. 100 parties d'alcool, en effet, ne dissolvent que 0,74 de carbonate de rubidium. En examinant à l'appareil le carbonate ainsi préparé, j'ai été très-étonné de constater la présence de traces de césium; cela m'a expliqué pourquoi j'avais rencontré ce métal dans l'un des résidus de la raffinerie dont j'ai parlé plus haut. Les betteraves enlèvent au sol des quantités infiniment petites de césium, mais elles en enlèvent. Il paraît, d'après ce qui précède, qu'il faut opérer sur des masses un peu considérables de salins pour pouvoir y reconnaître la présence du césium. En effet, j'ai traité par l'alcool absolu bouillant 20 grammes de carbonate extrait des eaux mères des salins de betterave, et j'ai obtenu un résidu de carbonate de césium dont le poids s'élevait à peine à quelques centi-

grammes. L'étude que j'ai commencée des terrains où ont poussé les betteraves dont j'ai examiné les salins, me permettra de décider si le cæsium est moins facilement absorbé par les betteraves, ou, ce qui me paraît infiniment plus probable, si le cæsium est moins abondant dans la nature que le rubidium, comme tout jusqu'ici fait pencher à l'admettre.

J'ai préparé par le procédé que je viens de décrire environ 300 grammes de carbonate de rubidium pur, qui m'ont servi à obtenir les sels suivants :

1° *Sels minéraux.*

Azotate.  
Sulfate.  
Fluosilicate.  
Chromate neutre.  
Bichromate.  
Chlorochromate.  
Arséniate.  
Chlorure double de fer et de rubidium.

2° *Sels organiques.*

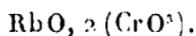
Oxalate neutre.  
Bioxalate.  
Quadroxalate.  
Oxalate double de cuivre et de rubidium.  
Acétate.  
Bitartrate.  
Tartrate double d'antimoine et de rubidium.  
Tartrate double de fer et de rubidium.  
Tartrate double de cuivre et de rubidium.  
Citrate.  
Benzoate.

Je décrirai la plupart d'entre eux, me réservant d'examiner plus tard les propriétés et la composition de ceux que je n'ai pu jusqu'ici me procurer qu'en trop petite quantité

pour en faire une étude approfondie. Je joindrai à la description des produits préparés par moi les caractères et les formes cristallines de quelques autres sels récemment étudiés par M. le D<sup>r</sup> Piccard, du laboratoire de Heidelberg.

L'azotate et sulfate ont été obtenus pour la première fois par M. Bunsen. Je ne me suis proposé en les analysant de nouveau que de m'assurer, par la comparaison des résultats de mon analyse avec celles de M. Bunsen, du degré de pureté du produit extrait des salins de betterave. Deux analyses du sulfate m'ont conduit à admettre le nombre 85,4 pour équivalent du rubidium, et à calculer en partant de ce nombre la composition des sels nouveaux de rubidium que je vais décrire.

*Bichromate de rubidium.*



Le bichromate de rubidium s'obtient facilement, soit en sursaturant à chaud par l'acide chromique une dissolution de carbonate d'oxyde de rubidium, soit en fondant le carbonate ou le nitrate de ce métal avec de l'oxyde de chrome, reprenant par l'eau et concentrant la dissolution; il forme des cristaux assez volumineux, durs, rappelant tout à fait par l'aspect le bichromate de potasse.

Les cristaux que j'ai mesurés étaient très-petits et réfléchissants seulement sur les faces les plus développées d'un prisme que certaines incidences encore mal déterminées me font présumer devoir être oblique. On trouve dans cette zone des angles de  $65^{\circ} 47'$  et de  $114^{\circ} 13'$ , qui sont à peu près identiques à ceux que M. Schabus a mesurés sur le bichromate de potasse ( $p : b = 114^{\circ} 25'$ ) (\*). Je n'ai pu trouver de cristaux assez gros ni assez complets pour déterminer les angles du pointement. Il est probable cependant, d'a-

---

(\*) Voir RAMMELSBERG, *Handbuch der Crystallographischen Chemie*: 1855.

près ce que je viens de dire, que les deux sels de potassium et de rubidium correspondants sont isomorphes.

1<sup>er</sup>, 463 de bichromate ont été dissous dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique pur; on a ajouté de l'alcool à la dissolution, et l'on a abandonné le tout à l'étuve pendant un certain temps; on a ensuite sursaturé par l'ammoniaque; l'oxyde de chrome, lavé et desséché, pesait 0<sup>er</sup>, 591.

La liqueur et les eaux de lavage ont été évaporées avec précaution à siccité en présence d'un excès d'acide chlorhydrique; le chlorure, légèrement chauffé pour chasser le sel ammoniacal, a été redissous dans l'eau et précipité par le bichlorure de platine; le chloroplatinate, lavé et desséché, pesait 2<sup>er</sup>, 150.

La composition du sel est donc la suivante :

		Calculé.	Trouvé.
2 CrO <sup>3</sup>	{ 2 Cr. . . . .	53,4	
	{ O <sup>6</sup> . . . . .	48,0	52,1
RbO	{ Rb. . . . .	85,4	
	{ O. . . . .	8,0	47,2
		<hr/>	<hr/>
		194,8	100,0
			100,1

En abandonnant à elle-même l'eau mère très-concentrée dans laquelle s'étaient déposés les cristaux de bichromate, on a obtenu à la fin de l'évaporation des cristaux jaune clair de chromate neutre.

*Chromate neutre de rubidium.*



Le chromate neutre de rubidium s'obtient aisément, soit en ajoutant du carbonate de rubidium à une dissolution de bichromate, soit en fondant du nitrate ou du carbonate avec de l'oxyde de chrome et reprenant par l'eau. Il a une réaction alcaline; sa dissolution est d'un beau jaune; il se

comporte en général comme le chromate neutre de potasse. Il est isomorphe avec



Sa forme a été déterminée par M. le D<sup>r</sup> Piccard (\*). Il a trouvé entre les axes les rapports suivants :

$$a : b : c = 0,7490 : 1 : 0,5665,$$

qui correspondent à la forme principale avec des angles à la base de  $113^{\circ}18'$  et des angles au sommet de  $131^{\circ}24'$  et  $86^{\circ}46'$ .

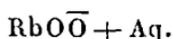
L'analyse du chromate neutre a été faite exactement comme la précédente.

$1^{\text{er}}$ ,052 de chromate neutre m'ont donné  $0^{\text{er}}$ ,285 d'oxyde de chrome et  $2^{\text{er}}$ ,135 de chloroplatinate de rubidium.

Le sel présente donc la composition suivante :

		Calculé.	Trouvé.
CrO <sup>3</sup> . . .	50,7	35,2	35,6
RbO . . . .	93,4	64,8	65,2
	<u>144,1</u>	<u>100,0</u>	<u>100,8</u>

*Oxalate neutre d'oxyde de rubidium.*



On peut obtenir très-facilement l'oxalate neutre en décomposant exactement une dissolution de carbonate de rubidium

(\*) Pendant que je préparais les sels de rubidium que je décris dans ce travail, l'un des élèves de M. Bunsen, M. le D<sup>r</sup> Piccard, étudiait de son côté les composés du même métal. M. Piccard avait mesuré les angles du chromate neutre de rubidium et des oxalates neutre et acide de ce métal. M. Bunsen a bien voulu m'en réserver l'analyse. Quant aux autres sels que j'ai étudiés, ils n'ont pas été préparés dans le laboratoire de Heidelberg.

par l'acide oxalique pur, concentrant la dissolution et l'abandonnant à la cristallisation.

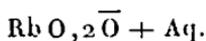
D'après M. Piccard, le sel est isomorphe avec l'oxalate neutre de potasse.

1<sup>er</sup>,618 d'oxalate neutre, desséchés à 160°, ont perdu 0<sup>sr</sup>,227. Le sel anhydre, pesant 1<sup>er</sup>,391, a été dissous dans l'eau, et la dissolution précipitée par du chlorure de calcium chimiquement pur et légèrement ammoniacal. L'oxalate de chaux lavé, desséché et calciné, a donné 0<sup>sr</sup>,305 de chaux vive. La liqueur et l'eau de lavage additionnées d'acide chlorhydrique ont été évaporées à siccité; le résidu légèrement calciné pour chasser le sel ammoniacal, repris par l'eau, a été précipité par le bichlorure de platine. Le chloroplatinate de rubidium pesait 3<sup>sr</sup>,117. Le sel est donc composé ainsi qu'il suit :

		Calculé.	Trouvé.
C <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	36,9	27,8	28,3
Rb O . . . . .	<u>93,4</u>	<u>72,2</u>	<u>72,2</u>
	129,4	100,0	100,5

Il renferme en outre 1 équivalent d'eau de cristallisation.

*Bioxalate d'oxyde de rubidium.*



J'ai obtenu le bioxalate de deux manières : 1<sup>o</sup> en ajoutant à la dissolution du sel neutre une quantité d'une solution titrée d'acide oxalique égale à celle que j'avais primitivement employée pour décomposer exactement le carbonate; 2<sup>o</sup> en faisant bouillir le carbonate de rubidium avec un excès d'acide oxalique. L'analyse du bioxalate a été conduite exactement comme celle de l'oxalate neutre.

1<sup>er</sup>,951 de bioxalate ont perdu à l'étuve 0<sup>sr</sup>,386. Le résidu, pesant 1<sup>er</sup>,565, a donné 0<sup>sr</sup>,510 de chaux vive et 2<sup>sr</sup>,433 de chloroplatinate de rubidium. L'eau a été dosée par différence.

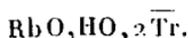
Le bioxalate peut donc être représenté de la manière suivante :

		Calculé.	Trouvé.
2 (C <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ) . . . .	72,0	41,3	41,9
RbO . . . . .	93,4	53,5	53,4
HO . . . . .	9,0	5,2	4,7
	<u>174,4</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

D'après M. Piccard, le bioxalate est isomorphe avec le sel correspondant de potassium.

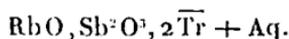
En dissolvant le bioxalate de rubidium dans de l'acide nitrique étendu et abandonnant la liqueur à l'évaporation, on obtient de magnifiques cristaux de quadroxalate de rubidium; je reviendrai plus tard sur ce sel.

*Bitartrate de rubidium.*



Le bitartrate s'obtient en faisant bouillir une dissolution concentrée de carbonate d'oxyde de rubidium avec un excès d'acide tartrique pur et filtrant la dissolution bouillante; il se dépose, par le refroidissement, des cristaux maclés, assez nets, très-peu solubles même à chaud, isomorphes avec le bitartrate de potasse.

*Tartrate double d'antimoine et de rubidium. (Emétique de rubidium.)*



Il m'a été pendant longtemps impossible d'obtenir ce sel, qui donne cependant d'assez beaux cristaux. Quand on fait bouillir pendant longtemps du bitartrate d'oxyde de rubidium, soit avec des fleurs argentines, soit avec du verre d'antimoine, et qu'on filtre la dissolution bouillante, il se dépose sur les parois du vase, par le refroidissement, une

croûte blanche, dure, qui est constituée par un sel mal défini, contenant de l'acide tartrique, du rubidium et des traces seulement d'antimoine. La liqueur dans laquelle ce sel s'est déposé, concentrée par évaporation, ne laisse pas déposer le moindre cristal et peut être amenée à l'état sirupeux sans donner signe de cristallisation; elle constitue alors une masse gommeuse, analogue par l'aspect au beurre d'antimoine. Cette masse, abandonnée à elle-même, en contact avec une petite quantité d'eau, fournit au bout d'un certain temps de très-beaux cristaux.

L'émétique de rubidium est isomorphe avec l'émétique de potassium. Ces deux sels ont les mêmes formes, les mêmes clivages et le même genre d'hémiédrie. L'angle de la base du prisme rectangulaire droit qui est la forme primitive du cristal, sur l'une des faces d'un octaèdre appartenant à la même forme (001 sur 111) a été trouvé de  $121^{\circ}35'$ . M. Brooke a trouvé pour l'incidence des faces correspondantes de l'émétique ordinaire  $122''$  (1).

Lorsqu'on abandonne à l'air ces cristaux, ils perdent leur transparence, prennent un aspect laiteux, en un mot se comportent comme l'émétique ordinaire.

2<sup>gr</sup>, 160 d'émétique ont perdu par la dessiccation à l'étuve 0<sup>gr</sup>, 135. Le résidu pesant 2<sup>gr</sup>, 026 a été dissous dans l'eau; après avoir ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on a fait passer un courant longtemps prolongé d'hydrogène sulfuré; le sulfure d'antimoine ainsi obtenu a été desséché et pesé; son poids était de 1<sup>gr</sup>, 110 (2).

On a chassé l'excès d'acide sulfhydrique en faisant bouillir pendant longtemps la dissolution; on a ensuite ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique et précipité par le

(1) Voir RAMELSBERG, *Handbuch der Crystallographischen Chemie*; 1855.

(2) Comme vérification, on a traité le sulfure d'antimoine par l'acide hypochloreux pur et l'on a dosé l'acide sulfurique par la baryte; on a trouvé 25<sup>gr</sup>, 295 de sulfate de baryte (correspondant à 16<sup>gr</sup>, 112 de sulfure d'antimoine).

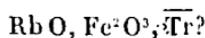
bichlorure de platine. Le chloroplatinate de rubidium pesait 0<sup>gr</sup>,977.

L'émétique de rubidium a donc pour composition :

		Calculé.	Trouvé.
2 $\overline{\text{Tr}}$ .	264,0	42,5	41,5 (1)
RbO	93,4	15,0	15,4
Sb <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	264,6	42,5	43,1
	<u>622,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Il serait intéressant d'étudier les propriétés thérapeutiques de cet émétique; je l'aurais déjà fait s'il ne m'avait paru prudent d'examiner d'abord l'action du sel sur les animaux avant de l'étudier chez l'homme. Notre illustre physiologiste M. Claude Bernard a bien voulu m'offrir son précieux concours et son laboratoire pour faire ces recherches; j'en ferai connaître les résultats dès que les expériences seront terminées.

*Tartrate double de fer et de rubidium.*



Le tartrate double de fer et de rubidium donne de magnifiques cristaux jaune d'or. Je l'ai obtenu en faisant bouillir du peroxyde de fer anhydre avec une solution de bitartrate de rubidium; la liqueur filtrée, d'un beau jaune, a été abandonnée à l'évaporation.

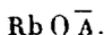
Le tartrate double de fer et de rubidium cristallise dans le système du prisme rhomboïdal droit. Il est hémihédrique comme tous les tartrates, et le genre de l'hémihédrie, déterminé d'après les conventions de M. Pasteur, est accusé de la manière la plus nette par deux facettes hémihédriques qui forment par leur prolongement un tétraèdre irrégulier. Le sens de l'hémihédrie est aussi facile à constater sur ces cristaux que sur les autres tartrates, car j'ai trouvé l'angle P

(1) Par différence.

sur  $b^1$  égal à  $1.27^{\circ} 47'$  voisin de  $130^{\circ}$ , valeur qui jusqu'ici est commune à tous les tartrates (1). Cette observation est une confirmation nouvelle de la belle théorie de M. Pasteur sur la corrélation du pouvoir rotatoire moléculaire et de l'hémiédrie non superposable; elle ajoute un exemple de plus à ceux qui lui ont servi à démontrer la constance du sens des deux phénomènes physiques dans les tartrates métalliques.

L'étude plus complète de ce sel sera d'autant plus intéressante, que l'on ne connaît pas à l'état cristallisé le tartrate correspondant de potassium; peut-être pourra-t-on utiliser cette différence entre les deux métaux alcalins pour les séparer l'un de l'autre dans certains cas.

*Acétate de rubidium.*



L'acétate de rubidium s'obtient en saturant la dissolution du carbonate de ce métal par l'acide acétique concentré et abandonnant la liqueur à l'évaporation lente. L'acétate neutre d'oxyde de rubidium qui se produit dans ces circonstances se dépose sous forme de paillettes nacrées, grasses au toucher comme le sel correspondant de potassium. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

1<sup>sr</sup>, 014 d'acétate, desséché préalablement, ont été dissous dans l'eau, et la solution additionnée de bichlorure de platine a donné un précipité pesant 1<sup>sr</sup>, 987.

La composition du sel est donc représentée par les nombres suivants :

		Calculé.	Trouvé.
$\text{C}^3 \text{H}^3 \text{O}^3 . . . .$	51,0	37,4	36,9
$\text{RbO} . . . . .$	93,4	62,6	63,1
	<u>144,4</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

(1. Voir les Mémoires de M. Pasteur, dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

L'étude complète de ces divers sels de rubidium, et de quelques autres que je n'ai fait que mentionner, sera l'objet d'un second Mémoire dans lequel je décrirai avec détails les propriétés physiques, chimiques et cristallographiques des combinaisons nouvelles du rubidium que j'ai obtenues et dont quelques-unes offrent un intérêt particulier.

## RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Malgré les lacunes et les imperfections que présentent les recherches que je viens d'exposer dans leur ensemble, je crois cependant pouvoir tirer dès à présent quelques conclusions intéressantes de l'étude qui m'a occupé depuis plus d'une année.

1<sup>o</sup> J'ai fait connaître une source nouvelle assez abondante de cœsium et de rubidium, l'eau minérale de Bourbonne-les-Bains, et j'ai montré par l'analyse des eaux de Vichy, du mont Dore, des eaux mères des salines, etc., que ces nouveaux métaux sont très-répandus dans la nature.

2<sup>o</sup> J'ai le premier signalé la présence du rubidium et du cœsium dans les plantes, et j'ai fait voir que dans le règne végétal ces corps ne sont pas nécessairement accompagnés par le lithium, comme on l'a vu jusqu'ici pour les matières minérales. J'ai cherché à montrer que les végétaux, suivant leur espèce, possèdent la faculté de s'assimiler les cinq métaux alcalins, ou deux ou trois d'entre eux seulement.

3<sup>o</sup> J'ai indiqué un procédé commode et sûr pour préparer le carbonate d'oxyde de rubidium, sel qui peut avantageusement servir à obtenir tous les autres composés de ce métal.

4<sup>o</sup> Enfin j'ai fait connaître quelques sels nouveaux de rubidium et confirmé par l'étude de leur composition et de leurs propriétés le rapprochement que MM. Kirchhoff et Bunsen ont établi entre le potassium et le rubidium.

Je me propose de compléter mes recherches en poursui-

vant notamment l'étude de la diffusion des nouveaux métaux dans les différents sols et en examinant l'influence de ces alcalis sur la végétation.

Qu'il me soit permis, en terminant, d'adresser mes remerciements aux savants professeurs de Heidelberg pour l'accueil qu'ils ont fait à mon travail en acceptant la dédicace. Je m'estimerais très-heureux d'avoir pu ajouter quelques faits intéressants à cette branche toute nouvelle de la chimie et d'avoir contribué pour une part, quelque faible qu'elle soit, à répandre en France les procédés admirables de l'analyse spectrale.

Il est enfin un nom que je suis heureux d'inscrire à la fin, comme au commencement de ce travail, celui de mon bien cher maître, M. H. Sainte-Claire Deville, qui m'a secondé durant tout le cours de ces recherches, que je n'aurais pu nulle part ailleurs poursuivre avec autant de fruit qu'au laboratoire de l'École Normale supérieure.

*Vu et approuvé,*

Le 18 novembre 1862,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

MILNE EDWARDS.

*Permis d'imprimer,*

Le 18 novembre 1862,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

A. MOURIER.

---

---

## SECONDE THÈSE.

---

### PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

#### 1<sup>o</sup> PHYSIQUE.

- I. Du spectre des diverses sources lumineuses.
- II. De la relation qui existe entre les pouvoirs émissifs et les pouvoirs absorbants. — De l'explication des raies obscures du spectre solaire.
- III. Des circonstances physiques qui modifient la composition des spectres.

#### 2<sup>o</sup> MINÉRALOGIE.

- IV. De l'isomorphisme en général. — Rapports des sels de rubidium et de césium avec les sels de potasse au point de vue cristallographique.
- V. Applications de l'analyse spectrale à l'étude de la composition des minéraux et des roches.

*Vu et approuvé,*

Le 18 novembre 1862,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

MILNE EDWARDS.

*Permis d'imprimer,*

Le 18 novembre 1862,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

A. MOURIER.

## EXPLICATION DE LA PLANCHE.

La planche représente les spectres des métaux alcalins et alcalino-terreux tels qu'on les voit lorsqu'on observe directement dans le spectroscope les flammes dans lesquelles on a introduit ces diverses substances.

Le spectre du potassium seul offre des différences notables avec les dessins qui en ont été donnés jusqu'ici, ce qui nécessite quelques explications.

Au lieu d'observer le spectre des métaux brûlant dans une simple flamme de gaz, M. H. Debray a eu la pensée de substituer au bec de Bunsen une lampe à gaz de l'éclairage et à oxygène. Dans ce cas, on obtient des températures bien supérieures à celle du gaz brûlant seul. Le potassium ou ses sels introduits dans cette flamme donnent naissance à un spectre beaucoup plus compliqué qu'il ne l'est avec l'hydrogène seul. Nous avons pu, M. Debray et moi, observer, relativement à ce métal, les faits suivants :

1° La raie  $\alpha$  correspondant avec la raie solaire A peut être parfaitement dédoublée comme nous l'avons figurée.

2° Il existe dans le jaune et le vert quatre groupes composés de trois raies chacun; ces raies sont linéaires, équidistantes et par cela même très-remarquables.

3° Enfin, un peu au delà de F, il y a une raie bleue que l'on peut également dédoubler, mais qui est d'un éclat beaucoup moins vif que les groupes jaunes et verts.

Le spectre solaire, avec les raies principales de Fraunhofer, permettra de comparer aisément les spectres des divers métaux avec celui du soleil.

# ANALYSE CHIMIQUE

Fondée sur les observations du Spectre.

