

mais les oxides de manganèse, de cuivre, d'étain, de plomb, etc., n'en produisent pas.

La potasse et la chaux bien préparées ne donnent pas d'ammoniaque lorsqu'on les chauffe seules; mais ces deux alcalis acquièrent la propriété d'en donner par leur séjour dans l'air.

Ces expériences rappellent celles de Woodhouse, qui a vu qu'un mélange de charbon, de potasse et d'eau laisse dégager beaucoup d'ammoniaque par la chaleur; et celle de sir H. Davy, qui a reconnu qu'un mélange d'une partie de potasse et de quatre de charbon, chauffé dans un vaisseau fermé, et refroidi sans le contact de l'atmosphère, donne de l'ammoniaque lorsqu'on y ajoute ensuite de l'eau et qu'on le distille. En répétant l'expérience sur la même matière, la quantité d'ammoniaque diminue graduellement, et finit par n'être plus sensible; mais si l'on ajoute une nouvelle dose de potasse, elle reparait aussitôt.

26. *Sur le ZIRCONIUM*; par M. J. Berzelius. (Ann. der phis. und chem.—An. de ch., t. 29, p. 557.)

Zirconium.

On parvient facilement à réduire la zircone en chauffant avec du potassium le sel que cette terre forme avec l'acide fluorique; la réduction a lieu sans ignition. On peut l'opérer dans des tubes de verre; mais alors le zirconium est mêlé de silicium. Je préfère, à cause de cela, me servir de petits tubes de fer de $\frac{1}{4}$ de pouce de diamètre intérieur, et de 1 pouce $\frac{1}{4}$ de longueur; je ferme ces tubes avec un couvercle, et je les chauffe dans un creuset de platine par le moyen d'une lampe à alcool à double courant; quand le tube est froid, je le retire, et je le mets dans l'eau distillée. Le

fluat de potasse se dissout, et le zirconium se dépose; mais comme il reste toujours un peu de potassium, celui-ci décompose l'eau avec dégagement de gaz hydrogène, et la potasse qui se forme précipite un peu de zircone de la portion de fluat de cette terre non décomposée. Pour séparer l'hydrate de zircone du zirconium, je chauffe celui-ci à 40° ou 50° avec de l'acide muriatique concentré, étendu de son volume d'eau; je filtre et je lave d'abord avec de l'eau chargée de sel ammoniac, et ensuite avec de l'alcool, parce que l'eau pure entraîne du zirconium en suspension.

Le zirconium est en petites masses cohérentes, d'un noir de charbon; il prend sous le brunissoir un éclat métallique d'un gris foncé; il se laisse comprimer en feuilles minces; il ne conduit pas l'électricité; il s'enflamme dans l'air bien avant la chaleur rouge, et il brûle tranquillement, mais en dégageant une lumière vive, et il se transforme en zircone. Le zirconium est peu altéré par le chlorate de potasse et par le nitre, même à la chaleur rouge; mais lorsqu'il est mêlé avec du chlorate de potasse, il s'enflamme par le choc sans produire de détonnation; le carbonate de potasse l'oxide avec décomposition d'acide carbonique; le borax qui contient de l'eau, produit le même effet, l'eau est décomposée.

Lorsqu'on fait chauffer le zirconium jusqu'au rouge dans le vide, si après l'avoir laissé refroidir on le fait sortir du récipient, il s'enflamme; mais si on se borne à ouvrir celui-ci, le zirconium se réchauffe sans brûler. Ce phénomène paraît tenir à l'état pulvérulent du zirconium et à

la propriété qu'ont les corps poreux de condenser les gaz.

Le zirconium n'est que très-lentement attaqué par les acides muriatique et sulfurique, et par l'eau régale, même à la température de l'ébullition; la potasse caustique liquide ne l'attaque pas du tout.

Sulfure. On obtient facilement le sulfure de zirconium en chauffant le zirconium avec du soufre solide ou dans de la vapeur de soufre; la combinaison a lieu avec lumière faible. Le sulfure est couleur de cannelle foncée; il ne prend pas d'éclat sous le brunissoir, et il n'est pas conducteur de l'électricité; il n'éprouve aucune altération par l'eau, l'acide hydrochlorique ou l'acide nitrique. L'eau régale le dissout lentement; l'acide fluorique le dissout avec dégagement d'hydrogène sulfuré; la potasse sèche le change en zircone et sulfure de potassium; mais la potasse liquide ne l'attaque pas.

Carbure. Lorsqu'on réduit le fluaté de zircone par du potassium qui contient du carbone, on obtient du carbure de zirconium, qui a le même aspect que le zirconium pur. Quand on le traite par l'acide fluorique, le charbon se dépose; quand on le fait bouillir avec de l'acide hydrochlorique, il se dégage un gaz qui a la même odeur que celui qui se forme lorsqu'on dissout le fer dans cet acide.

Chlorure. Le zirconium chauffé dans le chlore gazeux s'enflamme, et donne un chlorure d'un aspect salin, non volatil et soluble dans l'eau.

Zircone. La zircone pure forme avec les acides des sels qui, ainsi que M. Chevreul l'a observé, ne se troublent pas par l'ébullition.

L'hydrate de zircone est très-hygroscopique; ^{Hydrate.} préparé à froid, il se dissout bien dans les acides étendus; mais si on le lave à l'eau bouillante, il ne se dissout dans les acides même concentrés, qu'à l'aide de l'ébullition ou d'une longue digestion. Il ne se dissout que très-difficilement dans le carbonate d'ammoniaque. M. Davy a remarqué que lorsqu'on chauffe l'hydrate de zircone, il entre en ignition, avant que la température ait été portée à la chaleur rouge. Je me suis assuré que ce phénomène a lieu après que l'eau s'est dégagée; ce qui prouve qu'il ne dépend pas de la séparation de ce liquide.

Pour déterminer la composition de la zircone, j'ai analysé le muriate neutre, l'hydrate et le sulfate neutre, et du zircon pur (*voyez* 2^e livr.), et j'ai obtenu des résultats assez rapprochés les uns des autres. Pour savoir le nombre d'atomes d'oxygène que cette terre renferme, j'ai analysé le fluaté de potasse et de zircone, et j'ai comparé sa composition à celle du fluaté de potasse et de fer, et du fluaté de potasse et d'alumine. (*Voyez* page 162). J'en ai conclu que la zircone doit contenir le même nombre d'atomes d'oxygène que le peroxide de fer et l'alumine. Il résulte de ces observations et de mes expériences que la zircone est composée de

Zirconium . . . 0,75686 . . . 100, . . . 1 at.

Oxygène . . . 0,26314 . . . 35,697 . . . 3 at. . . *Zr*,

et que par conséquent son atome pèse 1140,08, et l'atome de zirconium 840,08, et que l'hydrate contient

Zircone . . . 0,8711 . . . 100, . . . 2 at.

Eau 0,1289 . . . 14,7933 . 3 at.

Carbonate. Le carbonate de zircon se dissout complètement, mais lentement, dans le carbonate d'ammoniac; en faisant bouillir la dissolution, la zircon se précipite à l'état d'hydrate. Si le dissolvant est le bicarbonate d'ammoniaque, le précipité est blanc; si c'est le sous-carbonate, la zircon se prend en masse gélatineuse.

Les bicarbonates de potasse ou de soude, versés en excès dans les sels de zircon, précipitent cette terre et la redissolvent. En faisant bouillir la liqueur, une partie de la zircon tenue en dissolution par l'acide carbonique se précipite, et l'on peut séparer l'autre portion, qui est combinée avec le sous-carbonate alcalin, en faisant chauffer avec un sel d'ammoniaque.

Nitrate. La zircon peut former avec l'acide nitrique un sous-sel, soluble dans l'eau; il faut ajouter une très-grande quantité d'ammoniaque à la dissolution pour en précipiter la zircon.

Sulfates. Le sulfate neutre est très-soluble dans l'eau chaude, même lorsqu'il a été desséché à une chaleur peu inférieure au rouge; il est moins soluble dans l'eau chargée d'acide sulfurique: c'est pourquoi il cristallise par concentration; l'alcool versé dans sa dissolution en précipite un mélange de sulfate et de sous-sulfate.

Si l'on ajoute de l'hydrate de zircon à du sulfate neutre, il se forme un sous-sulfate soluble, et qui se prend en masse gommeuse ou émaillée par l'évaporation; si l'on chauffe cette masse, il s'endégage de l'eau, et elle se boursouffle; si on la traite par l'eau, il reste un dépôt blanc, qui est un autre sous-sulfate. Ce sous-sulfate est soluble dans l'acide muriatique. Pour l'avoir bien pur,

il faut précipiter le sulfate neutre par l'alcool, et laver le dépôt avec de l'alcool, et ensuite avec de l'eau.

Les sulfates de zircon sont complètement décomposés à la chaleur blanche; mais pour enlever la dernière portion d'acide, il est bon de mettre dans le creuset quelques morceaux de carbonate d'ammoniaque.

Ces trois sulfates sont composés comme il suit :

Sulfate neutre :	
Acide sulfurique.	0,5692 100, 3 at.
Zircon.	0,4308 75,853 1 at.
1 ^{er} . sous-sulfate :	
Acide sulfurique.	0,3973 100, 3 at.
Zircon.	0,6027 131,716 2 at.
2 ^e . sous-sulfate :	
Acide sulfurique.	0,3053 100, 1 at.
Zircon.	0,6947 227,58. 1 at.

Il y a encore un autre sous-sulfate dont il est nécessaire que je fasse mention, parce qu'il a des propriétés singulières, et que je l'avais pris, dans mes anciennes expériences, pour de la zircon pure. Il paraît contenir six fois autant de base que le sel neutre, et en outre une très-petite quantité de potasse. Il se produit toutes les fois que ces trois élémens se rencontrent dans une même dissolution; il se forme également lorsqu'on verse une dissolution de sel neutre de zircon sur des cristaux de sulfate de potasse, à cause de la tendance qu'a ce dernier sel à se combiner avec une nouvelle dose d'acide sulfurique. Ce sel, peu lavé, est aisément soluble dans les acides; mais quand il a été lavé ou quand on l'a

Sous-sulfate
de zircon et
de potasse.

fait bouillir dans l'eau, il ne peut se dissoudre que dans une grande quantité d'acide concentré; les dissolutions se troublent par l'ébullition. A la chaleur rouge, il donne de l'eau et de l'acide sulfurique; mais il devient insoluble dans l'acide sulfurique bouillant, et il ne reprend sa solubilité que très-imparfaitement par la calcination avec un alcali. En le chauffant avec du sulfate acide de potasse, il redevient soluble; mais quand la quantité du sulfate acide est précisément telle qu'il faut pour dissoudre la zircone à la chaleur rouge, l'eau n'extrait de la masse refroidie que du sulfate acide de potasse, et laisse la zircone à l'état de sous-sulfate potassé. Ce sel n'est décomposé ni par l'ammoniaque caustique ni par les carbonates alcalins. Le carbonate d'ammoniaque le dissout; mais il se dépose lorsqu'on fait bouillir le liquide, et conserve toutes ses propriétés. Pour décomposer ce sel et en extraire de la zircone pure, il faut le fondre avec de la soude caustique et laver à grande eau.

Sulfate de zircone et d'ammoniac.

Le sulfate d'ammoniac donne, avec les dissolutions de zircone, une combinaison analogue à celle que forme le sulfate de potasse, mais tellement soluble dans l'eau et dans les acides, qu'on ne peut l'obtenir que très-difficilement. Le sulfate de soude ne précipite les sels de zircone ni à froid ni à chaud.

Hydrochlorate.

L'hydrochlorate neutre de zircone est cristallisable, mais les cristaux tombent en efflorescence à la température de 50 degrés; ils perdent en même temps la moitié de leur poids, et deviennent blancs et opaques: ils sont très-peu solubles dans l'acide hydrochlorique concentré. Il

y a un sous-hydrochlorate de zircone qui peut être considéré comme composé d'un atome de chlorure de zirconium et d'un atome de zircone. Il est soluble dans l'eau, mais lorsqu'on fait bouillir la dissolution, elle laisse déposer la plus grande partie de la zircone à l'état d'un sous-sel avec un plus grand excès de base, gélatineux, translucide, difficile à filtrer, et qui prend l'éclat vitreux par la dessiccation.

Pour séparer le fer de la zircone, je me suis long-temps servi du sulfate de potasse, qui ne précipite que la zircone. M. Chevreul lave les hydrochlorates avec de l'acide muriatique concentré (*Annales des Mines*, t. 6, p. 112); mais ce lavage est long, et le procédé ne peut pas être employé comme un moyen analytique, parce que l'acide enlève toujours de la zircone. MM. Dubois et Silveira recommandent de faire bouillir l'hydrate de zircone humide avec de l'acide oxalique (*Annales des Mines*, t. 6, p. 114). Un très-bon moyen consiste à dissoudre la zircone ferrugineuse dans l'acide tartrique, à sursaturer la liqueur d'ammoniaque, et à y ajouter ensuite de l'hydrosulfate d'ammoniaque, qui ne précipite que le fer. On peut encore séparer le fer de la zircone en faisant digérer dans de l'acide hydrochlorique l'hydrate de zircone soumis à l'ébullition, la plus grande partie de la zircone échappe à la dissolution. La zircone est exempte de fer lorsque les hydrosulfates alcalins n'altèrent pas sa blancheur.

Moyens de séparer la zircone du fer.