

CALCLACITE

BULLETIN

DU

Musée royal d'Histoire
naturelle de Belgique

Tome XXI, n° 26.

Bruxelles, décembre 1945.

MEDEDEELINGEN

VAN HET

Koninklijk Natuurhistorisch
Museum van België

Deel XXI, n° 26.

Brussel, December 1945.

UNE EFFLORESCENCE D'ACÉTATOCHLORURE
DE CALCIUM SUR DES ROCHES CALCAIRES
DANS DES COLLECTIONS,

par René VAN TASSEL (Bruxelles).

Depuis quatre ans mon attention a été attirée, de temps à autre, par une efflorescence blanche qui se forme lentement sur certains spécimens de roches calcaires, conservées au Musée royal d'Histoire Naturelle de Belgique. Il s'agit d'un sel double de chlorure et d'acétate de calcium, correspondant à la formule : $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaAc}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

La substance se présente sous forme de longues et fines aiguilles incolores et flexibles, d'aspect nettement cristallin, de 0.03 à 0.16 mm. d'épaisseur et atteignant exceptionnellement jusqu'environ 3 cm. de longueur. Les cristaux aciculaires accusent une telle réflexion soyeuse, que l'œil nu parvient à discerner même les plus fins individus.

Les roches carbonatées des collections, sur lesquelles se forme ce sel efflorescent, sont conservées dans des plateaux-caisses en chêne, avec couvercle en verre transparent et fond en bois multiplex (espace environ 0.03 m³). Les spécimens séjournent ainsi dans une atmosphère qui n'est parfois pas modifiée pendant plusieurs années. La formation de l'efflorescence saline est lente : il faut environ six mois avant que les cristaux atteignent quelques millimètres de longueur. La roche, débarrassée de l'efflorescence par un nettoyage à sec au moyen d'un pinceau, continue à produire, dans le même milieu, la même substance cristalline, ce

qui permet une nouvelle récolte après quelques mois. Il m'a été possible de réunir de cette façon, en l'espace de deux années et à la suite de quatre récoltes, environ un gramme de produit efflorescent sur une plaque de calcschiste tournaisien à Yvoir (niveau des calcschistes de Maredsous), avec une surface totale d'environ 900 cm².

Il paraît établi que le mode de conservation entre dans les conditions de la formation du sel: un calcaire tournaisien à Yvoir (niveau des calcaires de Landelies) broyé en fine poudre de 0.1 mm. en vue de son analyse chimique, a donné naissance, après quelque sept mois, à de fins cristaux à l'intérieur d'un plateau-caisse, tandis qu'une autre prise du même calcaire, conservée dans un bocal en verre à couvercle rodé, restait stérile.

L'occurrence de l'efflorescence est comparable à celle qui a été signalée par F. TABOURY, en 1931, sur des substances calcaires conservées dans des meubles en chêne à la Faculté des Sciences de Poitiers. L'efflorescence constatée sur une marne enrobant un *Hamites rotundus* FOLKESTONE rappelle surtout, à en juger d'après la photo publiée (photo n° 2) et sauf son développement plus important, assez fidèlement la cristallisation signalée dans la présente note. F. TABOURY regarde la substance comme un acétate simple de calcium, $\text{CaAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mais aucune analyse chimique n'est apportée à l'appui de cette opinion. Dans le cas présent les caractères chimiques conduisent à un sel plus complexe: l'acétatochlorure de calcium ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaAc}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

On trouvera ci-dessous la description de l'occurrence et des propriétés du sel efflorescent. Pour autant que la substance peut être considérée comme un minéral, je propose pour cette espèce, encore inconnue à ma connaissance, le nom de *calclacite*.

1. CARACTÈRES PHYSIQUES.

La substance se dissout très facilement dans l'eau, mais lentement dans la glycérine qui contient une faible teneur en eau. Dans la solution aqueuse le sel recristallise par simple évaporation. Toute une série de liquides organiques se montrent indifférents, c'est le cas pour: l'éther absolu, le benzène, le xylol, l'acétate d'amyle, le chloroforme, le bromure d'éthylène, le chlorure de benzène, le bromure de benzène et l' α -monobromonaphtol. Par contre, l'alcool éthylique absolu attaque la substance.

La densité, déterminée par la méthode de suspension à l'aide d'une centrifugeuse, est comprise entre celles du chloroforme ($D = 1.48$) et du tetrachlorure de carbone ($D = 1.59$), mais se rapproche davantage de cette dernière valeur.

2. CARACTÈRES CHIMIQUES.

La présence de Ca, Cl et Ac est mise en évidence par des réactions caractéristiques de cristallisation ou à la touche: pour le Ca, formation de gypse; pour le Cl, formation de AgCl et de TlCl et réaction au chlorure de chromyle; pour l'Ac, formation d'acétate sodique d'uranyle et réaction au lanthane. Des essais négatifs indiquent l'absence en quantité dosable de NH_4 (Nessler), de Na⁺ (acétate d'uranyle et de zinc), de K (H_2PtCl_6), de SO_4^{2-} (gypse) et de NO_3^- (diphénylamine, brucine, acide sulfanilique avec α -naphtylamine).

Une analyse spectrochimique, entreprise par P. VAN DER VOORT alors que l'ion acétique n'avait pas encore été reconnu, a mis en évidence, en utilisant l'arc intermittent d'après FFEILSTICKER entre des électrodes de cuivre, outre du Ca en abondance, la présence de C, ainsi que des traces de Fe et Mg.

La composition quantitative, comme l'indique le tableau I, correspond à l'acétatochlorure de calcium, de formule $CaCl_2 \cdot CaAc_2 \cdot 10H_2O$.

Tableau I.

	Composition trouvée		Composition calculée	
	%	Rapport moléculaire	%	Rapport moléculaire
Ca	17.6	0.439 1.00	17.81	1
Mg	traces			
Cl	15.4	0.434 0.99	15.81	1
Ac	25.5	0.432 0.98	26.28	1
H ₂ O	39.5	2.1925 5	40.09	5
Somme	98.0		99.99	

Analystes : R. VAN TASSEL et G. POULTIER.

Dans cette analyse l'acétate a été déterminé sur 0.5 gr. de substance par extraction à l'éther suivant la méthode de K. A. VESTERBERG et E. PAELMER (1928). Une burette de Hempel de 100 cc, pourvue de deux robinets et graduée au 1/5°, permettant un remplissage facile au moyen d'une trompe à eau, servait de tube de mélange et de décantation. Le dosage du Ca, par titrimétrie de l'oxalate, a donné aux divers essais : 17,1, 17,4, 17,9 % pour le calcschiste à Yvoir et 17,2, 17,6, 17,8, 17,9 % pour le calcaire à Yvoir, soit en moyenne 17,56 %. Les résultats pour le Cl, dosé sous forme de AgCl, sont : 15,2 et 15,3 % pour le calcschiste et deux fois 15,4 % pour le calcaire, soit en moyenne 15,33 %. Le pourcentage de 39,5 % en eau traduit la perte de poids à 110° C.

Une analyse élémentaire, dont les résultats moyens sont consignés dans le tableau II, établit en outre une composition en C, H et O très voisine de la composition théorique de l'acétato-chlorure de calcium hydraté.

Tableau II.

	Composition trouvée		Composition calculée	
	%	Rapport atomique	%	Rapport atomique
C	40.8	0.90 1.98	40.69	2
H	5.4	5.4 11.99	5.79	13
O	53.4	3.34 7.42	49.88	7
Somme	69.6		66.36	

Analystes : R. VAN TASSEL et G. POULTIER.

L'analyse élémentaire a été conduite d'après les méthodes de H. TERMEULEN et J. HESLINGA (1932). L'hydrogène, sous forme d'eau, est absorbé par du perchlorate de Mg (5,34 et 5,26 % H) et le carbone est dosé sous forme de BaCO₃ suivant la technique de M. POLONOVSKI (1924), en remplaçant toutefois le filtre ordinaire par un creuset filtrant (10,53 et 10,98 % C). La teneur en hydrogène est encore confirmée dans les tubes de Penfield d'après M. HARTWIG-BENDIG (5,36 et 5,41 % H). Il

est à signaler que lors de l'unique dosage de l'oxygène la totalité du chlore est retrouvée auprès du Ca dans la nacelle.

L'efflorescence, qui se révèle ainsi être un sel d'acide faible, montre des propriétés basiques sous l'effet de l'hydrolyse. Les aiguilles déposées sur un papier humecté de tournesol rouge, dessinent distinctement leurs contours en colorant en bleu l'indicateur.

Les cristaux sont stables à la température ordinaire : ni l'air sous une humidité normale, ni l'acide carbonique ne provoquent la moindre variation de poids. Les produits dessiccants, CaCl_2 anh. ou H_2SO_4 conc., extraient une quantité considérable d'eau, soit respectivement 28.8 % et environ 36 % (eau totale calculée : 40 %). La substance séchée est hygroscopique et reprend à l'atmosphère exactement la quantité d'eau perdue.

3. CARACTÈRES THERMIQUES.

L'élévation de la température provoque des modifications importantes. A 100°C la perte de poids se rapproche de 40 % (eau de cristallisation) ; la substance blanchit et devient opaque tandis que le microscope révèle une structure microcristalline. Les indices de refraction de ce dernier produit, allant de 1.475 à 1.510, ne sont toutefois pas sensiblement différents, comme on verra plus loin, des valeurs relevées sur les cristaux primitifs.

A 225°C le résidu reste hygroscopique et compense la perte d'environ 40 % due à la deshydratation, par l'absorption à l'air d'une quantité d'eau exactement la même. Le rapport $\text{Ca} : \text{Cl} = 1 : 1$ n'est pas encore affecté.

Au-dessous de 350°C ne se produit plus aucune modification notable. Mais avant d'atteindre 550°C les pertes dues à la destruction du complexe organique deviennent importantes tandis qu'on relève apparemment une diminution du volume. Le résidu reste encore très hygroscopique.

A 950°C la perte est de 76 % (calculé : 75.5 %) et la substance moins avide d'humidité est composée uniquement de CaO sans aucune trace de Cl . Le creuset en porcelaine est attaqué comme sous l'action de CaCl_2 fondu.

4. CARACTÈRES OPTIQUES.

Au microscope les cristaux sont parfaitement transparents et incolores. Ils accusent un relief faible et une biréfringence élevée. Toutes les aiguilles montrent une extinction droite, ce

qui fait conclure à la symétrie rhombique. Cette observation est importante pour la comparaison avec le produit synthétique, comme on verra plus loin. Les indices de réfraction, déterminés par la méthode d'immersion suivant BECKE, sont, pour la lumière du sodium :

$$\alpha = 1.468, \beta = 1.484 \text{ et } \gamma = 1.515.$$

L'allongement des cristaux est positif, avec $c = \gamma$. Le plan des axes optiques est orienté suivant la direction de l'allongement. L'angle $2V_{Na}$, mesuré à la platine de FÉDOROFF, est $+ 80^\circ$. Déterminé à l'aide des diagrammes de A. K. BOLDIREFF en partant des indices, il est $+ 73^\circ$.

En lumière ultra-violette ne se remarque aucun phénomène de fluorescence.

5. COMPARAISON AVEC LE PRODUIT SYNTHÉTIQUE.

Il m'a paru utile de comparer le sel efflorescent à l'acétatochlorure de calcium, qui se prépare facilement au laboratoire par cristallisation d'une solution équimoléculaire de $CaCl_2$ et $CaAc_2$, comme l'ont indiqué d'abord J. FRITZSCHE (1833), puis J. V. DUBSKY et F. TESARIK (1929).

Les cristaux, allongés en forme d'aiguilles, que j'ai obtenus ainsi avaient environ 1 à 2 cm. de longueur et 0.5 à 1 mm. d'épaisseur. Leur analyse chimique est représentée par le tableau III. Le résidu sec reprend à l'air, comme dans le cas de l'efflorescence, exactement toute l'eau perdue au cours de la déshydratation.

Tableau III.

	Composition trouvée			Composition calculée	
	%	Rapport moléculaire		%	Rapport moléculaire
Ca	18.1	0.452	1.04	17.81	1
Cl	15.5	0.437	1.00	15.81	1
Ac	27.2	0.460	1.06	26.28	1
H ₂ O à 150° C	39.1	2.170	5	40.09	5
Somme	99.9			99.99	

Analyse : G. POULTIER.

A ma connaissance les constantes physiques de l'acétatochlorure de calcium sont encore mal connues (1). Il était nécessaire de rechercher le poids spécifique et les caractères optiques.

La densité, déterminée dans du xylol au pycnomètre, est trouvée égale à 1.53 (18° C).

Au microscope les cristaux possèdent un relief faible et une biréfringence élevée. Pour la lumière du sodium les indices de réfraction, déterminés par la méthode de l'immersion, sont:

$$\alpha = 1.468, \beta = 1.502 \text{ et } \gamma = 1.523.$$

L'angle $2V_{\text{na}}$, mesuré à la platine de FÉDOROFF, est -58° et, calculé à l'aide des diagrammes de BOLDIREFF, il est -75° . On remarque donc que dans le produit de laboratoire le signe optique est différent de celui de la calcite. Mais ce qui paraît plus étrange c'est que la symétrie serait dissemblable. Par rapport à l'allongement, les cristaux obtenus synthétiquement montrent une extinction tantôt oblique, tantôt droite. L'angle, d'extinction maximum, $c: \gamma$, mesuré pour la lumière rouge, jaune et bleue, est égal à environ 18° . L'observation de l'extinction suggère ainsi une symétrie monoclinique, ce qui est confirmé par les constatations cristallographiques de J. HANDL (1861) et de C. F. RAMMELSBURG (1882). Comme d'autre part l'extinction droite du sel efflorescent est bien vérifiée, il faut se demander si ce produit possède une symétrie monoclinique mais avec un angle d'extinction extrêmement petit ou s'il appartient vraiment à un autre système cristallographique, notamment le système orthorhombique. Il me semble que seul un contrôle cristallographique, impossible dans le cas présent, ou une recherche röntgenographique puissent élucider le problème de la symétrie réelle du produit de l'efflorescence.

Les caractères optiques des deux acétatochlorures de calcium décrits dans la présente note sont réunis dans le tableau récapitulatif IV.

(1) Dans Beilsteins Handbuch der organischen Chemie (4^e Edition : 1920, 1929 et 1942), Groth's Chemische Kristallographie (1910), Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie (1911), Landolt-Börnstein's Physikalisch-Chemische Tabellen (1923, 1927, 1931 et 1935) et les Tables Annuelles des constantes (1910-1936), je n'ai pas trouvé, à part quelques données cristallographiques, plus de renseignements à ce sujet.

Tableau IV.

	CaCl ₂ . CaAc ₂ . 10H ₂ O	
	Calclacite	Produit synthétique
Densité	> 1.48 < 1.59	1.53
Symétrie	rhombique ?	monoclinique
α	1.468	1.468
β	1.484	1.502
γ	1.515	1.523
Signe optique	+	—
$c:\gamma$	0°	18°
Allongement	+	+
2V mesuré	80°	58°
2V calculé	72°	75°

6. NATURE ET COMPOSITION DES ROCHES-MÈRES.

Il est remarquable que dans les mêmes conditions de conservation certaines roches calcaires seulement montrent une efflorescence. Il faut donc admettre qu'un facteur chimique et physique propre au spécimen entre dans les causes du phénomène.

L'efflorescence d'acétatochlorure de calcium est observée sur les roches et fossiles suivants (2) :

Calcaires de Landelies, Tn2b à Yvoir.

Calcschistes de Maredsous, Tn2c à Yvoir.

Calcaire de la grotte de Rochefort (Dévonien).

Calcaire à *Woodocrinus* de Richmond, Yorkshire (Dinantien).

Polypier de la caverne de Chaleux dans des calcaires viséens.

Patella ferruginea GMELIN de Roggendorf, Eggenburg (Burdigalien).

Anomia rugosa SCHAFFER de Kühnring, Eggenburg (Burdigalien).

Dans le but d'apporter des renseignements sur la distribution des constituants de l'efflorescence dans la roche, des analyses

(2) Quelques-uns de ces spécimens m'ont été transmis par MM. F. DEMANET, M. GLIBERT et F. TWIESELNANN, respectivement conservateur et conservateurs-adjoints au Musée.

caractère particulier des mers anciennes. J. DELECOURT (1942) a, en effet, exprimé l'opinion que les eaux marines révolues étaient relativement riches en chlorure de calcium. Si la composition de la fraction soluble du calcaire peut être considérée comme étant plus ou moins représentative de l'eau fossile on trouverait ici un argument en faveur de l'hypothèse de la richesse en CaCl_2 des mers anciennes. Des déterminations systématiques, que je projette d'entreprendre, permettront sans doute de préciser ce point de vue.

Le rapport moléculaire des trois constituants, Ca, Cl et Ac, qui est de 1 : 1 : 1 dans le sel de l'efflorescence, devient 1 : 1,7 : 0,4 dans la portion soluble de la roche. L'ion acétique se concentre donc dans les cristaux efflorescents et il doit être considéré comme un constituant caractéristique de la surface de la roche. Cette observation est en faveur de l'hypothèse d'un apport. Comme il est constaté d'autre part que la roche est stérile dans un bocal en verre, il me semble qu'il faut bien admettre le rôle essentiel du bois des plateaux-caisses dans la production de l'acide acétique. Au cours d'un laps de temps plus ou moins long les vapeurs d'acide acétique s'accumulent dans l'espace clos et restreint d'un plateau-caisse et réagissent avec la substance calcaire. La présence simultanée de Cl dans la roche conduit, dans le cas présent, à la formation d'acétatochlorure de calcium et cette efflorescence progresse aussi longtemps que le spécimen reste dans le plateau. La cause de la sélectivité remarquable dans l'attaque reste encore inconnue. F. TABOURY a suggéré l'influence de la nature minéralogique (aragonite ou calcite avec attaquabilité plus grande du premier minéral), des dimensions et de la surface des grains. L'importance de l'humidité, de la température et de la lumière reste encore à établir.

Les circonstances ci-dessus relevées ne permettent vraisemblablement pas de considérer le produit de l'efflorescence comme un minéral au sens strict. Si toutefois il existe une raison pour le classer parmi les substances minérales, je proposerais pour cette espèce, à ma connaissance encore inconnue dans la nature, le nom de *calclacite*, qui rappelle bien la composition chimique en Ca, Cl et Ac.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. 4^e Edit (1920) avec Ergänzungsbände I (1929) et II (1942).

chimiques ont été exécutées sur la roche même et sur la portion soluble dans l'eau. Un fragment de 200 gr. du calcaire à Yvoir a été, à cet effet, d'abord bien nettoyé à sec et débarrassé de toute efflorescence visible, ensuite broyé jusqu'à une finesse de grains de 0.1 mm. et, pour l'extraction à l'eau, mis en contact avec de l'eau distillée froide, fraîchement bouillie. Le calcaire répand une odeur fétide au cours du broyage. Les résultats des analyses sont réunis dans le tableau V.

On remarquera qu'il existe dans la fraction soluble du calcaire une assez forte teneur en chlore, qui n'est pas compensée par une quantité équivalente de sodium, dont la concentration dans la solution aqueuse est négligeable. Parmi les explications que l'on peut donner de l'absence actuelle de sel gemme dans la roche, il est peut-être permis de retenir l'hypothèse d'un

Tableau V.

Calcaire tournaisien à Yvoir (Tn2b : Calcaires de Landelies)				
Analyse globale		Extraction à l'eau		
	%	Résidu sec	%	Rapport moléculaire
CaO . . .	46.45		1.25	
MgO . . .	0.67		
CO ₂ . . .	36.54	Ca . . .	0.38	0.0095 1
SiO ₂ . . .	8.53	Cl . . .	0.57	0.0161 1.69
Fe ₂ O ₃ . . .	1.05	Ac . . .	0.23	0.0039 0.4
Al ₂ O ₃ . . .	2.19	Na . . .	0.007	
MnO . . .	0.03	K . . .	0.008	
TiO ₂ . . .	néant	NH ₄ . . .	0.005	
H ₂ O— . . .	2.10	Mg . . .	0.004	
H ₂ O+ . . .	0.73	SO ₄ . . .	absent	
S . . .	0.15	Somme	1.20	
Na ₂ O . . .	0.06			
K ₂ O . . .	0.63			
Cl soluble . . .	0.57			
Ac . . .	0.23			
Perte au feu	40.38			
	99.93			
S = O . . .	— 0.07			
2 Cl = 1 O . . .	— 0.13			
2 Ac = 1 O . . .	— 0.03			
Total . . .	99.70			

Analystes : R. VAN TASSEL et G. POULTIER.

- DELECOURT, J., 1942, *Le titre natronique*. (Bull. Soc. belg. Géol. 51, pp. 107-142.)
- DUBSKY, J. V. et TESARIK, F., 1929, *A contribution to the study of compounds of acetates with inorganic salts*. (Coll. Trav. Chim. Tchécosl., I, 571-581.)
- FRITSCHÉ, J., 1833, *Ueber die Verbindungen des Chlorcalciums mit oxalsaurer und mit essigsaurer Kalkerde*. (Ann. Phys. 28, 121-124.)
- HANDL, J., 1861, *Ueber die Krystallformen des tellursäuren Kalis, des styphninsäuren Ammoniaks und des essigsäuren Kalk-Chlorcalciums*. (Sitz. Ber. kais. Akad. Wiss. Wien. Naturw. Kl. 43, II, pp. 117-120.)
- HARTWIG-BENDIG, M. 1941, *Zur Bestimmung des Gesamtwassers in der anorganischen Mineralanalyse*. (Zeits. angew. Min. 3, 195-223.)
- POLONOVSKI, M., 1924, *Un dispositif de semimicrodosage de carbone*. (Bull. Soc. Chim. France, 35, pp. 414-419.)
- RAMMELSBERG, C. F., 1882, *Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie*. (Abt. II, p. 100.)
- TABOURY, F., 1931, *Des modifications chimiques de certaines substances calcaires conservées dans des meubles en bois*. (Bull. Soc. Chim. France, 49, 1289-1291.)
- TER MEULEN, H. et HESLINGA, J., 1932, *Nouvelles méthodes d'analyse chimique organique*. (Paris, 57 pp.)
- VESTERBERG, K. A. et PALMAER, E., 1928, *En ny method att bestäm ma ättiksyra i acetat*. (Arkiv Kemi, 9, n° 43, 6 pp.)