

SUR LES ARSÉNIATES ALCALINO-TERREUX

ÉTUDE DU SYSTÈME $\text{As}_2\text{O}_3 - \text{OCa} - \text{OH}_2$

Par HENRI GUÉRIN

(10-4-1941)

INTRODUCTION

Nous avons fait connaître antérieurement (1), les résultats d'une étude aussi complète que possible du système $\text{As}_2\text{O}_3 - \text{OBa} - \text{OH}_2$ à 17°.

Dans le présent mémoire, nous exposerons les recherches que nous avons effectuées sur le système $\text{As}_2\text{O}_3 - \text{OCa} - \text{OH}_2$, non seulement à la température ordinaire, mais aussi à diverses températures entre celle-ci et 90°.

Bien que les arsénates de calcium soient fabriqués dans l'industrie en grandes quantités, en vue de leur emploi en agriculture comme insecticides, les recherches méthodiques sur le système $\text{As}_2\text{O}_3 - \text{OCa} - \text{OH}_2$, indispensables pour connaître l'ensemble des composés qui prennent naissance par action de l'acide arsénique sur l'hydroxyde de calcium, sont relativement récentes. Un travail de Smith (2) limité d'ailleurs au domaine acide et à la température de 35° date de 1920, mais l'exploration du domaine basique, particulièrement important pour la préparation des arsénates utilisés en agriculture, n'a été abordée qu'en 1936 : tout d'abord à 90° par Pearce et Norton (3), puis à 35° par Pearce et Avens (4) ; enfin,

Ann. de Chim., 11^e série, t. 16 (Septembre-Octobre 1941).

8

Publication périodique mensuelle.

en 1937, Nelson et Haring (5) ont examiné l'ensemble du système à 62°.

Les formules des arsénates signalés au cours de ces travaux sont les suivantes :

à 35° :

$(\text{AsO}_4)_2\text{CaH}_4$ et $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{OH}_2$ par Smith (2),
 puis $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot x\text{OH}_2$, $(\text{AsO}_4)_4\text{Ca}_5\text{H}_2 \cdot x\text{OH}_2$
 et $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot x\text{OH}_2$ par Pearce et Avens (4) ;

à 62° :

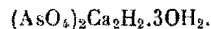
$(\text{AsO}_4)_2\text{CaH}_4$, $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2$, $(\text{AsO}_4)_4\text{Ca}_5\text{H}_2 \cdot 5\text{OH}_2$, $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot 2\text{OH}_2$
 et $\text{As}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{OCa} \cdot x\text{OH}_2$ par Nelson et Haring (5) ;

à 90° :

$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot x\text{OH}_2$, $(\text{AsO}_4)_4\text{Ca}_5\text{H}_2 \cdot x\text{OH}_2$, $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot x\text{OH}_2$
 et $3(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot (\text{OH})_2\text{Ca}$ par Pearce et Norton (3).

L'examen des mémoires correspondants suggère toutefois les remarques suivantes :

1° Smith conclut à l'existence de l'arséniate bicalcique bihydraté alors que la détermination mathématique de l'intersection des droites solutions-restes par la méthode des moindres carrés, l'avait conduit à l'identification du trihydrate :



2° Pearce et ses collaborateurs ont caractérisé les diverses phases solides en équilibre par leur rapport $\text{OCa}/\text{As}_2\text{O}_6$, sans établir leur état d'hydratation.

En ce qui concerne l'étude du milieu basique à 35°, effectuée par Pearce et Avens, il convient de souligner que ces auteurs se sont limités aux solutions titrant au plus 0,009 o/o d'oxyde de calcium, alors que la solubilité de ce composé à cette température atteint environ 0,10 o/o. On comprend dès lors difficilement que la phase solide en équilibre avec cette solution à 0,009 o/o de OCa soit constituée, comme ils l'indiquent, par un mélange d'arséniate tricalcique et de chaux libre à moins d'admettre que cette dernière soit absorbée par l'arséniate.

L'existence à 90° d'un arséniate basique, caractérisé par Pearce et Norton, a été mise en doute par Nelson et Haring. Si l'on examine les résultats analytiques correspondants, on constate en effet un accroissement corrélatif du rapport $\text{OCa}/\text{As}_2\text{O}_5$ dans le précipité et dans la solution, ce qui correspondrait plus à une solution solide qu'à un composé défini.

3° Dans les recherches de Nelson et de Haring, le composé $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{OCa} \cdot x\text{OH}_2$ n'a été caractérisé que très indirectement. Nous reviendrons ultérieurement sur l'état d'hydratation des arséniates bicalcique et pentacalcique à 60°.

Ces remarques et le fait que le système $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{OCa} - \text{OH}_2$ n'a fait l'objet d'aucune étude à la température ordinaire où nous avons antérieurement préparé (6) les sels : $(\text{AsO}_4)_2\text{CaH}_4$, $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot (2, 3, 4)\text{OH}_2$ et $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot 10\text{OH}_2$, montrent que le dit système était loin d'être exactement connu entre la température ordinaire et 100°.

C'est pour tenter de combler les lacunes et d'expliquer les contradictions que nous avons procédé à son examen d'abord à la température ordinaire, puis successivement à 40°, 60°, et 90°.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons précisé, en nous basant sur les diagrammes d'équilibre, les conditions de la préparation des divers arsénates de calcium par action directe de l'acide arsénique sur la chaux en suspension dans l'eau et nous avons déterminé quelques propriétés des sels ainsi obtenus.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DU SYSTÈME $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{OCa} - \text{OH}_2$ A 17°, 40°, 60° ET 90°

Mode opératoire. — Nous avons préparé à 17°, 40°, 60° et 90° toute une série de solutions en équilibre avec diverses phases solides en agitant jusqu'à réalisation de l'équilibre :

a) Des mélanges en proportions variées d'eau distillée

récemment bouillie, d'oxyde de calcium, obtenu à partir de marbre pur et de solutions d'acide arsénique préparées avec de l'anhydride arsénique résultant de l'oxydation de l'anhydride arsénieux pur.

On aura par exemple un ensemble d'essais englobant tout le domaine du système en mélangeant :

OH_2	OCa	AsO_4H_3	pH des solutions obtenues
0 à 10 cm ³	0,5 à 4 g.	30 cm ³ d'acide 60 N	< 2
100 cm ³	3,2 g.	20 à 10 cm ³ d'acide 18 N	3 à 6,6
200 cm ³	0,5 g.	5 à 2 cm ³ d'acide 6 N	> 6,6

b) Des suspensions aqueuses d'arséniates mono, bi ou tricalciques additionnées ou non de chaux ou d'acide arsénique. Cette deuxième série d'essais a pour but de vérifier les résultats fournis par la première.

Les flacons en verre pyrex et munis de bouchons rodés ⁽¹⁾ ont été agités à la température ordinaire, à l'aide d'un agitateur du type courant ; pour réaliser l'équilibre aux températures de 40°, 60° et 90° on a eu recours à un appareil constitué essentiellement par une étuve électrique munie d'un régulateur de température ($\pm 2^\circ$) et équipée intérieurement en agitateur (1 tour/seconde).

Pour éviter les enrobages et pour accélérer l'établissement de l'équilibre particulièrement lent à obtenir dans le cas des essais relatifs au domaine basique, l'agitation initiale (2 à 3 heures) a été parfois effectuée en présence de billes de porcelaine.

Dans chaque essai, l'équilibre une fois atteint, on détermine le pH, la densité et la composition de la solution saturée et on caractérise la phase solide correspondante, soit par la méthode des restes (7) complétée par l'analyse directe, soit uniquement par l'analyse directe. Pour les sels plus basiques

⁽¹⁾ A 90°, on a également utilisé des flacons canettes pour stérilisation.

que l'arséniate bicalcique, les limites étroites entre lesquelles ces composés sont susceptibles d'exister d'une part, les faibles teneurs en As_2O_3 et en OCa des solutions en équilibre d'autre part, rendent en effet la méthode des restes inapplicable.

Nous avons dosé l'anhydride arsénique par iodométrie (8) et le calcium à l'état de sulfate, après précipitation par l'oxalate d'ammonium, dessiccation de l'oxalate de calcium et transformation de ce sel en sulfate à l'aide d'acide sulfurique concentré.

Système $\text{As}_2\text{O}_3 - \text{OCa} - \text{OH}_2$ à 17° (9).

Les résultats analytiques correspondant aux essais effectués à cette température sont rassemblés dans le tableau I; ceux relatifs au domaine acide permettent de construire le diagramme d'équilibre à 17° (fig. 1). On remarquera, sur le graphique, que si l'arséniate monocalcique anhydre est ainsi caractérisé sans ambiguïté, l'identification de l'hydrate de l'arséniate bicalcique stable au contact des solutions acides est beaucoup moins précise du fait que les droites solution-reste se coupent sous des angles assez aigus. L'analyse directe et l'examen microscopique, qui, à notre avis, doivent dans tous les cas compléter la méthode des restes, permettent de confirmer la caractérisation du bihydrate.

L'ensemble des résultats obtenus à 17° peut s'interpréter de la façon suivante :

1° L'arséniate de calcium le plus acide est l'*arséniate monocalcique*. Ce sel, décrit antérieurement (1), est anhydre. Il est parfaitement cristallisé (Pl. I, fig. 1) et hydrolysable au contact des solutions titrant moins de 27,5 o/o de As_2O_3 (pH inférieur à 2,4). L'apparente solubilité que l'on constate lorsqu'on ajoute une faible quantité de ce composé dans de l'eau, s'explique par la dissolution de l'arséniate

(1) H. GUÉNIN, Contribution à l'étude des arsénates alcalino-terreux. Thèse de Doctorat ès sciences, Paris, 1937. Les divers renvois se rapportant à ce travail sont indiqués dans le texte par *loc. cit.*

TABLEAU I

Essai	Mode d'obtention	Solutions					Cristaux					Observations	
		d_{15}	pH	o/o As_2O_3	o/o OCa	Rapport moléc. $\text{OCa} / \text{As}_2\text{O}_3$	Analyse des restes		Analyse directe sur produit sec				
							o/o As_2O_3	o/o OCa	o/o OH_2	o/o As_2O_3	o/o OCa		
1	Eau + chaux + acide	2,05	—	71,5	traces	—	74,0	11,90				Phase solide (AsO_4) ₂ CaH ₄	
2	—	1,95	—	66,71	0,015	—	71,05	14,75					
3	—	1,90	—	63,40	0,47	—	68,75	12,00					
4	—	1,73	—	53,13	2,23	—	67,01	13,54					
5	—	1,59	—	44,32	3,55	—	64,94	13,81					
6	—	1,50	—	37,13	4,74	—	67,03	15,58					
7	—	1,43	1,2	33,71	5,36	0,65	67,29	16,11					
8	—	1,38	2,4	29,11	6,37	0,89	66,05	16,00					
9	Hydrolyse du mono	1,37	2,8	26,70	6,18	0,97	46,48	20,01				Phase solide (AsO_4) ₂ Ca ₂ H ₂ ·2OH ₂	
10	Eau + chaux + acide	1,35	2,8	24,57	5,85	0,95	47,51	21,42					
11	—	1,23	3,5	17,80	4,30	0,99	45,20	20,70					
12	—	1,16	4,4	13,83	3,43	1,01	46,66	21,87					
13	—	1,05	4,8	6,08	1,47	1,0	47,19	22,40					
14	Tricalcique + acide	1,03	5,2	2,15	0,52	0,99	44,50	21,28					
15	Eau + chaux + acide	1,02	5,4	1,39	0,34	1,0	45,90	22,25	13,85	58,21	28,10		* Dessiccation à l'air
16	—	1,01	5,8	1,07	0,27	1,08			14,10	58,19	28,20		
17	—		6,0	0,90	0,25	1,12			16,15	56,40	27,52		

18	—	6,0	0,87	0,24	1,10			21,05	53,05	22,73	
19	—	6,2	0,86	0,22	1,05	46,65	22,04	20,52	53,24	25,85	
20	—	6,3	0,64	0,18	1,29			20,61	53,15	25,80	Phase solide
21	—	6,4	0,42	0,16	1,12			19,70	53,70	25,86	(AsO ₄) ₂ Ca ₂ H ₂ .4OH ₂
22	—	6,4	0,37	0,10	1,12			20,42	53,12	25,82	
23	—	6,8	0,33	0,096	1,19			20,05	51,24	27,91	
24	—	6,9	0,32	0,095	1,21			19,61	50,21	30,35	Dessiccation
25	—	7,0	0,257	0,089	1,31			19,54	50,12	30,20	à l'air
26	—	7,0	0,254	0,087	1,40			19,62	50,15	30,18	
27	—	7,4	0,247	0,092	1,52			19,57	50,32	30,56	Phase solide
28	—	7,6	0,225	0,091	1,88			19,48	50,21	30,02	2As ₂ O ₅ .50Ca.10OH ₂
29	Hydrolyse ménagée de (AsO ₄) ₂ Ca ₂ H ₂ .2OH ₂	7,6	0,193	0,089	1,71			19,21	50,28	30,17	
30	Hydrolyse de (AsO ₄) ₂ Ca ₂ H ₂ .4OH ₂	7,6	0,178	0,082	1,88			19,02	50,14	30,25	
31	Eau + chaux + acide	7,6	0,150	0,062	1,71			19,51	50,32	30,12	
32	—	7,8	0,103	0,048	1,70			22,00	46,25	31,92	
33	—	8,0	0,086	0,035	1,68			31,25	39,65	28,35	Dessiccation
34	—	8,4	0,046	0,022	2,0			31,10	39,40	28,20	à l'air
35	—	8,8	0,023	0,012	2,15			32,00	39,55	28,95	
36	—	9,0	0,0052	0,004	3,10			31,70	39,60	29,02	
37	Hydrolyse du tricalcique	9,0	0,0052	0,0044	2,90			32,72	39,72	28,40	(AsO ₄) ₂ Ca ₃ .10OH ₂
38	Eau + chaux + acide	9,2	traces	0,014	—			32,65	39,51	28,30	
39	—	—	—	0,017	—			31,51	39,62	29,05	
40	—	9,6	—	0,029	—			31,02	39,21	31,02	
41	—	9,6	—	0,039	—			16,20	42,10	41,65	Dessiccation
42	Tricalcique + eau de chaux			0,041				15,32	42,04	42,21	dans l'air sec; ces
43				0,051				14,60	42,10	42,28	précipités con-
44				0,082				15,35	42,34	42,10	tiennent de 0,3
45				0,090				15,25	42,62	42,52	à 10/0 de SiO ₂
46				1,12				13,82	42,12	44,24	Phase solide As ₂ O ₅ .40Ca.50H ₂

bicalcique résultant de l'hydrolyse, dans l'acide arsénique libéré.

2° L'arséniate bicalcique dont le domaine s'étend de pH 2,4 ($\text{As}_2\text{O}_5 = 27,5$ o/o et $\text{OCa} = 6,5$ o/o) à pH 6,8 ($\text{As}_2\text{O}_5 = 0,32$ o/o et $\text{OCa} = 0,09$ o/o) existe à 17° sous deux formes d'hydratation. L'un des sels, cristallisé en petits

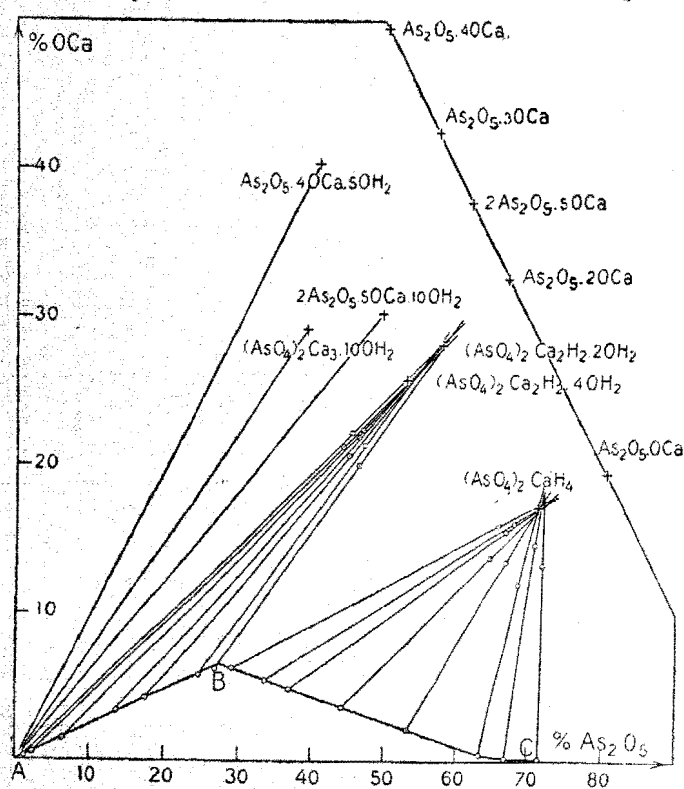


Fig. 1.

bâtonnets ou en fuseaux (Pl. I, fig. 2), titre 13,8 o/o d'eau et correspond à l'*haidingerite* naturelle : $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{OH}_2$, l'autre se présentant en agglomérats prismatiques (Pl. I, fig. 3) contient 20,5 o/o d'eau : c'est le *tétrahydrate* ou *pharmacolite* $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 4\text{OH}_2$.

Ces deux sels ne résultent pas de l'action directe de l'acide arsénique sur la chaux mais de la transformation d'un composé intermédiaire comme cela apparaît dans les essais suivants :

A des suspensions aqueuses de chaux, obtenues en agitant dans des flacons de 60 cm³, 20 cm³ d'eau et 1,1 g. de chaux vive, on ajoute de 9 à 11 cm³ d'une solution d'acide arsénique 6 N de façon à avoir des mélanges dont les solutions aient des pH compris entre 5,2 et 6,4 (tableau II). On constate alors :

a) la dissolution rapide de la chaux, tandis que la température s'élève aux environs de 45°, puis la formation d'un précipité cristallin, constitué par de très beaux cristaux, apparaissant sous la forme de tables approximativement quadrangulaires (fig. 4, Pl. I) noyés plus ou moins, dans une masse amorphe ;

b) la transformation plus ou moins rapide de ces cristaux, en haidingérite si le pH des eaux-mères est inférieur à 6, en un mélange d'haidingérite et de pharmacolite lorsque le pH est voisin de 6 ou en pharmacolite pour un pH supérieur à 6.

On aperçoit sur la microphotographie 5 le début de la transformation des tables quadrangulaires en fuseaux.

TABLEAU II

cm ³ d'eau	20	20	20	10	20	20	50	20
g. de OCa	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
cm ³ d'acide 6N.	11,0	10,7	10,5	10,4	10,2	10,0	10,4	9,5
pH des eaux-mères	5,2	5,4	5,6	5,7	5,8	6,0	6,2	6,3
Temps nécessaire à la transformation	10'	30'	6 h.	6 j.	12 h.	12 h.	12 h.	12 h.
o/o d'eau du sel obtenu	14,2	14,0	14,35	14,15	16,65	17,2	20,6	21,0

D'une façon générale la vitesse de la transformation est d'autant plus grande que l'acidité du milieu est plus élevée :

lorsque les proportions de chaux et d'acide arsénique sont telles que le pH des eaux-mères est inférieur à 5 tout se passe comme si l'arséniate bicalcique bihydraté se formait directement.

Lorsqu'on opère en milieu plus dilué les tables quadrangulaires font place à des cristaux de facies divers : pyramides (Pl. I, fig. 6) hexagones, etc., qui subissent par la suite les mêmes transformations.

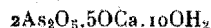
La difficulté, pour isoler ce composé intermédiaire à l'état pur, réside dans le fait que, d'une part, les conditions opératoires qui conviennent à l'obtention du sel pur et en particulier exempt de chaux inattaquée : excès d'acide, élévation de température, agitation, sont également celles qui favorisent sa transformation et que d'autre part un contact suffisamment prolongé du sel avec ses eaux-mères, nécessaire à la dissolution totale de la chaux, risque d'entraîner également un début de décomposition.

Nous sommes néanmoins parvenu au cours de diverses opérations à préparer différents échantillons de ce composé, parfaitement homogènes au microscope. L'analyse permet de lui attribuer la formule d'un arséniate bicalcique hexahydraté : $(AsO_4)_2Ca_2H_2 \cdot 6OH_2$, non décrit jusqu'ici ⁽¹⁾.

Le fait que les solutions en équilibre avec les arséniates bicalciques bi ou tétrahydratés ont des compositions telles que le rapport moléculaire de la chaux à l'anhydride arsénique est toujours inférieur à 2, permet *a priori* d'en déduire que ces sels sont hydrolysables.

Cette hydrolyse se manifeste par la transformation de ces sels en composés plus basiques lorsqu'on les agite d'une façon prolongée avec de l'eau distillée bouillie :

tout d'abord en *arséniate pentacalcique* :



(¹) Signalons toutefois que Nelson et Haring (5) indiquent dans leur exposé bibliographique que Mc Donnell et C. M. Smith ont fait mention dans une « communication privée » du sel $AsO_4CaH \cdot 3OH_2$.

(par hydrolyse ménagée de 5 g. du quadrihydrate avec 500 cm³ d'eau),

puis en *arséniate tricalcique hydraté* (par agitation de 5 g. du même sel avec 500 cm³ d'eau que l'on renouvelle jusqu'à pH constant).

Cette hydrolyse est très lente à la température ordinaire et ce n'est qu'après quelques jours que la solution résultant de l'agitation d'arséniate bicalcique avec de l'eau bouillie cesse de présenter un pH égal à 7,8 et une composition correspondant à un rapport OCa/As₂O₅ égal à 2. La stabilité relative de ce faux équilibre nous avait fait considérer avec d'autres auteurs (10) les arséniates bicalciques comme solubles et non hydrolysables (*loc. cit.*, p. 25).

3° Le *biarséniate pentacalcique* : 2As₂O₅.5OCa.10OH₂ ou (AsO₄)₂.Ca₅H₂.9OH₂, qui résulte de l'action de l'acide sur la chaux en suspension dans l'eau, se présente parfois en lamelles rhombiques analogues à celles résultant de l'hydrolyse des arséniates bicalciques (Pl. II, fig. 8) et plus généralement en nodules, qui écrasés sous la lamelle du microscope ont l'aspect d'éventails (Pl. II, fig. 7). Cet hydrate, non signalé jusqu'ici, est à rapprocher du phosphate (PO₄)₂.Ca₅H₂.9OH₂, isolé par Jolibois (12). Ce sel, stable au contact des solutions de pH 6,9 (As₂O₅ = 0,3 o/o, OCa = 0,1 o/o) à pH 7,8 (As₂O₅ = 0,1 o/o, OCa = 0,05 o/o), est hydrolysable avec formation d'arséniate tricalcique.

4° Le domaine de l'arséniate tricalcique s'étend de pH 7,8 (As₂O₅ = 0,1 o/o, OCa = 0,05 o/o) à pH 9,6 (traces de As₂O₅ et 0,03 o/o de OCa). Cristallisé en fines aiguilles (Pl. II, fig. 9), cet arséniate présente, après essorage et dessiccation dans l'air du laboratoire, une teneur en eau correspondant à celle du décahydrate. Sa solubilité est d'environ 12 mg. de sel anhydre dans 100 g. de solution.

5° L'arséniate tricalcique, maintenu au contact de solutions de chaux contenant plus de 0,03 o/o de OCa, se transforme en arséniate *tétracalcique hydraté* : As₂O₅.4OCa.5OH₂, sel

cristallisé (Pl. II, fig. 10) non décrit jusqu'ici et dont la solubilité est d'environ 18 mg. dans 100 g. de solution.

En résumé, nous avons caractérisé à 17° les phases stables :

$(\text{AsO}_4)_2\text{CaH}_4$, $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{OH}_2$, $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 4\text{OH}_2$,
 $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa} \cdot 10\text{OH}_2$, $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot 10\text{OH}_2$ et $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{OCa} \cdot 5\text{OH}_2$
 et un hydrate instable $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{OH}_2$.

Etant donné le caractère hydrolysable de certains des constituants identifiés à 17° : arséniate mono et bicalciques, biarséniate pentacalcique, on pouvait prévoir que l'action de la chaleur se manifesterait sur le système étudié non seulement par des changements dans l'état d'hydratation des sels, mais aussi par des variations dans leurs limites de stabilité. Nous avons choisi initialement les températures de 60° et de 90°; les résultats obtenus à 17° et à 60° étant nettement différents, il était intéressant de préciser la température à laquelle s'effectuaient les modifications observées en opérant à une température intermédiaire. C'est ce qui a été fait à 40° : l'étude rapide effectuée à cette température a été d'ailleurs facilitée par la connaissance des équilibres à 17° et à 60°.

2° Etude du système $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{OCa} - \text{OH}_2$ à 40°. (11)

Les résultats correspondant à cette série d'essais (tableau III) joints aux observations faites au cours de leur exécution, permettent de formuler les conclusions suivantes :

1° A 40°, l'arséniate de calcium le plus acide est encore l'arséniate monocalcique anhydre $(\text{AsO}_4)_2\text{CaH}_4$.

2° L'arséniate bicalcique est stable au contact des solutions dont le pH est compris entre 2,4 ($\text{As}_2\text{O}_5 = 28,5$ o/o, $\text{OCa} = 6,6$ o/o) et 6,4 ($\text{As}_2\text{O}_5 = 0,23$ o/o, $\text{OCa} = 0,09$ o/o).

Lorsqu'on ajoute de l'acide arsénique à une suspension aqueuse de chaux, en opérant de telle sorte que le mélange s'effectue à 40° et en le maintenant ensuite à cette température, on observe des phénomènes comparables à ceux décrits précédemment à la température de 17° :

TABLEAU III

Essai	Mode d'obtention	Solutions					Cristaux					Observations
		d_{15}	pH	o/o As_2O_3	o/o OCa	Rapport moléc. OCa/ As_2O_3	Analyse des restes		Analyse directe			
							o/o As_2O_3	o/o OCa	o/o OH_2	o/o As_2O_3	o/o OCa	
1	Eau + chaux + acide	1,71	< 2,0	50,99	2,51		61,18	10,15				Phase solide (AsO_3) $_2$ CaH $_4$ * Dessiccation à l'air
2	—	1,44	2,4	31,72	6,85		61,71	14,40				
3	Bicalcique + acide	1,34	2,8	24,82	5,77	0,96	48,88	21,81	14,05	58,21	28,30	
4	Hydrolyse sol. pH 5,6	1,01	5,2	1,95	0,47	1,02	47,96	22,77	13,95	58,15	28,22	
5	Eau + chaux + acide		5,3	1,60	0,43	1,10			14,10	57,85	28,01	Phase solide (AsO_3) $_2$ Ca $_2$ H $_2$.2OH $_2$
6	(AsO_3) $_2$ Ca $_2$ H $_2$.4OH $_2$ + sol. pH 5,6		5,7	1,12	0,29	1,08			14,21	58,21	28,18	
7	Eau + chaux + acide		5,8	0,85	0,23	1,12			13,85	57,65	28,15	
8	—		0,6	0,62	0,18	1,22			14,01	58,12	28,40	
9	(AsO_3) $_2$ Ca $_2$ H $_2$.4OH $_2$ + sol. pH 6		6,0	0,55	0,16	1,20			19,01	53,90	28,00	Phase solide (AsO_3) $_2$ Ca $_2$ H $_2$.4OH $_2$
10	Eau + chaux + acide		6,2	0,36	0,13	1,27			20,12	53,65	25,82	
11	Hydrolyse sol. pH 6,7		6,2	0,40	0,14	1,42			19,95	53,12	28,12	
12	Eau + chaux + acide		6,4	0,27	0,093	1,42			20,50	53,35	25,82	
13	(AsO_3) $_2$ Ca $_2$ H $_2$.4OH $_2$ + sol. pH 6,2		6,2	0,32	0,10	1,29			20,10	53,88	25,51	Phase solide 2As $_2$ O $_3$.5OCa.5OH $_4$ * Dessicc. à l'air
14	(AsO_3) $_2$ Ca $_2$ H $_2$.4OH $_2$ + sol. pH 6,4		6,4	0,26	0,094	1,50			20,25	53,48	25,53	
15	Hydrolyse sol. pH 7,6		6,4	0,23	0,089	1,60			13,4	56,41	29,55	
16	Eau + chaux + acide		6,6	0,19	0,08	1,75			11,03	56,02	32,95	
17	—		6,7	0,15	0,06	1,65			12,13	56,85	33,03	Phase solide (AsO_3) $_2$ Ca $_2$.4OH $_2$ * Dessicc. à l'air
18	—		7,2	0,075	0,035	1,92			11,51	56,04	32,80	
19	—		7,4	0,063	0,029	1,90			13,33	52,28	35,02	
20	—		7,6	0,051	0,026	2,08			16,0	49,10	36,05	
21	—		8,2	0,028	0,016	2,35			15,21	49,60	35,75	Phase solide As $_2$ O $_3$.4OCa.OH $_2$ Des. dans l'air sec
22	—		9,0	0,008	0,006	3,2			15,72	49,22	35,95	
23	Tricalcique + eau de chaux		9,6	traces	0,010	—			4,22	47,62	47,68	
24	—		> 9,6	traces	0,05	—			4,45	47,05	48,01	

a) formation d'*arséniate bicalcique* bihydraté si les proportions de chaux et d'acide sont telles que le pH des eaux-mères est inférieur à 5,5 ;

b) apparition des cristaux caractéristiques de l'hexahydrate, quand ce pH est supérieur à 5,5, puis transformation de ce sel :

en *bihydrate* si le pH est inférieur à 6,

en *tétrahydrate* lorsque le pH est plus grand que 6.

3° Lorsqu'on porte à 40° les solutions saturées de pH voisin de 7,2 obtenues à la température ordinaire, le *biarséniate pentacalcique* : $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa} \cdot 10\text{OH}_2$ précipite. Maintenu au contact des eaux-mères cet hydrate perd de l'eau lentement en fournissant le sel $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa} \cdot 5\text{OH}_2$ (Pl. II, fig. 11) seul composé stable à 40°, au contact des solutions de pH compris entre 6,4 (0,23 o/o As_2O_5 et 0,09 o/o OCa) et 7,4 (0,06 o/o As_2O_5 et 0,03 o/o OCa).

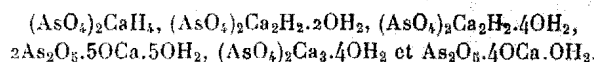
4° Le domaine de l'*arséniate tricalcique* s'étend à 40° de pH 7,4 (0,06 o/o As_2O_5 et 0,03 o/o OCa) à pH 9 (0,008 o/o As_2O_5 et 0,006 o/o OCa). C'est le décahydrate, déjà caractérisé à la température ordinaire, qui résulte de l'action de l'acide sur la chaux en suspension aqueuse à 40°, mais par agitation prolongée du mélange obtenu, le décahydrate fait place au *tétrahydrate* qui constitue la phase stable à cette température. L'*arséniate tricalcique* n'est pas hydrolysable à 40°.

5° L'*arséniate tétracalcique*, caractérisé au contact des solutions de pH supérieur à 9, est monohydraté :



En résumé, la température de 40° apparaît comme une température de transition : certains des hydrates caractérisés à 17°, se forment encore à cette température mais se déshydratent ensuite au sein des eaux-mères. On remarque d'autre part, dès cette température, un déplacement des divers domaines de stabilité vers les pH plus faibles.

Les phases solides en équilibre à cette température sont :



Les composés $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{OH}_2$, $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa} \cdot 5\text{OH}_2$ et $(\text{AsO}_4)_3\text{Ca}_3 \cdot 10\text{OH}_2$ susceptibles de se former à 40° ne sont pas stables au contact de leurs eaux-mères à cette température.

3° Etude du système $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{OCa} - \text{OH}_2$ à 60° .

Le tableau IV relate les résultats des essais correspondants.

1° L'arséniate monocalcique existe au contact des solutions contenant au moins 29,7 o/o de As_2O_5 .

2° Le seul *arséniate bicalcique* stable à 60° est le *bihydrate* : son domaine s'étend de pH 2,4 (29,7 o/o As_2O_5 , 6,7 o/o OCa) à pH 6,2 (0,2 o/o As_2O_5 , 0,07 o/o OCa).

Les phénomènes relatifs à l'action de l'acide arsénique sur les suspensions aqueuses de chaux ne sont observables que dans des limites d'acidité très rapprochées (pH 6 à 6,4) et les transformations de l'hexahydrate en quadrihydrate d'une part et de ce dernier sel en bihydrate d'autre part sont très rapides.

3° Le sel $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa} \cdot 5\text{OH}_2$ est en équilibre avec les solutions dont le pH est compris entre 6,2 (0,2 o/o As_2O_5 , 0,07 o/o OCa) et 6,8 (0,07 o/o As_2O_5 et 0,03 o/o OCa).

4° A 60° , l'*arséniate tricalcique*, dont le domaine ne s'étend que de pH 6,8 (0,07 o/o As_2O_5 , 0,03 o/o OCa) à pH 7,8 (0,017 o/o As_2O_5 , 0,008 o/o OCa), est *bihydraté* ;

Étant donné que toutes les solutions en équilibre avec ce sel sont caractérisées par un rapport $\text{OCa}/\text{As}_2\text{O}_5$ inférieur à 3, on pourrait en déduire qu'il est hydrolysable. De plus les solutions correspondant aux essais 30 à 32, dont les phases solides sont constituées par des mixtes arséniate tricalcique-arséniate tétracalcique, ont des compositions variant dans une certaine limite : ceci laisserait supposer qu'il s'agit de solutions solides de ces deux composés.

En réalité ces deux conclusions sont erronées comme nous

TABLEAU IV

116

HENRI GUÉAUM

Essai	Mode d'obtention	Solutions				Cristaux					Observations	
		d_{15}	pH	o/o As_2O_5	o/o OCa	Rapport moléc. OCa/ As_2O_5	Analyse des restes		Analyse directe sur produit sec			
							o/o As_2O_5	o/o OCa	o/o OH_2	o/o As_2O_5		o/o OCa
1	Eau + chaux + acide	2,05		68,60	0,40		70,60	14,00				Phase solide (AsO_4) ₂ CaH ₄
2		1,90		63,51	0,88		70,20	14,75				
3		1,71		51,99	2,81		68,70	15,45				
4	—	1,53	1,6	38,10	5,05		65,60	14,70	11,40	71,80	17,32	Dessiccation à l'air
5	Monocalcique + acide	1,40	2,0	30,50	6,49	0,95	65,41	15,92				
6	Hydrolyse du mono	1,38	2,8	26,54	6,19		53,41	24,71				
7	Hydrolyse d'une solution	1,32	2,8	24,15	5,65	0,96	49,45	22,16	14,70	58,32	27,48	
8	Hydrolyse d'une solution	1,20	3,4	17,80	3,95	0,92	48,20	22,30	13,85	58,40	28,15	
9	Eau + chaux + acide	1,07	4,4	7,94	1,71	0,90	51,50	24,70	13,93	58,25	28,51	
10	Hydrolyse de sol. pH 4,8	1,06	4,6	6,30	1,46	0,96			14,10	57,90	28,02	Phase solide (AsO_4) ₂ Ca ₂ H ₂ .2OH
11	Eau + chaux + acide		4,8	1,85	0,46	1,037	39,81	23,22	13,95	57,58	27,82	
12	—		5,0	1,43	0,40	1,05			14,02	57,90	27,39	
13	(AsO_4) ₂ Ca ₂ H ₂ .4OH ₂ + sol. pH 4,5		5,2	1,09	0,30	1,13			13,99	57,52	27,65	
14	Eau + chaux + acide		5,6	0,77	0,20	1,07			14,12	57,85	28,00	
15	—	15,81	0,46	0,12	1,06		47,20	23,10	14,18	57,64	28,01	

15	(AsO ₄) ₂ Ca ₃ H ₂ .4OH ₂	0,0	0,44	0,13	1,18	13,92	58,02	27,92	
16	+ sol. pH 6,5	0,0	0,44	0,13	1,18	13,92	58,02	27,92	
17	Hydrolyse de sol.	6,1	0,37	0,116	1,20	14,08	58,03	28,24	
18	6,7 à 40°	6,1	0,33	0,086	1,05	13,86	57,78	28,16	
19	Hydrolyse de sol.	6,2	0,277	0,08	1,14	13,80	57,02	28,95	
20	pH 6,8	6,2	0,207	0,064	1,21	12,51	57,10	30,45	
21	(AsO ₄) ₂ Ca ₃ H ₂ .4OH ₂	6,2	0,20	0,066	1,37	11,52	55,53	34,02	
22	+ très peu d'eau	6,3	0,108	0,03	1,38	10,95	55,40	34,50	Phase solide
23	(AsO ₄) ₂ Ca ₃ H ₂ .4OH ₂	6,4	0,097	0,037	1,55	10,41	54,35	34,15	2As ₂ O ₃ .50Ca.50H ₂
24	+ beaucoup d'eau	6,6	0,085	0,032	1,55	11,07	55,86	33,92	
25	Hydrolyse	6,8	0,074	0,029	1,60	10,5	54,26	37,02	
26	du bicalcique	7,0	0,072	0,027	1,54	8,5	52,10	38,58	
27	Hydrolyse de sol.	7,0	0,067	0,027	1,65	9,04	51,85	38,22	Phase solide
28	pH 7,2	7,6	0,028	0,013	1,90	9,52	52,02	38,83	(AsO ₄) ₂ Ca ₃ .2OH ₂
29	Hydrolyse de sol.	7,8	0,017	0,008	1,95	9,88	51,32	39,72	
30	pH 7,4	7,8	0,014	0,007	2,10	6,80	51,00	41,52	
31	Eau + chaux + acide	8	0,008	0,005	2,55	5,71	49,51	42,10	
32	Eau + chaux + acide	8	0,007	0,004	2,35	5,83	49,88	42,35	
33	Tricalcique + eau	8,2	0,006	0,004	2,76	5,82	47,94	45,06	
34	de chaux	8,4	0,006	0,005	3,42	5,0	48,01	48,05	
35	Eau + chaux + acide	8,8	0,007	0,007		4,66	46,21	47,16	
36	Tétracalcique + eau		0,009	0,009		4,50	47,06	47,21	Phase solide
37	Tricalcique + eau	9	0,010	0,010		3,58	48,12	47,99	As ₂ O ₃ .40Ca.OH ₂
38	de chaux		0,014	0,014		4,02	46,95	47,29	
39	Eau + chaux + acide		0,030	0,030		4,61	46,85	47,00	
40	—		0,056	0,056		3,58	46,20	48,02	
41	—		0,068	0,068		0,04	43,05	50,21	

avons été amené à le démontrer dans le cas des essais à 90° (voir p. 125).

L'utilisation de flacons en verre apporte en effet une perturbation dans les essais par suite de l'attaque du verre par les solutions alcalines à cette température.

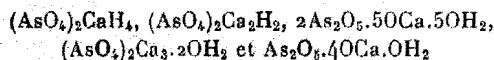
En opérant dans un flacon en cuivre, on a constaté que le *mélange* : arséniate tricalcique + arséniate tétracalcique était en équilibre à 60° avec une solution ayant pour composition :

0/0 As_2O_5 : 0,017 0/0 OCa : 0,013 rapport $\text{OCa}/\text{As}_2\text{O}_5$: 3,10

ce qui montre d'autre part que l'arséniate tricalcique n'est pas hydrolysable à 60°. Ce fait a été démontré en soumettant à une agitation prolongée une suspension aqueuse d'arséniate tricalcique dans une fiole en cuivre : le précipité et la solution ont des teneurs en OCa et en As_2O_5 telles que le rapport $\text{OCa}/\text{As}_2\text{O}_5$ est très voisin de 3.

5° L'arséniate tétracalcique $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{OCa} \cdot \text{OH}_2$, apparaît au contact des solutions dont le pH est supérieur à 7,6.

En résumé, les sels stables à 60° sont :



Ces observations sont en désaccord avec les résultats de Nelson et Haring (5) en ce qui concerne l'état d'hydratation de l'arséniate bicalcique et du biarséniate pentacalcique.

Quel que soit le mode de formation de l'arséniate bicalcique : action de l'acide sur la chaux, action progressive de l'acide arsénique sur l'arséniate tricalcique, action de l'eau sur l'arséniate bicalcique tétrahydraté, hydrolyse de l'arséniate monocalcique, le sel obtenu à 60° est *bihydraté* et non anhydre. Maintenu un temps prolongé au contact de solutions de divers pH, ce composé est resté bihydraté.

Les divers échantillons de biarséniate pentacalcique analysés ont une teneur en eau correspondant à 5OH_2 et non à 6.

4° Etude du système $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{OCa} - \text{OH}_2$ à 90° .

Les essais réalisés à cette température ont fourni les résultats reportés dans le tableau V et sur le graphique de la figure 2. On en déduit que :

1° L'arséniate monocalcique n'est stable qu'au contact des solutions saturées titrant de 60 à 32 o/o de As_2O_5 .

2° En présence de solutions plus riches en acide arsénique, ce sel se déshydrate en donnant du *métaarséniate de calcium*.

3° Agité avec de l'eau ou des solutions contenant moins de 32 o/o de As_2O_5 , ce même composé s'hydrolyse avec formation d'arséniate bicalcique.

Ce dernier sel existe à 90° soit *anhydre*, soit *bihydraté*; l'hydrolyse de l'arséniate monocalcique ou l'agitation d'arséniate tricalcique avec des solutions faiblement acides conduisent à l'arséniate bicalcique *anhydre* (Pl. II, fig. 12); par contre l'action directe de l'acide sur des suspensions aqueuses de chaux et l'agitation du tétrahydrate avec de l'eau (en proportions telles que l'hydrolyse soit très faible) fournissent soit de l'arséniate bicalcique *anhydre*, soit de l'arséniate bicalcique *bihydraté*.

Pour un pH donné, le bihydrate est en équilibre avec une solution toujours plus concentrée en As_2O_5 et en OCa que le sel anhydre. Ce fait et les conditions dans lesquelles le bihydrate se forme (réactions brutales, par opposition aux réactions lentes qui conduisent uniquement au sel anhydre) montrent que l'arséniate bicalcique anhydre constitue la phase stable au contact des solutions de pH 2,4 (32 o/o As_2O_5 , 6,8 o/o OCa) à pH 5,8 (0,22 o/o As_2O_5 , 0,06 o/o OCa) et que le sel bihydraté est métastable à 90° .

4° Le domaine d'existence du composé $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa} \cdot 5\text{OH}_2$, est particulièrement réduit à 90° : de pH 5,9 (0,22 o/o As_2O_5 , 0,06 OCa) à pH 6,2 (0,07 o/o As_2O_5 , 0,02 o/o OCa).

5° L'arséniate tricalcique n'a été caractérisé à 90° qu'au

TABLEAU V

120

HENRI GUÉRIN

Essai	Mode d'obtention	Solutions					Cristaux					Observations
		d_{15}	pH	o/o As_2O_3	o/o OCa	Rapport moléc. OCa/ As_2O_3	Analyse des restes		Analyse directe sur produit sec			
							o/o As_2O_3	o/o OCa	o/o OH_2	o/o As_2O_3	o/o OCa	
1	Monocalcique + acide	2,05		69,13	0,51		76,11	13,06				Phase solide $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{OCa}$ * Dessiccation dans l'air sec Présence de $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{OCa}$
2	—	2,02		67,05	0,80		76,02	13,90				
3	Acide + chaux	1,96		65,62	0,76		75,08	13,58		79,28	20,59	
4	—	1,86		60,00	1,68		69,80	19,22				
5	Monocalcique + acide	1,76		53,50	2,85		69,51	15,45				Phase solide (AsO_2) ₂ CaH ₂
6	Acide + chaux	1,55		39,53	5,11		65,39	14,89				
7	—	1,46		32,47	6,99		53,69	22,73				
8	Hydrolyse du mono	1,39		27,94	5,70	0,84	50,80	22,41				
9	Hydrolyse d'une solution	1,29		23,35	4,82	0,82	53,01	24,37	6,90	63,65	31,12	* Dessiccation à l'air
10	Eau + chaux + acide	1,28	2,8	21,20	4,55	0,88	50,82	23,25	6,10	64,70	30,72	
11	Eau + chaux + acide	1,17	3,2	14,50	3,15	0,89	48,10	22,00	6,15	64,00	30,21	Phases solides : (AsO_2) ₂ Ca ₂ H ₂ 2OH ₂ métastable et (AsO_2) ₂ CaH ₂ stable
12	—	1,12	3,2	9,69	2,17	0,93	49,00	23,03	5,80	64,05	30,58	
13	—	1,05	4,0	4,02	0,81	0,83			5,20	63,21	30,09	
14	—	1,04	4,2	3,67	1,02	0,88			12,70	57,80	28,60	
15	(AsO_2) ₂ Ca ₂ H ₂ 4OH ₂ + sol. pH 4,4		4,4	1,80	0,42	0,96			13,70	58,12	28,15	
16	(AsO_2) ₂ Ca ₂ H ₂ 4OH ₂ avec sol. pH 4,6		4,6	0,80	0,22	1,01			4,98	63,04	29,18	

17	Eau + chaux + acide	4,6	1,43	0,35	1,0	13,70	57,19	28,81	
18	(AsO ₃) ₂ Ca ₂ H ₂ .2OH ₂ + sol. pH 5,6	4,8	1,12	0,286	1,05	13,80	57,50	28,72	
19	Solution hydrolysée	5,2	0,42	0,110	1,16	5,81	63,12	30,18	
20	Eau + chaux + acide	5,4	0,40	0,118	1,10	13,40	57,85	29,14	
21	Solution + eau de chaux	5,6	0,38	0,095	1,02	6,40	62,81	30,03	
22	Hydrolyse de (AsO ₃) ₂ Ca ₂ H ₂ .4OH ₂	5,8	0,225	0,063	1,15	8,02	60,63	32,12	* Dessiccation à l'air
23	Hydrolyse de solution 7,6	5,9	0,164	0,049	1,23	* 11,02	55,72	35,24	Phase solide
24	Hydrolyse de (AsO ₃) ₂ Ca ₂ H ₂ .4OH ₂	6,0	0,138	0,042	1,25	10,64	54,25	34,76	2As ₂ O ₃ .50Ca.50H ₂
25	Bicalcique + eau de chaux	6,0	0,098	0,035	1,52	11,70	56,09	34,11	
26	Hydrolyse de solution	6,2	0,074	0,024	1,33	11,31	54,55	34,76	
27	Hydrolyse du 2/5	6,2	0,072	0,026	1,47	* 9,68	54,00	36,21	
28	Eau + chaux + acide	6,2	0,060	0,023	1,58	9,31	52,45	37,31	Phase solide
29	—	6,4	0,052	0,020	1,59	9,21	52,24	37,84	(AsO ₃) ₂ Ca ₂ .2OH ₂
30	Tricalcique + eau	6,8	0,023	0,012	2,13	8,12	52,65	38,71	
31	—	6,8	0,022	0,012	2,10	7,62	52,06	39,93	
32	Tricalcique + eau de chaux	7,0	0,020	0,012	2,46	6,05	52,25	42,75	
33	—	7,2	0,020	0,011	2,25	6,30	51,61	45,12	
34	—	8,0	0,017	0,011	2,65	5,30	49,44	47,04	
35	Eau + chaux + acide	8,0	0,017	0,009	2,15	* 4,6	50,07	48,44	* Dessiccation sur SO ₃ H ₂
36	Tricalcique + eau de chaux	8,0	0,011	0,008	3,0	4,65	48,00	48,12	
37	—	8,2	0,007	0,007	4,0	4,71	46,24	46,70	Phase solide
38	—	8,4	0,002	0,009	18,0	4,81	47,45	47,71	As ₂ O ₃ .40Ca.OH ₂
39	Eau + chaux + acide	8,6	traces	0,013		4,90	48,26	48,76	
40	—	9,0	»	0,015		5,0	45,92	46,10	
41	—			0,057		6,4	46,20	51,35	

contact de solutions de pH compris entre 6,2 (0,07 o/o As_2O_5 et 0,02 o/o OCa) et 6,8 (0,022 o/o As_2O_5 , 0,012 o/o OCa).

6° L'arséniate tétracalcique n'apparaît nettement que

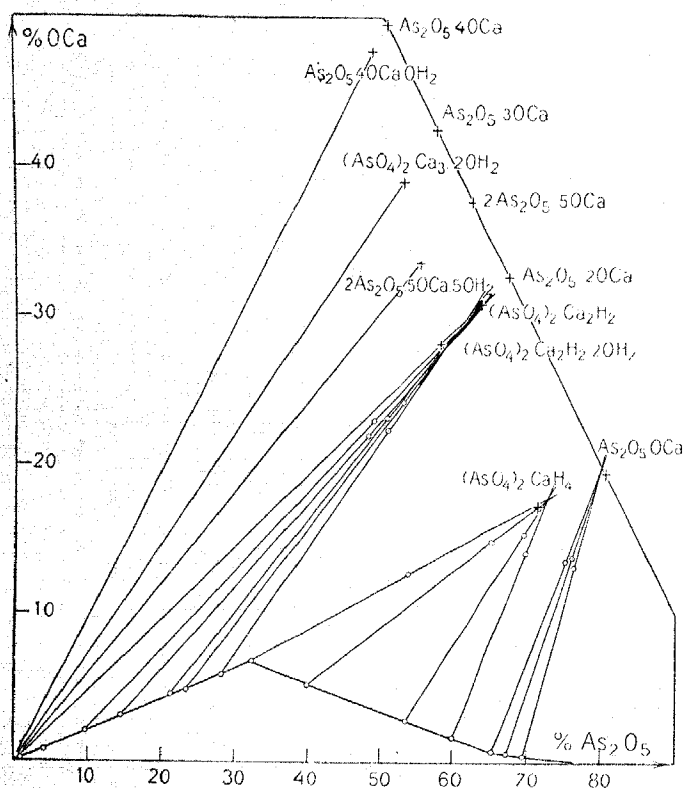


Fig. 2.

dans les mélanges dont les solutions ont un pH supérieur à 8 (0,017 o/o As_2O_5 , 0,009 o/o OCa).

Les solutions dont le pH est compris entre 6,8 et 8 sont en équilibre avec des précipités dont la composition varie d'une façon continue. On pouvait vraisemblablement en

déduire qu'entre ces limites de pH on était en présence de solutions solides d'arséniate tricalcique et d'arséniate tétracalcique.

Les résultats de Pearce et Norton (3), relatifs à la même température, révèlent également une variation simultanée de la composition de la solution et du précipité dans les essais concernant le domaine plus basique que celui de l'arséniate tricalcique.

Ces auteurs n'ont toutefois pas exploré la totalité du domaine basique, et, dans les précipités qu'ils ont analysés, le rapport moléculaire $\text{OCa}/\text{As}_2\text{O}_5$ n'a pratiquement pas dépassé 3,46. Plusieurs essais ayant fourni des phases solides pour lesquelles le rapport $\text{OCa}/\text{As}_2\text{O}_5$ oscillait autour de 3,33, Pearce et Norton ont conclu que l'arséniate de calcium basique $3(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot (\text{HO})_2\text{Ca}$, obtenu antérieurement par Tartar, Wood et Hiner (13) par hydrolyse de l'arséniate tricalcique à 100° et dénommé par ces auteurs hydroxyapatite arsénée, constituait la phase la plus basique à 90° .

Les résultats obtenus dans nos essais démontrent nettement que l'arséniate de calcium le plus basique à 90° est l'arséniate tétracalcique monohydraté. Ils établissent d'autre part qu'il ne paraît pas exister de composé défini intermédiaire entre les arséniates tri et tétracalciques.

En effet en soumettant à 90° à une hydrolyse de plus en plus prolongée (on renouvelait l'eau quotidiennement) divers échantillons d'arséniate tricalcique, nous avons obtenu des produits ayant la composition suivante :

Essais	Durée	o/o eau	o/o As_2O_5	Rapport mol.	
				o/o OCa	$\text{OCa}/\text{As}_2\text{O}_5$
1	2 jours	7,62	52,06	39,93	3,16
2	4 jours	6,60	51,61	41,38	3,29
3	8 jours	6,2	51,15	41,85	3,35
4	20 jours	7,0	50,35	43,64	3,55

1° Contrairement aux observations faites par Tartar, Wood et Hiner à 100° , cette hydrolyse ne se limite pas à la forma-

tion d'hydroxyapatite arsénée : elle conduit vraisemblablement à l'arséniate tétracalcique.

2° La composition des produits obtenus varie d'une façon à peu près continue sans déceler aucunement l'existence de composés définis ; les teneurs en eau des précipités dont le rapport moléculaire $\text{OCa}/\text{As}_2\text{O}_5$ est voisin de 3,33, correspondent approximativement à celles que présenteraient des

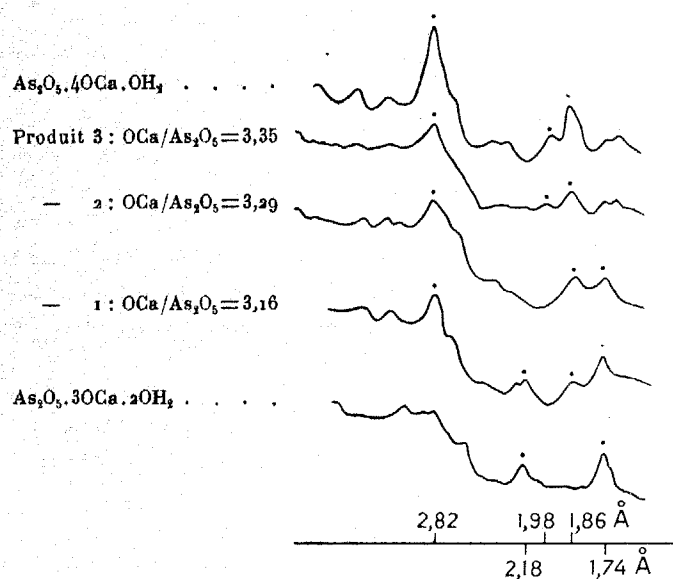


Fig. 3.

mélanges correspondants d'arséniates tri et tétracalciques et différent complètement de celle de l'hypothétique hydroxyapatite (1,4 o/o).

3° Nous avons examiné les radiogrammes ⁽¹⁾ de ces divers produits ainsi que ceux des arséniates tricalcique bihydraté et tétracalcique monohydraté. Alors que ces deux sels ont des spectres bien définis et différents l'un de l'autre,

⁽¹⁾ Ces radiogrammes et les spectrophotogrammes correspondants ont été exécutés par M. A. Berton, auquel j'adresse mes vifs remerciements.

les produits de l'hydrolyse de l'arséniate tricalcique sont caractérisés par des radiogrammes où l'on retrouve les raies des arséniates tri et tétracalciques.

Ainsi qu'on peut le voir sur la figure 3 qui représente les courbes obtenues au spectrophotomètre, les raies caractéristiques de l'arséniate tétracalcique apparaissent déjà nettement dans le spectre du précipité 1, tandis que les raies intenses caractéristiques de l'arséniate tricalcique, très nettes dans ce même spectre, s'estompent de plus en plus quand on passe aux produits 2 et 3.

L'interprétation de ces spectres est inconciliable avec l'hypothèse faite précédemment pour expliquer la variation entre certaines limites de la composition des solutions en équilibre avec les mixtes arséniate tricalcique-arséniate tétracalcique à une même température. Il s'agit de mélanges et non de solutions solides.

Dans ces conditions, cette variation de composition restait à expliquer, la règle des phases exigeant que de telles solutions aient une composition constante.

Nous avons supposé que la cause de cette anomalie résidait dans la présence d'impuretés provenant de l'attaque des récipients utilisés. Cette attaque des vases pyrex se manifeste effectivement à 60 et à 90° dans les essais relatifs au domaine basique, par la présence de silice dans les précipités (0,5 à 2 o/o) et dans les solutions (0,005 à 0,015 o/o).

En substituant aux flacons de verre pyrex une fiole de cuivre nous avons constaté que les solutions en équilibre à 90° avec les mélanges d'arsénates tri et tétracalciques avaient pour composition :

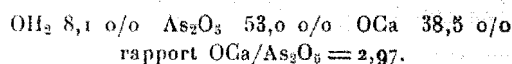
$$\text{o/o As}_2\text{O}_5 : 0,022 \quad \text{o/o OCa} : 0,016$$

et étaient caractérisées par un rapport $\text{OCa/As}_2\text{O}_5$ très voisin de 3, ce qui paraissait indiquer que l'arséniate tricalcique n'était pas hydrolysable. Ce dernier fait a été démontré directement en soumettant à une agitation prolongée à 90° une suspension aqueuse de ce sel : le produit résultant de l'action

TABLEAU VI

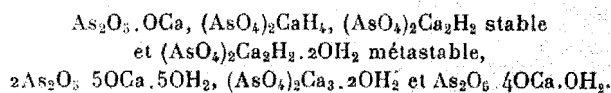
Température 17°		40°	60°	90°
pH	$(\text{AsO}_4)_2\text{CaH}_4$	$(\text{AsO}_4)_2\text{CaH}_4$	$(\text{AsO}_4)_2\text{CaH}_4$	$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{OCa}$
				$(\text{AsO}_4)_2\text{CaH}_4$
2,4 5 5,5 5,8	$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{OH}_2$	$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{OH}_2$	$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{OH}_2$	$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2$ $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{OH}_2$ métastable
6 6,2 6,4 6,6	$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{OH}_2$ instable $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 4\text{OH}_2$	$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{OH}_2$ instable $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 4\text{OH}_2$		$2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa} \cdot 5\text{OH}_2$
6,8 7,2 7,4 7,8	$2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa} \cdot 10\text{OH}_2$	$2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa} \cdot 10\text{OH}_2$ $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa} \cdot 5\text{OH}_2$	$2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa} \cdot 5\text{OH}_2$	$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot 2\text{OH}_2$
8 9 9,2 9,6	$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot 10\text{OH}_2$ $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{OCa} \cdot 5\text{OH}_2$	$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot 10\text{OH}_2$ $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot 4\text{OH}_2$ $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{OCa} \cdot \text{OH}_2$	$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot 2\text{OH}_2$ $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{OCa} \cdot \text{OH}_2$	$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{OCa} \cdot \text{OH}_2$

de l'eau distillée récemment bouillie et renouvelée plusieurs fois, dans une fiole en cuivre a en effet la composition suivante :



La décomposition de l'arséniate tricalcique observée précédemment n'était donc pas due à l'action de l'eau mais à celle des alcalis libérés par attaque du verre.

En résumé, les seuls arséniate de calcium caractérisés à 90° sont :



Les divers arséniate, caractérisés à 17°, 40°, 60°, et 90°, sont groupés dans le tableau VI où figurent également les limites de pH entre lesquelles ils peuvent exister à ces diverses températures.

On remarque que les domaines de stabilité de tous les constituants solides du système, à l'exception toutefois de l'arséniate monocalcique, se déplacent vers les pH décroissants lorsque la température s'élève. Ceci est une conséquence de l'hydrolyse que subissent les solutions d'arséniate de calcium.

Cette hydrolyse se manifeste de la façon suivante : lorsque l'on porte à une température T une solution saturée (de $\text{pH} > 2$) à la température t ($t < T$), un précipité constitué soit par le sel en équilibre avec la solution à t° (ou un hydrate inférieur), soit par un sel plus basique apparaît, tandis que le pH de la solution diminue.

Il en résulte que les solutions saturées d'un pH donné (inférieur à 2) à diverses températures ont des teneurs en As_2O_3 et en OCa d'autant plus faibles que la température considérée est plus élevée. C'est ce que montrent nettement les courbes de la figure 4 représentant la variation du pH en fonction de la teneur en As_2O_6 , à 17°, 60° et 90°.

Nous avons mis à profit ces réactions d'hydrolyse pour préparer certains mélanges : solide + solution à 40°, 60° et 90° en partant de solutions saturées à 17°, 40° ou 60° (voir tableaux III, IV et V).

L'examen du graphique de la figure 2 permet de reconnaître que les solutions de pH inférieur à 2, solutions en équilibre avec l'arséniate monocalcique, sont au contraire plus concentrées à chaud qu'à froid : elles n'abandonnent des cristaux que par refroidissement.

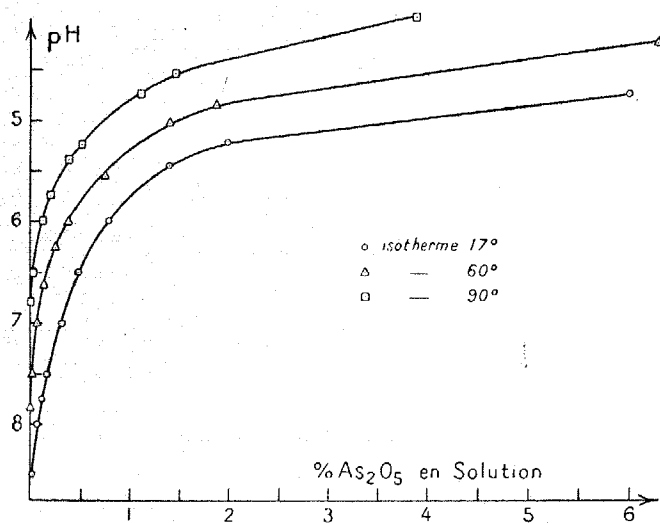
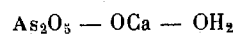


Fig. 4.

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATIONS ET PROPRIÉTÉS DES DIFFÉRENTS ARSÉNIATES DE CALCIUM

Les diagrammes d'équilibre du système :



étant établis entre 17° et 90°, on en déduit dans quelles con-

ditions on peut préparer les divers arsénates caractérisés, par action directe de l'acide sur une suspension aqueuse de chaux.

Nous avons été précédemment amené à substituer cette méthode au procédé de double décomposition utilisé antérieurement et qui ne fournissait pas des sels parfaitement purs (*loc. cit.*, p. 16). Les conditions opératoires alors adoptées pour la préparation des arsénates tricalcique hydraté et bicalciques tétra et bihydraté sont en parfait accord avec celles exigées par le diagramme d'équilibre et ne seront que brièvement rappelées.

Les sels cristallisés obtenus ont été observés au microscope polarisant ⁽¹⁾ et leurs indices de réfraction ont été mesurés par la méthode de la frange de Becke.

Les densités des divers arsénates de calcium préparés ont été déterminées en utilisant l'appareil de Damiens (14) avec du toluène comme liquide pycnométrique. Elles sont exprimées par rapport à l'eau à 4° (Nous avons vérifié que le fait d'effectuer le vide sur les poudres cristallines ne modifiait pas l'état d'hydratation des quelques sels examinés qui sont déshydratables dans le vide sulfurique).

Il nous a paru intéressant de calculer à partir de ces densités les volumes moléculaires afin de déterminer les volumes moléculaires de l'eau et de la chaux dans les divers arsénates de calcium.

Enfin, on a étudié la façon dont se déshydrataient ces arsénates.

⁽¹⁾ Nous prions M. J. Wyart, Maître de Conférences, à la Sorbonne, qui a bien voulu nous guider dans la détermination des caractères cristallographiques qui ont pu être reconnus, de vouloir bien agréer nos sincères remerciements.

1° *Arséniate monocalcique.*

On obtient ce sel parfaitement cristallisé (Pl. I, fig. 1) en laissant s'évaporer à l'air la solution obtenue, soit par addition progressive de 10 g. de CO_3Ca dans 110 cm^3 d'une solution d'acide arsénique 6 *N* (230 g./l.), soit en ajoutant la même quantité d'acide à 11,2 g. de chaux vive, éteinte préalablement par 60 cm^3 d'eau (*loc. cit.*, p. 25).

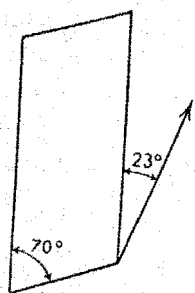


Fig. 5.

L'emploi d'un léger excès d'acide (10 o/o) est justifié par le fait que la droite AB du graphique d'équilibre étant caractérisée par un coefficient angulaire correspondant à un rapport $\text{OCa}/\text{As}_2\text{O}_5$ légèrement inférieur à 1, tous les points du domaine ABC qui représentent les solutions susceptibles

d'exister sont aussi caractérisés par un rapport $\text{OCa}/\text{As}_2\text{O}_5$ plus petit que 1.

Ce sel se présente en tables rhombiques dont la symétrie est au plus monoclinique (fig. 5); les extinctions sont en effet obliques; les indices ont pour valeurs :

$$n_g = 1,635 \quad \text{et} \quad n_p = 1,629.$$

Sa densité est de $3,195 \pm 0,003$, son volume moléculaire est de 100,6.

L'arséniate monocalcique est hydrolysable dès la température ordinaire. Son domaine d'existence varie peu entre 17° et 90°. Toutefois, à 90°, nous avons constaté que, maintenu au contact de solutions contenant plus de 60 o/o de As_2O_5 , ce sel se déshydrate en donnant du métaarséniate.

Cette même transformation a lieu quand on le chauffe à 225°.

2° Métaarséniate de calcium.

L'étude du système $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{OCa} - \text{OH}_2$ a révélé que ce composé pouvait résulter de la déshydratation de l'arséniate monocalcique, lorsqu'on agite ce sel à 90° avec des solutions d'acide arsénique titrant plus de 60 o/o de As_2O_5 .

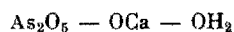
On l'obtient plus facilement en portant l'arséniate monocalcique à une température comprise entre 225° et 450°. Au-dessus de cette dernière température le métaarséniate commence à se décomposer (*loc. cit.*, p. 27).

Sa densité est $D_0 = 3,930 \pm 0,009$ et son volume moléculaire 72,8.

3° Arséniates bicalciques.

A l'arséniate bicalcique anhydre et à ses hydrates à 1, 2 et 4 molécules d'eau connus antérieurement (*loc. cit.*, p. 21), s'ajoute désormais l'hexahydrate.

a) *Arséniate bicalcique hexahydraté.* — Ce sel ne figure pas parmi les phases solides stables du système :



entre 17° et 90°, mais nos observations ont permis de démontrer qu'il constituait le premier produit de la réaction de l'acide arsénique sur les suspensions aqueuses de chaux ou de carbonate de calcium.

Nous avons déjà signalé (p. 110) les difficultés rencontrées pour isoler ce sel à l'état pur ; les conditions qui conviennent à la préparation du sel pur et exempt de chaux : léger excès d'acide, élévation de la température, agitation prolongée, étant également celles qui favorisent sa transformation en hydrates inférieurs.

Le mode opératoire suivant conduit toutefois au résultat cherché : on ajoute, dans un flacon de 60 cm³, 50 cm³ d'eau et 2 g. de chaux vive ; on agite un quart d'heure, puis on porte la suspension obtenue à 30°-35°. On ajoute alors 10 cm³

de billes de porcelaine et on verse en agitant 17,7 cm³ d'acide arsénique 6 *N* : la température monte à 42°-44° tandis que le pH est voisin de 6,2. La chaux disparaît peu à peu et il se forme un précipité cristallin. On agite de temps à autre et après une heure on jette sur Buchner, lave à l'eau, essore et sèche à l'air. On suit la dessiccation par pesées d'heure en heure : elle est réalisée en 5 ou 6 heures.

Le sel obtenu, constitué par des tables quadrangulaires (Pl. I, fig. 4), a la composition suivante :

	OH ₂	As ₂ O ₅	OCa
Trouvé	26,6	48,95	24,12
Calculé pour (AsO ₂) ₂ Ca ₂ H ₂ .6OH ₂	26,92	49,12	23,93

Sa densité est de $2,348 \pm 0,009$, d'où un volume moléculaire de 194,2.

On peut également préparer ce nouveau composé en opérant dans les conditions suivantes :

a) On agite, dans un flacon d'un litre, 4 g. de chaux vive avec 900 cm³ d'eau distillée bouillie ; on ajoute ensuite 11,5 cm³ d'acide arsénique 18 *N* (690 g. As₂O₅/l.) et on continue l'agitation. Après 30 minutes on constate au microscope la présence de chaux et de quelques cristaux à facies rhombiques ; le pH est alors voisin de 7,4 ; une addition de 0,5 cm³ d'acide ramène ce dernier à 7 ; après une demi-heure d'agitation il a repris sa valeur de 7,4, mais la chaux a disparu en grande partie et les cristaux se sont multipliés ; on verse à nouveau 0,5 cm³ d'acide et après 30 minutes la chaux a presque complètement disparu. Afin d'éviter la transformation possible du sel en pharmacolite on arrête alors l'opération : par lavages à l'eau et par décantation rapide on parvient facilement à éliminer les dernières particules de chaux qui restent encore, on essore puis on sèche.

Les cristaux bien formés (Pl. I, fig. 6) ont la composition suivante :

OH₂ : 26,8 o/o ; As₂O₅ : 50,75 o/o ; OCa : 24,42 o/o.

Leur densité est de $2,347 \pm 0,006$.

b) On agite dans un flacon d'un litre 2,2 g. de chaux avec 650 cm³ d'eau, puis on ajoute 8,5 cm³ d'acide arsénique 18 N, de manière que le pH de la solution soit voisin de 6,4. Après une heure, la chaux a disparu et quelques cristaux ayant la forme de pyramides apparaissent; ils deviennent de plus en plus nombreux tandis que le pH baisse jusqu'à 6,2. Les cristaux exempts de chaux sont séparés sur Buchner, lavés, puis essorés et séchés.

Leur composition correspond encore à celle de l'hexahydrate :

$$\text{OH}_2 : 27,10 \text{ o/o} ; \text{As}_2\text{O}_5 : 49,51 \text{ o/o} ; \text{OCa} : 24,00 \text{ o/o}$$

et leur densité est encore égale à $2,347 \pm 0,007$.

L'examen des diverses formes cristallines obtenues permet d'attribuer à l'arséniate bicalcique hexahydraté une symétrie orthorhombique.

Sur les cristaux représentés figure 6 (Pl. I), on a trouvé pour les indices les valeurs :

$$n_g = 1,525 \quad n_p = 1,513.$$

Pour les tables quadrangulaires les indices sont :

$$n_g = 1,532 \quad n_p = 1,523.$$

L'arséniate bicalcique hexahydraté a été caractérisé à 17°, 40° et 60°. Il n'est pas stable en solution : maintenu au contact des eaux-mères il se transforme en tétrahydrate ou en bihydrate selon que le pH de celles-ci est supérieur ou inférieur à 6.

Ce sel, isolé des eaux-mères, séché à l'air et conservé dans un flacon bouché, se transforme spontanément, après un temps variable : des gouttelettes d'eau apparaissent à la partie supérieure du vase et le sel se prend en masse. On constate au microscope que les tables quadrangulaires ou les pyramides ont fait place à de longs prismes de pharmacolite : ce que confirme la détermination de la teneur en eau du sel séché à l'air.

Il semble que cette transformation spontanée soit attribuable à la présence de faibles quantités d'eau, car, si ce même composé est abandonné dans l'air sec, ses cristaux ne présentent aucune altération, même après plusieurs mois.

D'autre part nous avons observé qu'après un temps variable et à une température de 20°, dans l'atmosphère du laboratoire (ou dans une atmosphère saturée d'eau), il subissait une déshydratation très lente, se poursuivant lentement et conduisant vraisemblablement au monohydrate.

Dans le vide sulfurique ou à l'étuve 100-105, on obtient le monohydrate : $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2\text{OH}_2$. La sixième molécule d'eau s'élimine dès 150° et le pyroarséniate se forme à 180°.

La façon dont ce sel se déshydrate permet de se demander s'il dérive bien de l'acide orthoarsénique. Ne serait-ce pas un pyroarséniate : $\text{As}_2\text{O}_7\text{Ca}_2.7\text{OH}_2$, qui sous l'action de l'eau se transformerait en orthoarséniate ? Pour vérifier cette hypothèse, nous avons pensé, en particulier, comparer les monohydrates résultant de la déshydratation des hexa, tétra et bihydrates afin d'observer si les trois sels étaient identiques ou si celui dérivant de l'hexa était différent des deux autres. Malheureusement les produits cristallisés que nous avons obtenus par déshydratation ne se prêtent à aucune détermination cristallographique.

b) *Arséniate bicalcique tétrahydraté ou pharmacolite.* — Rappelons le mode opératoire précédemment indiqué ⁽¹⁾.

On prépare un lait de chaux, en éteignant dans un flacon d'un litre 22 g. de chaux vive (en morceaux) par 400 cm³ d'eau et en agitant le mélange 3 à 4 heures. On ajoute alors 100 cm³ de billes de porcelaine, puis 200 cm³ d'une solution d'acide arsénique 6 N en agitant fortement à la main, puis une heure à l'agitateur mécanique, et enfin 24 heures, après avoir éliminé les billes. On laisse déposer, lave par décantation, jette sur Buchner, essore et sèche à l'air.

En opérant ainsi, les eaux-mères ont un pH voisin de 6,4

⁽¹⁾ H. Guérin (*loc. cit.*, p. 24).

et, en accord avec les résultats de l'étude du système à 17°, c'est le tétrahydrate qui se forme. Il est toutefois nécessaire d'exécuter exactement cette préparation car si pour une raison quelconque l'attaque de la chaux par l'acide est moins rapide : agitation moins efficace par suite de l'addition d'un volume moitié de billes, utilisation d'une chaux réagissant plus lentement par suite d'un état de division différent (1), etc., etc., le pH du milieu n'atteint sa valeur finale 6,4 qu'après un temps plus long et la transformation de l'hexahydrate peut avoir lieu alors que le pH est encore inférieur à 6 : dès lors il se forme du bihydrate.

Nous avons obtenu de très beaux cristaux de pharmacolite en laissant s'effectuer lentement et sans agitation la transformation de l'hexahydrate en tétrahydrate dans une étuve à 40°.

Les prismes qui constituent ce sel présentent au microscope polarisant les uns une extinction droite, les autres une extinction oblique : ce fait est conciliable avec la symétrie monoclinique assignée à ce sel par Dufet (15) et Des Cloizeaux (16). Suivant que le prisme repose sur les plans h ou g , qui d'après ces auteurs constituent ses faces, l'extinction est droite (h étant parallèle à l'axe binaire) ou oblique.

L'allongement suivant h est négatif et celui suivant g est positif. Les indices relatifs à h sont $n_g = 1,590$ et $n_p = 1,584$; ceux relatifs à g sont $n_g = 1,588$ et $n_p = 1,584$ (2).

La densité a été trouvée égale à $2,710 \pm 0,010$ alors que De Schulten indique 2,754 (17). Le volume moléculaire est égal à 159,3.

Rappelons que stable dans le vide sulfurique, ce sel perd deux molécules d'eau d'hydratation à 130°, une troisième à

(1) Des essais comparés ont montré que la chaux vive ajoutée en morceaux donnait des suspensions s'attaquant plus facilement que celles résultant de l'addition de chaux broyée et tamisée.

(2) Dufet indique pour la raie D : $n_g = 1,537$; $n_m = 1,5891$; $n_p = 1,5825$.

150° et la dernière à 180°; il se transforme en pyroarséniate à 200°.

Nous avons vu, dans l'étude du système, que cet hydrate se déshydratait rapidement à 60°, et qu'il était hydrolysable dès la température ordinaire.

c) *Arséniate bicalcique trihydraté*. — Nous avons antérieurement admis (*loc. cit.*, p. 23), et ceci en accord avec les travaux de Debray (18), que l'on pouvait obtenir un arséniate bicalcique trihydraté en faisant agir l'acide arsénique sur le carbonate de calcium.

Cet arséniate ne figurant pas parmi les sels caractérisés au cours de l'étude du système à la température ordinaire, il convenait d'examiner à nouveau cette réaction.

En reprenant cette étude, nous avons constaté que les phénomènes résultant de l'action de l'acide arsénique sur le carbonate de calcium étaient comparables à ceux auxquels donne lieu l'action de ce même acide sur la chaux : l'arséniate bicalcique hexahydraté prend naissance dans un premier temps puis se transforme en arséniate bicalcique bi ou tétrahydraté suivant que le pH du milieu est inférieur ou supérieur à 6.

Les résultats, qui précédemment, ont permis de conclure à l'existence d'un trihydrate, s'expliquent par le fait que les quantités de carbonate et d'acide utilisées correspondant à un pH final voisin de 6, l'hexahydraté s'est transformé en amas de cristaux peu caractéristiques constitués par du bihydrate et du tétrahydraté en proportions sensiblement égales.

En répétant les mêmes essais avec un léger excès soit de carbonate, soit d'acide, on a obtenu soit du tétrahydraté, soit du bihydrate sensiblement purs.

d) *Arséniate bicalcique bihydraté ou haidingérite*. — Ce sel est l'hydrate couramment obtenu par double décomposition entre un arséniate bibasique soluble et un sel de calcium.

Nous avons proposé antérieurement (*loc. cit.* p. 24) de le préparer par la même méthode que celle indiquée pour le

tétrahydrate, mais en employant seulement 20 g. de chaux : le pH final ne dépassant pas 5,6, c'est le bihydrate qui apparaît sous forme de fuseaux (Pl. I, fig. 2) ou de bâtonnets.

Le sel, qui résulte de l'agitation à 60° du tétrahydrate avec une solution de pH 5,6-6, est constitué par de grandes tables rectangulaires.

Ces divers échantillons présentent des extinctions droites au microscope polarisant. Ceci est en accord avec leur structure orthorhombique (De Schulten (17) et Goguel (19)). Leur allongement est positif; les indices ont pour valeurs :

$$n_g = 1,610 \quad \text{et} \quad n_p = 1,603.$$

La densité a été trouvée égale à : $2,962 \pm 0,008$; le volume moléculaire est égal à 133,5 (De Schulten a indiqué pour la densité 2,964).

Rappelons que stable dans le vide sulfurique, cet hydrate perd une molécule d'eau d'hydratation à 130° et l'autre à 160°; à 190° il se transforme en pyroarséniate.

L'étude du système a montré que, parmi les arsénates bicalciques, le sel bihydraté était celui dont le domaine de stabilité était le plus étendu : il existe encore à 90° mais est alors métastable.

e) *Arséniate bicalcique monohydraté*. — Ce sel ne peut être préparé que par déshydratation des arsénates bicalciques plus hydratés : pour l'obtenir on maintiendra jusqu'à poids constant l'hexahydrate soit dans le vide sulfurique, soit à l'étuve à 100°, ou bien, le tétrahydrate à 150°, ou encore, le bihydrate à 130°.

f) *Arséniate bicalcique anhydre*. — Ce sel constitue une des phases solides en équilibre à 90°. Il se forme lorsque l'on porte à cette température des solutions saturées à 17° et de pH compris entre 4 et 6 ou quand on ajoute peu à peu de l'acide arsénique à une suspension aqueuse d'arséniate tricalcique maintenue à 90°; par contre l'addition brutale d'acide arsénique à une suspension aqueuse de chaux à 90°

conduit généralement à l'arséniate bicalcique bihydraté, métastable à cette température.

Le mode opératoire suivant fournit un sel bien cristallisé : dans une suspension aqueuse d'arséniate tricalcique obtenue en ajoutant dans un flacon de 150 cm³, 100 cm³ d'eau, 10 g. d'arséniate anhydre (ou une quantité équivalente de l'un de ses hydrates) et portée à 90°, on verse progressivement : 14 cm³ d'acide 6 N (1 cm³ d'heure en heure), de telle sorte que le pH final soit voisin de 5,8; entre les additions d'acide, le mélange est agité à 90°.

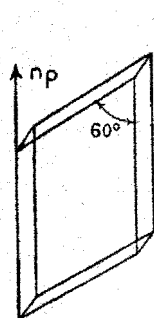


Fig. 6.

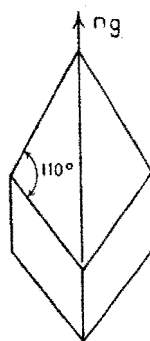


Fig. 7.

Les cristaux bien formés sont jetés sur Buchner, essorés, lavés et séchés à 100°-105°. Ils ont la composition suivante :

	OH_2	As_2O_5	OCa
Trouvé	5,80	63,67	31,00
Calculé pour $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2$.	5,00	63,88	31,11

Ils sont constitués par des prismes obliques (fig. 6) s'éteignant suivant une diagonale ou suivant une arête selon qu'ils reposent sur base ou sur une des faces latérales.

Les indices relatifs à ces faces ont pour valeur :

Face de base	$n_g = 1,653$	$n_p = 1,650$
Face latérale	$n_g = 1,650$	$n_p = 1,635$

D'autres cristaux (Pl. II, fig. 12) obtenus par hydrolyse de solutions se présentent en tables rectangulaires (fig. 7) avec troncatures : ils s'éteignent parallèlement à ces troncatures et ont des indices n_p et n_g voisins l'un et l'autre de 1,660⁽¹⁾.

Ces facies et les angles d'extinction mesurés au microscope polarisant permettent d'attribuer à l'arséniate bicalcique anhydre une symétrie monoclinique, alors que Goguel (19) indique pour ce sel une structure triclinique. Nous avons exécuté deux préparations selon les indications données par cet auteur : chauffage en tube scellé entre 150° et 200° d'une solution obtenue en dissolvant 5 g. de carbonate de calcium dans 80 cm³ d'une solution contenant 15 g. d'acide arsénique.

Les cristaux ainsi préparés ont bien la composition de l'arséniate bicalcique anhydre, mais ont des formes assez imprécises. Toutefois, certaines tables rectangulaires ont pu être examinées : leur angle d'extinction est très voisin de 45° et on remarque également quelques troncatures faisant avec les côtés un angle également voisin de 45°. Ils seraient donc bien identiques à ceux que nous avons préalablement préparés et vraisemblablement monocliniques.

La densité de l'arséniate bicalcique anhydre a été trouvée égale à $3,471 \pm 0,012$. Le volume moléculaire est égal à 103,7.

Ce sel se transforme en pyroarséniate dès 225°.

Remarque sur la préparation des arséniates bicalciques par double décomposition.

Nous avons indiqué antérieurement (*loc. cit.*, p. 21) que la double décomposition entre l'arséniate bisodique en solution M et le chlorure de calcium en solution $3 M$, conduisait à la température ordinaire à l'arséniate bicalcique bihydraté.

Berzélius (20), Salkowsky (21) et Robinson (10) ont égale-

(¹) Nelson et Haring indiquent 1,625 et 1,635 comme indices de ce sel.

ment préparé par ce procédé ce même sel : toutefois ils ne précisent pas leurs conditions opératoires et en particulier les concentrations des solutions utilisées. Kotschoubey (22) signale que l'addition de la solution de chlorure dans celle de l'arséniate fournit du trihydrate et que l'opération inverse donne du bihydrate mais il n'indique pas non plus la concentration des solutions employées.

Il était intéressant de chercher à expliquer pourquoi la double décomposition semblait généralement entraîner la formation du sel bihydraté.

Nous avons reproduit nos essais antérieurs en suivant le pH du milieu.

Lorsqu'on ajoute la solution d'arséniate (M) de pH 8,4 dans celle du chlorure de calcium ($3 M$) de pH 5,2, le pH du mélange passe au fur à mesure de l'addition d'abord à 6, puis à 5 et remonte ensuite lentement à 5,5. Ce n'est qu'en quelques jours que le pH atteint ensuite 5,8-5,9 tandis que le précipité amorphe cristallise peu à peu en une masse de bâtonnets.

Il y a vraisemblablement production dans un premier temps d'acide chlorhydrique et d'arséniate tricalcique (1) ou de biarséniate pentacalcique et la formation subséquente d'arséniate bicalcique a lieu alors que le pH est sensiblement inférieur à 6 : c'est donc le bihydrate qui doit se former.

Si l'on verse la solution de chlorure dans celle de l'arséniate le pH baisse de 8,2 à 5,6 ; la cristallisation s'effectue lentement alors qu'il passe de 5,6 à 5,9. Il est alors possible qu'une addition très lente de la solution de chlorure permette initialement la formation de tétrahydrate et que le produit obtenu, mélange des deux hydrates, ait une teneur en eau voisine de celle du trihydrate (cf. 22).

Nous avons pensé que l'emploi de solutions plus diluées

(1) L'analyse d'une prise d'essai du précipité, prélevée alors que le pH est égal à 5, montre effectivement que la composition du précipité est telle que le rapport OCa/As_2O_3 est voisin de 2,5.

permettrait d'avoir des milieux de pH plus basiques et par suite de préparer le sel tétrahydraté.

Cette hypothèse s'est avérée exacte : par addition de 100 cm^3 d'une solution de chlorure de calcium résultant de la dilution à 100 de 36,8 cm^3 d'une solution (3 M) dans 250 cm^3 d'une solution d'arséniate bisodique (0,4 M) on constate que le pH passe rapidement de 8,6 à 7,6 puis plus lentement à 6,6 : le sel formé a une teneur en eau voisine de celle du tétrahydraté.

En utilisant des solutions encore plus diluées, on a constaté la formation de biarséniate pentacalcique.

En résumé, du fait de l'hydrolyse des solutions d'arséniate de sodium et de chlorure de calcium la double décomposition entre ces deux sels a lieu dans des milieux de pH variables selon la concentration des solutions utilisées. En accord avec les résultats établis dans l'étude du système, cette opération pourra donner naissance soit à l'arséniate bicalcique bihydraté, soit au tétrahydraté, soit même au biarséniate pentacalcique suivant que les solutions sont plus ou moins diluées.

Par contre nous n'avons jamais constaté au cours de ces essais l'apparition d'arséniate bicalcique hexahydraté : ce sel instable ne se forme que par action directe de l'acide sur la chaux ou le carbonate de calcium.

4° *Pyroarséniate de calcium.*

Ce composé ne figure pas parmi les constituants du système $As_2O_3 - OCa - OH_2$ entre 17° et 90°. Rappelons qu'on le prépare par déshydratation des divers arséniates bicalciques à 300°.

Sa densité est de $3,686 \pm 0,015$ d'où l'on déduit un volume moléculaire égal à 92,8.

à 60°, $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa} \cdot 8\text{OH}_2$; à 100°, $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa} \cdot 5\text{OH}_2$;
à 150°, $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa} \cdot \text{OH}_2$ et à 250°, $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa}$.

b) $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa} \cdot 5\text{OH}_2$. — Ce composé est l'hydrate du biarséniate pentacalcique, caractérisé dans l'étude de l'équilibre à 40°, 60° et 90°.

On le prépare aisément en agitant à la température de 60° la solution filtrée et de pH voisin de 7,2, résultant de l'addition de 2 g. de chaux et de 19 cm³ d'acide arsénique dans 1 800 cm³ d'eau.

Après séparation et dessiccation à l'air ou en présence d'acide sulfurique les cristaux obtenus ont la composition suivante :

	OH ₂	As ₂ O ₅	OCa
Trouvé	11,00	55,50	34,31
Calculé pour $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa} \cdot 5\text{OH}_2$	10,84	55,50	33,73

Ce sel est constitué par des faisceaux de longs prismes (Pl. II, fig. 11) dont l'allongement est positif, et les extinctions sont obliques. Il a pour indices :

$$n_g = 1,615 \quad \text{et} \quad n_p = 1,613 \text{ (}^1\text{)}.$$

Sa densité est de $3,080 \pm 0,008$ et son volume moléculaire est égal à 269,2.

Il est stable dans l'air sec et dans le vide sulfurique. Sous l'action de la chaleur il perd une molécule d'eau entre 150° et 200°, une deuxième entre 200° et 250° et les trois autres entre 250° et 300°.

L'eau semble donc fixée assez solidement sur la molécule et il apparaît difficile de discriminer entre les molécules d'eau de constitution et celles d'hydratation.

c) $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa}$. — Il résulte de la déshydratation totale des deux biarsénates pentacalciques décrits précédemment.

Certains des cristaux obtenus conservent la transparence des prismes primitifs, comme si l'eau partait sans détruire

(¹) Nelson et Haring indiquent pour le sel $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa} \cdot 6\text{OH}_2$: 1,60 et 1,64.

entièrement l'édifice cristallin ; cette observation doit être rapprochée du fait que les densités trouvées pour ce sel sont assez variables et en général trop faibles : 3,268, 3,344, 3,354 et 3,656, etc. Le décahydrate fournit un sel anhydre plus dense que le pentahydrate.

6° *Arséniates tricalciques.*

a) *Arséniate tricalcique décahydraté.* — Nous avons antérieurement décrit un mode de préparation de ce sel. Nous avons constaté, par la suite, qu'on obtenait un composé mieux cristallisé en faisant agir l'acide sur la base en milieu un peu plus dilué. Voici le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêté :

A un lait de chaux, obtenu en agitant, pendant 10 heures, dans un flacon d'un litre, 700 cm³ d'eau distillée bouillie et 8,5 de chaux, on ajoute 50 cm³ d'acide arsénique 6 N. On agite et dose de 24 heures en 24 heures la chaux dans la solution. Quand cette teneur apparaît constante on laisse reposer. Le précipité obtenu, nettement cristallisé, est lavé par décantation jusqu'à ce qu'il soit possible de déceler la présence de l'ion AsO₄ dans les eaux de lavage. On le filtre, l'essore et le sèche à l'air. Sa teneur en eau correspond à celle du décahydrate.

Ce sel est constitué par de petits prismes allongés, groupés en houppes (Pl. I, fig. 9), agissant sur la lumière polarisée et de densité égale à $2,305 \pm 0,008$.

L'arséniate tricalcique décahydraté est très légèrement soluble dans l'eau : 17 mg. (12 mg. de sel anhydre) dans 100 g. de solution. Au contact de cette solution, il se transforme dès 40° en tétrahydrate.

La déshydratation de ce sel permet de caractériser un *octohydrate* de densité $2,447 \pm 0,009$, stable à l'air sec et à l'étuve à 50° ; et un *trihydrate* de densité $2,992 \pm 0,013$ stable jusqu'à 150°, non déshydratable dans le vide sulfurique à la température ordinaire.

L'arséniate *anhydre* résultant de la dessiccation du décahydrate à 200° contient encore une faible quantité d'eau ; on obtient un composé parfaitement anhydre en opérant la dessiccation dans un courant d'azote à 300° : la densité du sel obtenu est $3,580 \pm 0,018$. Nous avons antérieurement déterminé le point de fusion de ce corps $1,455 \pm 5^{\circ}$ et la densité du sel fondu $3,620 \pm 0,012$.

b) *Arséniate tricalcique tétrahydraté*. — Dans un lait de chaux obtenu par addition de 2 g. de chaux à 200 cm³ d'eau bouillie et porté à 40° en présence de 20 cm³ de billes de porcelaine, on verse 12 cm³ d'une solution d'acide arsénique 6 N ; on agite pendant 2 heures à 40° ; on élimine les billes et on continue l'opération pendant 48 heures. On jette le précipité sur Buchner, on le lave et on le sèche à l'air.

	OH ₂	As ₂ O ₅	OCa
Trouvé	15,45	49,57	36,00
Théorie pour (AsO ₄) ₂ Ca ₃ .4OH ₂ . . .	15,31	48,93	35,74

Cet hydrate de densité $2,848 \pm 0,013$ se présente en très petits cristaux fusiformes. Il n'avait pas été signalé jusqu'ici.

Il perd une molécule d'eau dans l'air sec et deux molécules d'eau dans le vide sulfurique. C'est également le sel bihydraté qui résulte de la déshydratation à 100° ; on obtient le sel anhydre par dessiccation entre 200° et 250° .

c) *Arséniate tricalcique bihydraté*. — On le prépare en exécutant la préparation précédente à 60° .

	OH ₂	As ₂ O ₅	OCa
Trouvé	8,53	53,00	38,54
Théorie pour (AsO ₄) ₂ Ca ₃ .2OH ₂ . . .	8,29	52,98	38,70

Nous n'avons jamais obtenu cet hydrate bien cristallisé ; sa densité a été trouvée égale à $3,167 \pm 0,015$.

Stable dans l'air sec et dans le vide sulfurique, ce sel devient anhydre par chauffage à 250° .

Cet arséniate constitue une des phases solides du système

$\text{As}_2\text{O}_5 - \text{OCa} - \text{OH}_2$ en équilibre à 60° et à 90° . Rappelons que nous avons montré (p. 125) que l'arséniate tricalcique n'est pas hydrolysable, même au-dessus de 60° . L'apparente décomposition observée lors de l'agitation prolongée à 90° d'une suspension de ce sel dans les vases en verre est en réalité attribuable à l'intervention des alcalis libérés par l'attaque du verre (23).

La solubilité de l'arséniate tricalcique bihydraté est de l'ordre de 30 mg. de sel dans 100 g. de solution à 90° .

7° Arséniates tétracalciques.

a) $\text{As}_2\text{O}_5.4\text{OCa}.5\text{OH}_2$. — On prépare ce sel :

1° Soit en agitant pendant 24 heures le mélange résultant de l'addition de 3,6 cm³ d'acide arsénique 6 N à une suspension de chaux (1 g.) dans 450 cm³ d'eau bouillie.

2° Soit en maintenant la suspension résultant de l'addition de 2 g. d'arséniate tricalcique décahydraté dans 450 cm³ d'eau de chaux, à l'agitation, jusqu'à ce que la teneur en chaux de la solution ne varie plus.

On lave le précipité par décantation, afin d'éliminer la chaux en excès; puis on le jette sur filtre, on l'essore et on le sèche à poids constant sous une cloche en présence d'acide sulfurique.

	OH_2	As_2O_5	OCa
Trouvé	15,57	41,80	41,70
	15,71	41,50	41,55
Calculé pour $\text{As}_2\text{O}_5.4\text{OCa}.5\text{OH}_2$. .	16,55	42,26	41,17

Ce sel est généralement microcristallisé; certaines préparations ont fourni des cristaux bien formés (Pl. II, fig. 10), ceux-ci se présentent en petites tables à peu près rectangulaires dont l'extinction est oblique. Leurs indices sont $n_g = 1,590$ et $n_p = 1,585$.

Sa densité est $2,695 \pm 0,016$. Son volume moléculaire est 201,0.

Stable dans le vide sulfurique, cet arséniate perd 2 molécules d'eau entre 100° et 150°, la troisième entre 150° et 200° et les deux autres au-dessus de 250°.

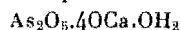
Le sel anhydre $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{OCa}$ a pour densité $3,507 \pm 0,016$ et un volume moléculaire de 129,4.

L'arséniate tétracalcique pentahydraté est très légèrement soluble dans l'eau : environ 15 mg. (12 mg. de sel anhydre) dans 100 g. de solution à 17°.

Mis en suspension dans une solution de sucre, il n'abandonne pratiquement que des traces de chaux : la quatrième molécule de chaux est donc fixée assez solidement à l'acide arsénique.

Ce sel ne fixe pas l'anhydride carbonique même dans une atmosphère humide, alors que le sel anhydre, $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{OCa}$, fixe une molécule de CO_2 quand on le maintient à 500° dans un courant de ce gaz.

b) *Arséniate tétracalcique monohydraté :*



On prépare ce sel par les mêmes modes opératoires que le sel pentahydraté mais en opérant à une température au moins égale à 40°.

	OH_2	As_2O_5	OCa
	—	—	—
Trouvé.	4,80	48,10	47,51
Calculé pour $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{OCa} \cdot \text{OH}_2$. . .	3,81	48,73	47,45

Ce sel est microcristallisé ; sa densité est de $3,214 \pm 0,016$, son volume moléculaire est de 146,8.

Il se déshydrate à partir d'une température comprise entre 150° et 200°.

Constituant du système $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{OCa} - \text{OH}_2$ entre 40° à 90°, cet arséniate est très légèrement soluble dans l'eau : environ 12 mg. à 40° et environ 8 mg. à 90° dans 100 g. de solution.

TABLEAU VII. — Densités et volumes moléculaires des arsénates de calcium.

Sel étudié	Echantillon	Valeurs trouvées d_4^0	Moyenne d_4^0	Volume moléculaire	Observations
1 $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{OCa}$		$\left\{ \begin{array}{l} 3,926 \pm 0,009 \\ 3,935 \pm 0,008 \end{array} \right\}$	3,930	72,8	
2 $(\text{AsO}_4)_2\text{CaH}_4$		$\left\{ \begin{array}{l} 3,198 \pm 0,006 \\ 3,193 \pm 0,006 \end{array} \right\}$	3,195	100,6	VM OH_2 (1) = 13,9
3 $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{OCa}$		$\left\{ \begin{array}{l} 3,696 \pm 0,015 \\ 3,676 \pm 0,011 \end{array} \right\}$	3,686	92,8	VM OCa (1) = 20
4 $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2$		$\left\{ \begin{array}{l} 3,466 \pm 0,012 \\ 3,476 \pm 0,013 \end{array} \right\}$	3,471	103,7	VM OH_2 (3) = 10,9
5 $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot \text{OH}_2$ } de l'hexa- obtenu par } du tétra- déshydratation } du bi-	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,957 \pm 0,010 \\ 3,008 \pm 0,010 \\ 3,028 \pm 0,009 \end{array} \right\}$		$\left\{ \begin{array}{l} 127,8 \\ 125,6 \\ 124,8 \end{array} \right\}$	VM OH_2 (4) = 24,1 = 21,9 = 21,1
6 $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{OH}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,939 \pm 0,007 \\ 2,940 \pm 0,008 \\ 2,946 \pm 0,007 \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} 2,959 \pm 0,006 \\ 2,961 \pm 0,008 \\ 2,965 \pm 0,015 \end{array} \right\}$	2,942 2,962	134,5 133,5	VM OH_2 (4) = 15,4 VM OH_2 (4) = 14,9
7 $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 4\text{OH}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,690 \pm 0,009 \\ 2,706 \pm 0,009 \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} 2,712 \pm 0,007 \\ 2,719 \pm 0,008 \end{array} \right\}$	2,710	159,3	VM OH_2 (4) = 13,9 VM OH_2 (6) = 12,7
8 $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{OH}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,347 \pm 0,006 \\ 2,351 \pm 0,009 \\ 2,347 \pm 0,007 \end{array} \right\}$	2,348	194,2	VM OH_2 (4) = 15,1 (6) = 15,0 (7) = 17,4
9 $2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{OCa}$ obtenu à partir	de 13 $\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,353 \pm 0,015 \\ 3,656 \pm 0,015 \\ 3,296 \pm 0,011 \end{array} \right\}$	3,353 3,656 3,290	220 202 225	

		$3,282 \pm 0,000$			
		$3,344 \pm 0,008$			
10 $2As_2O_3 \cdot 50Ca \cdot 50H_2$		$3,076 \pm 0,010$	3,082	269,3	
		$3,088 \pm 0,014$			
11 $2As_2O_3 \cdot 50Ca \cdot 70H_2$ (déshydrata- tion de 13)		$3,028 \pm 0,015$	3,028	285	
12 $2As_2O_3 \cdot 50Ca \cdot 80H_2$ (déshydrata- tion de 13)		$2,993 \pm 0,014$	2,993	295	
13 $2As_2O_3 \cdot 50Ca \cdot 100H_2$		$2,786 \pm 0,015$	2,780	330,9	VM OH_2 (10) = 12,3 (11) = 15,3 (12) = 18
		$2,775 \pm 0,015$			
14 $As_2O_3 \cdot 30Ca$	1	$3,584 \pm 0,014$	3,580	111,2	VM OCa (1) = 19,2
	2 (fondu)	$3,576 \pm 0,015$			(3) = 18,4
		$3,620 \pm 0,013$	3,620	110	
15 $(AsO_4)_2Ca_3 \cdot 20H_2$		$3,157 \pm 0,015$	3,167	137	VM OH_2 (14) = 13,1
		$3,176 \pm 0,015$			
16 $(AsO_4)_2Ca_3 \cdot 30H_2$		$2,993 \pm 0,013$	2,993	151	VM OH_2 (14) = 13,4
17 $(AsO_4)_2Ca_3 \cdot 40H_2$		$2,854 \pm 0,013$			
		$2,842 \pm 0,014$	2,848	165	VM OH_2 (14) = 13,5
18 $(AsO_4)_2Ca_3 \cdot 80H_2$		$2,447 \pm 0,009$	2,447	218,8	VM OH_2 (14) = 13,4
19 $(AsO_4)_2Ca_3 \cdot 100H_2$		$2,302 \pm 0,011$			
		$2,311 \pm 0,006$	2,306	250,6	VM OH_2 (14) = 13,9
		$2,304 \pm 0,008$			
20 $As_2O_3 \cdot 40Ca$		$3,518 \pm 0,016$	3,507	129,4	VM OCa (1) = 18,9 (3) = 18,3 (14) = 18,2
		$3,493 \pm 0,015$			
21 $As_2O_3 \cdot 40Ca \cdot OH_2$	1	$3,226 \pm 0,015$			
	2	$3,228 \pm 0,014$	3,214		
		$3,201 \pm 0,016$		146,8	VM OH_2 (20) = 17,4
		$3,200 \pm 0,016$			
22 $As_2O_3 \cdot 40Ca \cdot 50H_2$		$2,709 \pm 0,016$	2,695	201	VM OH_2 (20) = 14,3
		$2,680 \pm 0,016$			

Les nombres entre parenthèses indiquent les sels dont le volume moléculaire est utilisé pour calculer par comparaison le volume moléculaire de OH_2 ou de OCa .

Ex. VM de l'eau dans $(AsO_4)_2CaH_4 = VM(2) - VM(1) = 100,6 - 72,8 = 27,8$, soit pour OH_2 $27,8 : 2 = 13,9$.

Remarques concernant les volumes moléculaires.

Si l'on admet le caractère additif du volume moléculaire (Biltz) (23) on peut déduire des volumes moléculaires des divers hydrates d'un même sel, la valeur du volume moléculaire de l'eau dans ces différents hydrates : d'après les travaux de Moles (24) elle est voisine de 14, alors que l'eau de constitution occuperait un volume moindre (environ 10).

Ayant préparé diverses séries d'arséniates de calcium hydratés il était intéressant de calculer leurs volumes moléculaires. L'examen du tableau VII montre que pour les séries d'hydrates des arséniates bi et tricalciques préparés généralement directement et non par déshydratation on trouve en moyenne une valeur voisine de 14 pour l'eau d'hydratation. La densité des sels obtenus par déshydratation est très souvent trop faible et le calcul des volumes moléculaires à partir de celle-ci est alors nettement erroné (Cas du monohydrate de l'arséniate bicalcique et des biarséniates pentacalciques).

Pour les arséniates mono et bicalciques anhydres, on trouve respectivement 13,9 et 10,9 comme valeurs des volumes moléculaires de l'eau de constitution.

De la connaissance des volumes moléculaires des sels : $\text{As}_2\text{O}_5.\text{OCa}$, $\text{As}_2\text{O}_5.2\text{OCa}$, $2\text{As}_2\text{O}_5.5\text{OCa}$, $\text{As}_2\text{O}_5.3\text{OCa}$, $\text{As}_2\text{O}_5.4\text{OCa}$, on peut également déduire le volume moléculaire de la chaux dans ces divers arséniates ; abstraction faite du biarséniate pentacalcique, dont la densité présente des anomalies (voir p. 144), on trouve des nombres compris entre 18,5 et 20 ; à partir des densités des divers phosphates de calcium, Moles indiquait une moyenne de 21,4 pour la chaux.

CONCLUSIONS

Les recherches que nous venons d'exposer ajoutent un certain nombre de faits nouveaux à nos connaissances sur l'équilibre du système $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{OCa} - \text{OH}_2$, sur la préparation des arsénates de calcium et sur les propriétés de ces sels. Nous les résumerons ainsi.

I. — L'étude du système $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{OCa} - \text{OH}_2$ soit par la méthode des restes, soit par l'analyse directe, à 17° , 40° , 60° et 90° , a permis d'établir le diagramme d'équilibre de ce système à la température ordinaire, à laquelle il n'avait pas été examiné jusqu'ici, et de compléter ou de modifier les conclusions énoncées par certains auteurs en ce qui concerne les températures de 40° , 60° et 90° .

Les arsénates de calcium caractérisés à ces diverses températures sont les suivants :

17°	40°	60°	90°
$(\text{AsO}_4)_2\text{CaH}_4$ $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{OH}_2$ instable	$(\text{AsO}_4)_2\text{CaH}_4$ $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{OH}_2$ instable	$(\text{AsO}_4)_2\text{CaH}_4$ $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{OH}_2$ instable	$\text{As}_2\text{O}_5, \text{OCa}$ $(\text{AsO}_4)_2\text{CaH}_4$
$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 4\text{OH}_2$	$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 4\text{OH}_2$	$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 4\text{OH}_2$ instable	
$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{OH}_2$	$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{OH}_2$	$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{OH}_2$	$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{OH}_2$ métastable $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2$
$2\text{As}_2\text{O}_5, 5\text{OCa} \cdot 10\text{OH}_2$	$2\text{As}_2\text{O}_5, 5\text{OCa} \cdot 10\text{OH}_2$ instable $2\text{As}_2\text{O}_5, 5\text{OCa} \cdot 5\text{OH}_2$	$2\text{As}_2\text{O}_5, 5\text{OCa} \cdot 5\text{OH}_2$	$2\text{As}_2\text{O}_5, 5\text{OCa} \cdot 5\text{OH}_2$
$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot 10\text{OH}_2$	$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot 10\text{OH}_2$ instable $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot 4\text{OH}_2$	$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot 2\text{OH}_2$	$(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot 2\text{OH}_2$
$\text{As}_2\text{O}_5, 4\text{OCa} \cdot 5\text{OH}_2$	$\text{As}_2\text{O}_5, 4\text{OCa} \cdot \text{OH}_2$	$\text{As}_2\text{O}_5, 4\text{OCa} \cdot \text{OH}_2$	$\text{As}_2\text{O}_5, 4\text{OCa} \cdot \text{OH}_2$

II. — Les phénomènes d'hydrolyse observables dès la température de 40° sont particulièrement marqués à 60° et 90° : ils se manifestent principalement par le déplacement des domaines de stabilité des différents sels vers des solutions plus acides.

III. — L'arséniate tricalcique n'est pas hydrolysable même à 90° ; la décomposition que l'on observe, lors de l'agitation prolongée à cette température, d'une suspension aqueuse de ce sel dans des vases en verre, est attribuable à l'intervention des alcalis libérés par attaque du verre.

IV. — On peut déduire des résultats de cette étude les conditions de préparation des divers arséniates de calcium à l'état pur par action directe de l'acide arsénique sur la chaux en suspension dans l'eau, et en particulier celle des sels : $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{Ca} \cdot 10\text{OH}_2$, $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{Ca} \cdot 50\text{OH}_2$, $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 40\text{Ca} \cdot 50\text{OH}_2$ et $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 40\text{Ca} \cdot \text{OH}_2$, qui n'avaient pas été caractérisés jusqu'ici.

V. — La formation des arséniates bicalciques par cette méthode, s'effectue par l'intermédiaire d'un hydrate instable : $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3\text{H}_4 \cdot 6\text{OH}_2$ que nous avons isolé, et qui, selon que le pH des eaux-mères est inférieur ou supérieur à 6, se transforme en haidingérite ou en pharmacolite.

L'action de l'acide sur le carbonate de calcium conduit à des résultats comparables. Par contre la double décomposition entre l'arséniate bisodique et le chlorure de calcium ne donne jamais naissance à cet hydrate ; elle fournit soit du bihydrate, soit du tétrahydrate suivant la dilution des solutions utilisées.

VI. — Certaines propriétés : densité, caractéristiques cristallographiques, processus de déshydratation, etc., des différents sels préparés ont été déterminées.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. GUÉRIN. — *Bull. Soc. Chim. France* [5], 5 (1938), 1472.
2. C. M. SMITH. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 42 (1920), 259.
3. G. W. PEARCE et L. B. NORTON. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 58 (1936), 1104.
4. G. W. PEARCE et A. W. AVENS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 59 (1937), 1258.
5. O. A. NELSON et M. M. HARING. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 59 (1937), 2216.
6. H. GUÉRIN. — *Contribution à l'étude des arsénates alcalino-terreux*. Thèse de Doctorat ès sciences, Paris (1937).
7. F. A. H. SCHREINEMAKERS. — *Z. Phys. Chem.*, 11 (1893), 75.
8. P. FLEURY. — *J. Pharm. Chim.* [7], 21 (1920), 385.
9. H. GUÉRIN. — *C. R.*, 208 (1939), 1016.
10. L. ROBINSON. — *J. Ag. Research*, 169 (1918), 1161.
11. H. GUÉRIN. — *C. R.*, 212 (1941), 544.
12. P. JOLIBOIS. — *C. R.*, 169 (1919), 1161.
13. H. TARTAR, L. WOOD et E. HINER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 46 (1924), 809.
14. A. DAMIENS. — *Bull. Soc. Chim. France*, 35 (1924), 455.
15. H. DUFET. — *Bull. Soc. Minér.*, 11 (1888), 187.
16. M. DES CLOIZEAUX. — *Bull. Soc. Minér.*, 11 (1888), 192.
17. A. DE SCHULTEN. — *Bull. Soc. Minér.*, 26 (1903), 18.
18. H. DEBRAY. — *Ann. Phys. Chim.* [3], 61 (1860), 419.
19. H. GOGUEL. — *Contribution à l'étude des arsénates et des antimonates cristallisés préparés par voie humide*. Thèse de Doctorat ès sciences, Bordeaux (1894).
20. J. BERZÉLIUS. — *Ann. Phys. Chim.* [2], 17 (1821), 251.
21. H. SALKOWSKY. — *J. Prakt. Chem.*, 104 (1868), 154.
22. P. KOTSCHOUBEY. — *J. Prakt. Chem.*, 49 (1850), 189.
23. H. GUÉRIN. — *C. R.*, 213 (1941), p. 129.
24. W. BILTZ. — *Raumchemie der festen Stoffe*, Leipzig (1934) et *Liebigs Ann.*, 453 (1927), 259-278.
25. E. MOLES et ses collaborateurs. — Nombreux travaux parus depuis 1925 dans les *Annales de la Soc. Espanola de Fisica y Quim.*, en particulier, 23 (1925), 524.

*Laboratoire de M. le Prof. P. Lebeau,
Faculté de Pharmacie de Paris.*

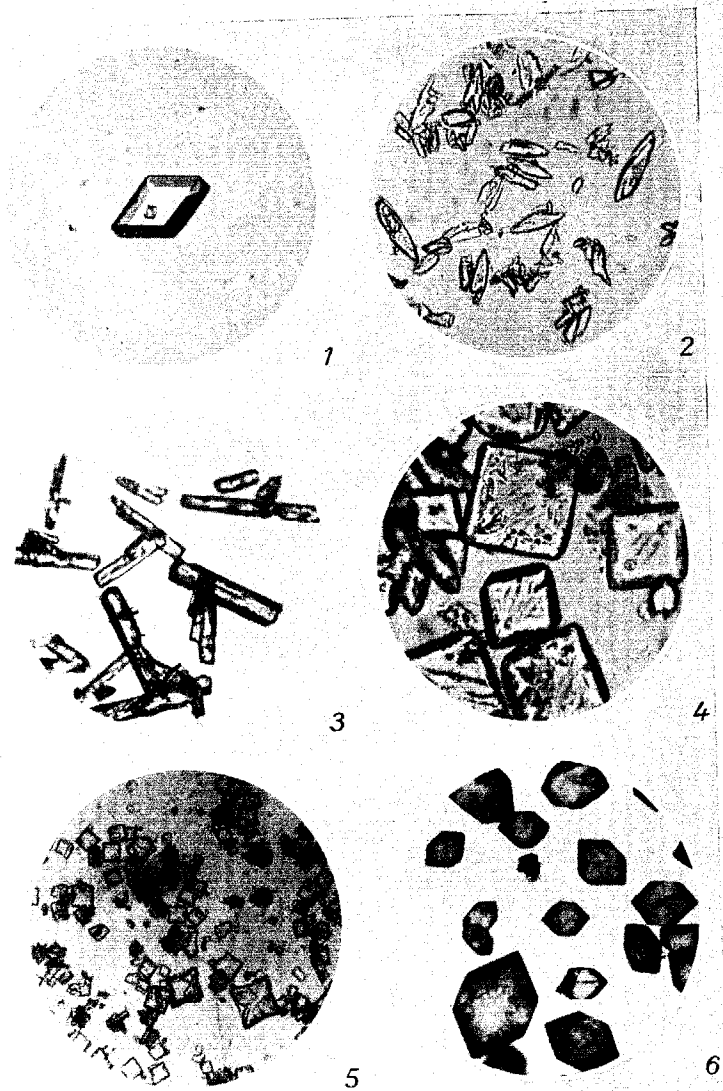
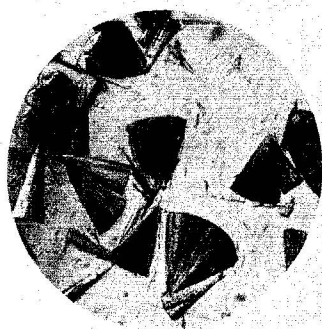
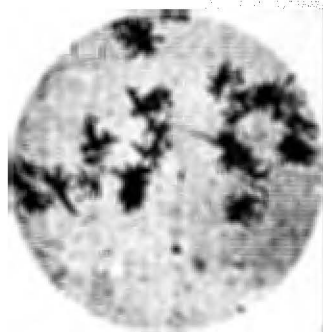


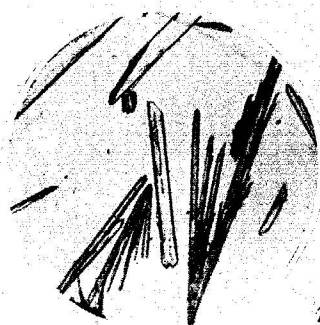
Fig. 1. — $(\text{AsO}_4)_2\text{CaH}_4 \times 270$.
 Fig. 2. — $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{OH}_2 \times 100$.
 Fig. 3. — $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 4\text{OH}_2 \times 100$.
 Fig. 4. — $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{OH}_2 \times 200$.
 Fig. 5. — $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{OH}_2$ se transformant $\times 50$.
 Fig. 6. — $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{OH}_2 \times 40$.



7.



9



11



12

- Fig. 7. — $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{Ca} \cdot 10\text{OH}_2 \times 100$.
 Fig. 8. — $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{Ca} \cdot 10\text{OH}_2 \times 100$.
 Fig. 9. — $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot 10\text{OH}_2 \times 75$.
 Fig. 10. — $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 40\text{Ca} \cdot 50\text{H}_2 \times 500$.
 Fig. 11. — $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{Ca} \cdot 50\text{H}_2 \times 200$.
 Fig. 12. — $(\text{AsO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \times 75$.