

Divertissements minéralogiques

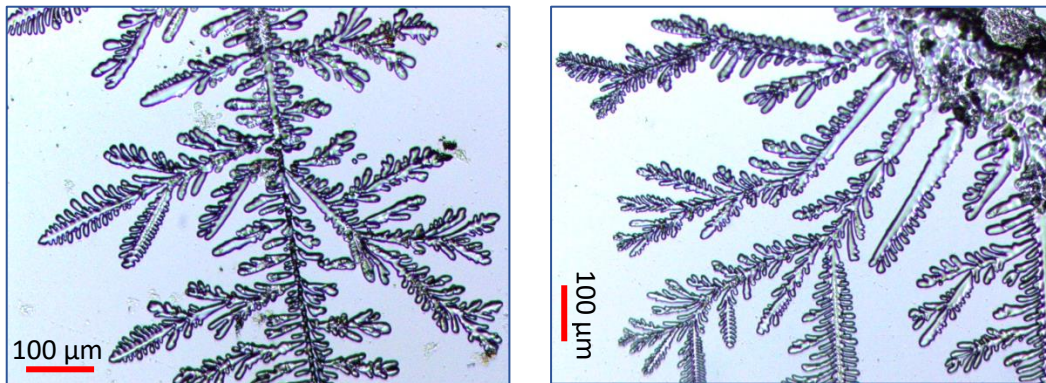
Depuis la classe de quatrième au collège à la fin des années 50, j'ai amassé bon nombre d'échantillons de roches et minéraux, certains étant bien identifiables, d'autres nécessitant des moyens d'investigation plus lourds. Ne disposant plus des techniques du laboratoire, tels la diffraction des rayons X ou la microanalyse par microsonde électronique, je dois désormais me limiter à des examens et des identifications plus simples ne nécessitant que le microscope optique polarisant et quelques réactifs.

Récemment, j'ai retrouvé avec mes échantillons de zéolites prélevés en Martinique en 1970 une petite boîte renfermant deux échantillons provenant de l'Etna, ramenés par une amie américaine lors de son périple en Sicile en 1972. Sur la boîte : « Etna 1972 », pas d'autre information. Il s'agit de deux scories volcaniques noires partiellement recouvertes d'un dépôt cristallin incolore, vraisemblablement fumerollien, que je n'ai jamais vu lors de mes visites de volcans.



J'ai observé ce dépôt cristallin à plusieurs reprises, pendant des jours, tandis que j'examinais à nouveau mes échantillons de zéolites. Par endroits, ce minéral présente quelques facettes mais le plus souvent les cristaux sont grossièrement arrondis, sans forme cristalline pouvant aider à l'identification. Les rares facettes réfléchissant la lumière ont des formes variables : pentagones irréguliers rappelant certains cristaux de pyrite (pentagonodocécaèdres), trapèzes, triangles et même carré aux coins légèrement tronqués. Finalement, j'ai détaché un minuscule fragment et, sous le stéréo-microscope, je l'ai observé en ajoutant une goutte d'eau, ce qui m'a permis de noter sa forte solubilité, comme celle du sucre ou du sel de cuisine. Il ne s'agit donc pas de gypse, sulfate de calcium hydraté peu soluble dans l'eau, mais d'un sel très soluble comme le sont les chlorures, signalés parmi les dépôts des fumerolles volcaniques. Espérant obtenir de beaux cristaux par évaporation de la solution obtenue, j'ai déposé deux gouttes de solution sur une lame porte-objet pour observer la cristallisation sous le microscope. A ma grande surprise, ce sont de magnifiques cristaux dendritiques qui se sont formés, la cristallisation progressant à vue d'œil lorsque l'évaporation de l'eau fut presque terminée. Je n'avais jamais vu cela, c'était magnifique. En lumière polarisée et analysée, il n'y a aucune couleur interférentielle, ce qui signifie que ce minéral est isotrope, donc cristallisé dans le système cubique, comme la halite (NaCl, chlorure de sodium).

J'ai naturellement réalisé quelques microphotographies et je me suis mis à la recherche d'informations concernant les cristallisations dendritiques.



Cristallisations dendritiques obtenues par évaporation d'une solution aqueuse
(Microscope optique, objectif 10x)

Mes recherches furent infructueuses, mais un nom m'est revenu en mémoire : « salmiac ». Quand j'étais allé sur les volcans italiens, en 1964, je m'étais intéressé aux dépôts fumerolliens et, dans un document de synthèse¹ de 1968, j'écrivis : « *Au-dessus de 1000°C, on pourra rencontrer des produits de sublimation qui se déposeront à l'orifice de la fumerolle. Ce sont les chlorures d'ammonium, de potassium, de sodium, de magnésium, de manganèse, de plomb ... puis des sulfures, de l'acide borique ...* ». Or, le chlorure d'ammonium est un minéral appelé « salmiac », que j'avais mentionné à deux reprises, pages 16 (« *NH₄Cl se dépose sous forme de salmiac blanc* ») et page 20 (« *Salmiac : NH₄Cl. Cubique, blanc. Se forme à l'orifice des fumerolles alcalines et est souvent accompagné de carbonate d'ammonium* »). Aussitôt, j'ai recherché des informations sur le salmiac au moyen d'Internet² et en découvrant la photographie d'un échantillon dendritique, j'en conclus que j'étais sur la bonne piste, mais il me fallait démontrer la présence d'ammonium et de chlore pour être certain de l'identification de ce minéral.

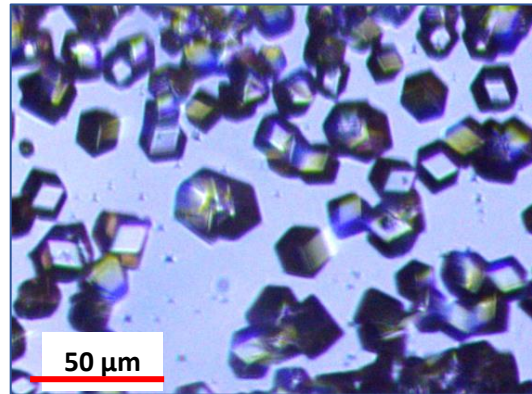
Le célèbre géologue, minéralogiste, pétrographe et volcanologue, Alfred Lacroix (1863-1948) a publié en 1907 un article fort intéressant sur les minéraux des fumerolles³. En effet, il eut l'occasion d'étudier plusieurs volcans actifs, en particulier la Montagne Pelée en 1902, juste après la catastrophe du 8 mai qui détruisit la ville de Saint Pierre et causa en un instant la mort de toute la population. Il était aussi allé sur le Vésuve et l'Etna en 1906. A propos du salmiac, A. Lacroix cite le cas de dépôts fumerolliens observés à Boscotrecase, au niveau d'une coulée de lave qui avait recouvert des cultures et des arbres, ce qui le conduisit à interpréter l'origine végétale de l'azote dans le radical ammonium (NH₄⁺). Il mentionne aussi une température inférieure à 300°C pour ces fumerolles particulières. A la Montagne Pelée, en 1902, il a aussi observé des dépôts fumerolliens de salmiac dans la vallée de la Rivière Blanche, là où les dépôts des nuées ardentes avaient recouvert de la végétation, ce minéral n'étant pas présent à l'orifice des fumerolles situées dans le cratère du volcan.

¹ La volcanologie et les volcans de Sicile et des Iles Lipari. 1968. 188 pages.

² Voir « salmiac » sur Wikipedia.

³ Les minéraux des fumerolles de l'éruption du Vésuve en avril 1906. A. Lacroix. Bulletin de la Société Française de Minéralogie. Volume 30. 1907.

Quelques ouvrages de minéralogie mentionnent le salmiac. Ainsi, P. Lapadu-Hargues⁴ consacre quelques lignes à ce minéral peu fréquent et il évoque sa solubilité dans l'eau ainsi que sa sublimation lorsqu'il est chauffé : « *il se décompose en vapeurs blanches ...* ». J'ai donc réalisé un essai de sublimation dans un tube à essais et j'ai pu observer la sublimation de quelques minuscules grains de ce curieux minéral. Les fumées blanches se déposent sur les parois plus froides du tube et j'ai pu examiner ce dépôt sous le microscope, constatant la présence d'innombrables petits cristaux cubiques, les plus gros faisant environ 20 à 30 µm.



A gauche, quelques grains chauffés avec une petite lampe à alcool se subliment et les fumées blanches se déposent sur les parois plus froides du tube à essais. A droite, le sublimé observé sous microscope : cristaux cubiques (Objectif 15 x)

Dans l'ouvrage de minéralogie de Dana⁵ quelques autres informations sont données à propos du salmiac (« salammoniac » en anglais) : « *The mineral is found especially where the lava has flowed over soil and vegetation, from which the ammonia is presumed to have been derived* ». D'autre part, il est mentionné que Pline aurait fait connaître le test de l'ammoniac (NH₃) quand le salmiac est mélangé à de la chaux.

Effectivement, à chaud, en présence d'une base forte, chaux Ca(OH)₂ ou soude NaOH, le chlorure d'ammonium se décompose et il se dégage de l'ammoniac (gaz NH₃) selon la réaction suivante : $2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2 \text{NH}_3 \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$. J'ai donc prélevé un petit grain de salmiac sur mon échantillon et, additionné d'un grain de chaux sodée (par chance, j'en ai un peu sous la main), j'ai broyé les deux dans un petit mortier. Le broyage du salmiac est difficile car ce minéral possède une certaine plasticité, les grains glissent et se déforment mais ne se fragmentent pas aisément en poudre. Pourtant, après quelques minutes d'effort, j'ai senti une odeur caractéristique d'ammoniac. En plaçant au-dessus du mortier une bandelette de papier indicateur de pH mouillé avec une goutte d'eau pure, la couleur est passée immédiatement du jaune au violet, ce qui indique un pH basique dû à la formation d'ions OH⁻ selon la réaction : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Il n'y a même pas besoin de chauffer pour que cette réaction s'amorce.

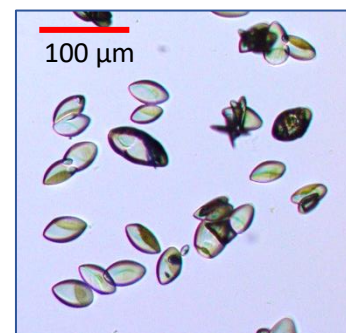
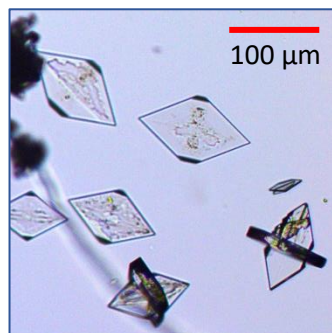
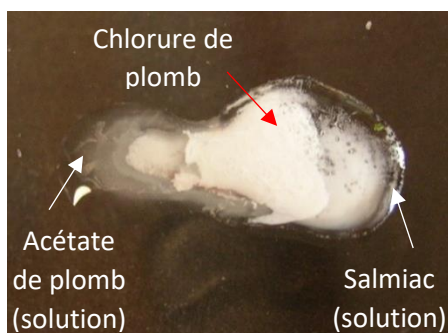
⁴ Précis de Minéralogie. P. Lapadu-Hargues. 1954. Masson & Cie.

⁵ The system of mineralogy of J.W. Dana & E.S. Dana. 7th edition. Vol II. 1951. John Wiley & Sons



Une bandelette humide de papier réactif indicateur de pH passe au violet au-dessus du mortier où ont été broyés ensemble du salmiac et de la chaux sodée. Cette coloration violette indique un pH fortement basique, de l'ordre de 10 selon l'échelle colorée de référence. Il s'est formé de l'ammoniaque.

L'ion ammonium ayant été bien identifié, il restait à confirmer l'ion chlorure. Habituellement on utilise une solution de nitrate d'argent comme réactif, le chlorure d'argent étant insoluble et formant un précipité blanc. Malheureusement, je n'ai plus de nitrate d'argent sous la main, ayant laissé mes réactifs de microchimie et d'histologie à l'université. Naturellement, il est possible de fabriquer du nitrate d'argent en dissolvant de l'argent métallique dans de l'acide nitrique, mais c'est un peu lourd pour un si modeste besoin. J'ai alors pensé à l'acétate de plomb, très soluble dans l'eau (456 g/l dans de l'eau à 20°C), car le chlorure de plomb est peu soluble dans l'eau froide (9,9 g/l à 20°C). Il suffit donc de disposer d'une solution d'acétate de plomb assez concentrée pour qu'en présence d'ions Cl^- il se forme un précipité blanc de chlorure PbCl_2 . J'ai un peu d'acétate de plomb dans un minuscule pilulier, un produit acquis dans les années 60 et qui a partiellement réagi avec le gaz carbonique (CO_2) de l'atmosphère pour former un carbonate insoluble. Il faut donc faire quelques manipulations pour obtenir une solution d'acétate de plomb aussi pure que possible. Un peu d'acétate de plomb fut donc prélevé à la pointe d'une petite spatule et introduit dans un minuscule tube à essais (capacité de 0,7 cm³ !). Quelques gouttes d'eau furent ajoutées et après une minute d'agitation le tube a été centrifugé, dans une petite centrifugeuse que j'ai fabriquée en 1970, à l'époque où je m'intéressais à la microchimie. Une goutte de solution claire d'acétate de plomb fut déposée sur une lame porte objet, à côté d'une goutte de solution de salmiac. Avec une fine baguette de verre, le contact fut établi entre les deux gouttes et aussitôt un précipité blanc s'est formé. J'ai alors placé la lame porte objet sous le microscope et j'ai pu voir plusieurs sortes de cristaux, en particulier des losanges avec deux sommets tronqués et des formes ovoïdes évoquant des grains de riz. Tous ces cristaux s'avèrent biréfringents en lumière polarisée et analysée (« polariseurs croisés »).



A gauche, formation d'un précipité blanc de chlorure de plomb par réaction entre une solution d'acétate de plomb et une solution de salmiac. Au centre et à droite, microcristaux biréfringents de chlorure de plomb ou autre composé voisin.

Un peu surpris par les différentes formes cristallines, j'ai ajouté un peu d'eau et chauffé sur une petite plaque chauffante car il est bien connu que le chlorure de plomb est soluble dans l'eau chaude, et, dans mon manuel de microchimie⁶, il est recommandé d'observer les recristallisations lors du refroidissement.

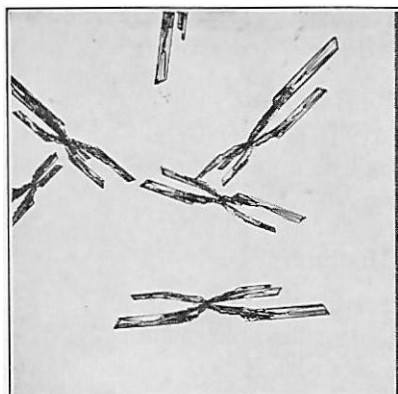


FIG. 124. Lead with Hydrochloric Acid. 100X.

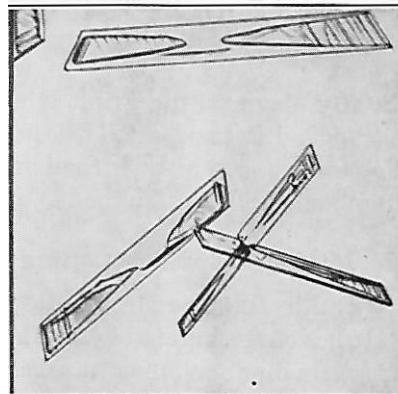


FIG. 125. Lead Chloride Recrystallized from Hot Water. 200X.

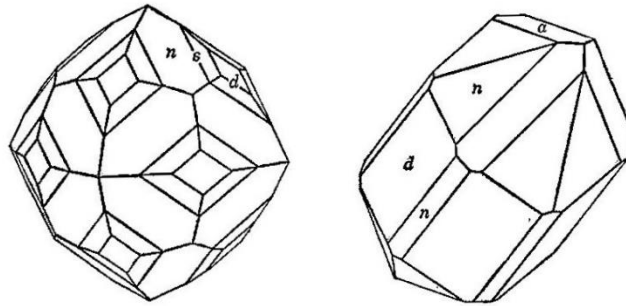
A gauche, chlorure de plomb obtenu avec de l'acide chlorhydrique. A droite, chlorure de plomb recristallisé après refroidissement de la préparation chauffée. (selon Chamot & Mason, 1939)

Je fus un peu surpris par le résultat, les cristaux obtenus lors du refroidissement ne sont pas du tout comme sur la microphotographie du manuel, ce sont essentiellement des petits cristaux ovoïdes, mais les auteurs précisent qu'ils opèrent avec de l'acide chlorhydrique (HCl) comme source d'ions chlorure et qu'ils ajoutent un peu d'acide nitrique. Après dissolution par chauffage du chlorure de plomb, puis refroidissement, ils expliquent qu'il se forme des cristaux de différentes formes : « *On cooling there are obtained pseudo-hexagonal plates, prisms and rhombs ... the crystal forms obtained will vary with concentration, temperature, and the nature of other metallic ions that may be present* ». D'autre part, ils précisent qu'il peut se former des doubles chlorures avec les métaux alcalins (sodium, potassium, rubidium, césium) pouvant cristalliser en tablettes rhomboédriques. On peut supposer que la même chose puisse se passer avec l'ion ammonium NH_4^+ , donnant par exemple un double chlorure qui pourrait avoir la composition suivante : $\text{PbCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$. En fait je ne sais pas si un tel composé existe, mais c'est possible. Les spécialistes de la microchimie ont également précisé qu'il est préférable de dissoudre le précipité de chlorure de plomb après avoir éliminé les excès de réactifs : « *it is therefore better to decant the mother liquor from the PbCl_2 which has been precipitated cold, and recrystallize the crystalline residue, rather than heat the test drop as it stands* ». D'autre part, dans un ouvrage de chimie⁷, il est précisé que le chlorure de plomb est soluble dans le chlorure d'ammonium. Mais pour démontrer la présence de l'ion chlorure dans la solution de salmiac, le précipité blanc avec l'acétate de plomb est une démonstration suffisante. En outre, le précipité formé est au moins partiellement soluble en chauffant, ce qui est caractéristique du chlorure de plomb PbCl_2 .

⁶ Handbook of chemical microscopy. Vol II. Chamot & Mason. 1939. John Wiley & Sons

⁷ Chimie. Tome III. J. Rousset. 1963. Dunod (Aide-Mémoire)

Voilà donc un mystère résolu, le dépôt fumerollien ramené d'un périple sur l'Etna en 1972 s'avère être du salmiac, un minéral peu fréquent et qui peut disparaître à la première pluie. Certes, ma curiosité est satisfaite, mais c'est surtout l'ensemble des recherches et des expériences qui est intéressant car il montre aussi que les méthodes d'investigations d'autrefois peuvent encore s'avérer utiles, en dehors d'un laboratoire moderne.



Cristaux de salmiac du Vésuve (in Dana & Dana, 1951)

Villeneuve (04) – Juin 2020