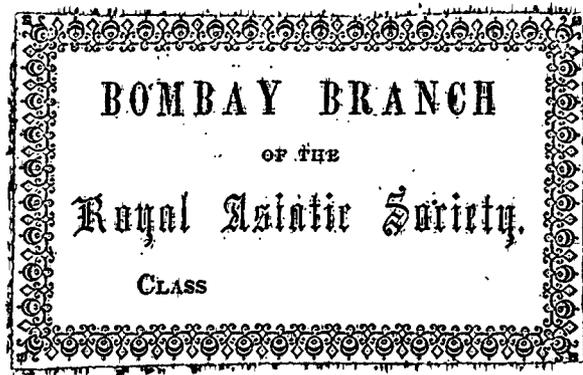




00039968







TRAITÉ  
**DE CHIMIE**

GÉNÉRALE, ANALYTIQUE

INDUSTRIELLE ET AGRICOLE

СОДВЕР. ← Typographie et stéréotypic de СІІЭТЭ.

TRAITÉ  
DE CHIMIE

GÉNÉRALE ANALYTIQUE  
INDUSTRIELLE ET AGRICOLE

PAR

J. PELOUZE

Membre de l'Institut,  
président de la Commission  
des monnaies.

E. FREMY

Membre de l'Institut,  
professeur de chimie à l'École polytechnique  
et au Muséum d'histoire naturelle.

TROISIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFOUNDUE

AVEC FIGURES DANS LE TEXTE

TOME TROISIÈME

CHIMIE INORGANIQUE

III

39968

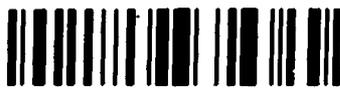
ac

PARIS  
VICTOR MASSON ET FILS

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

1864

F8543  
Pel/T6a  
39968



00039968

# TRAITÉ

DE

# CHIMIE GÉNÉRALE

---

## MÉTAUX

(SUITE)

### MANGANÈSE.

---

ÉQUIVALENT : Mn = 344,68.

**HISTORIQUE.** — En 1774, Schéele démontra que la substance, nommée jusqu'alors *magnésie noire*, contenait une terre particulière qui n'était pas encore connue ; Gahn retira plus tard de cette terre un métal qui a été appelé successivement *magnésium*, *manganésium* ou *manganèse*.

**PROPRIÉTÉS.** — Le manganèse est solide, dur, cassant, fixe et très-réfractaire, d'une couleur blanc grisâtre ; il ressemble à la fonte blanche. Ce métal présente un faible éclat métallique et se laisse attaquer par la lime ; il peut être pulvérisé ; sa densité est à peu près égale à 8. (BERTHIER) ; il n'est pas magnétique. Le manganèse ne possède pas les mêmes propriétés lorsqu'il a été obtenu par la réduction du fluorure de manganèse au moyen du sodium dans un creuset de Hesse.

Le manganèse est doué d'une très-grande affinité pour l'oxygène : il s'oxyde à l'air en se recouvrant d'une rouille brune qui finit par se transformer en une poudre noire ; il décompose l'eau à la température ordinaire en produisant un dégagement d'hydrogène qui devient beaucoup plus abondant à la température de 100° ; lorsqu'on le touche avec les doigts humides, le manganèse exhale une odeur désagréable ayant quelque analogie avec celle du carbure d'hydrogène qui se forme dans l'action des acides sur la fonte. Le manganèse doit être conservé dans l'huile de naphte, comme le potassium et le sodium, ou dans un tube de verre qui est fermé à la lampe aux deux extrémités. Le manganèse est dissous

rapidement par les acides étendus avec dégagement d'hydrogène : la dissolution contient du protoxyde de manganèse. Le manganèse se dissout dans l'acide azotique avec dégagement de bioxyde d'azote : la dissolution contient du protoxyde de manganèse.

Le manganèse fondu, qui est obtenu par la réduction du fluorure de manganèse au moyen du sodium, présente la couleur de la fonte : il est très-cassant, si dur qu'il raye l'acier et coupe le verre comme le diamant ; il est susceptible de prendre un beau poli et ne se modifie pas, à la température ordinaire, même par le contact avec l'air humide ; le manganèse ainsi obtenu, chauffé sur une lame de platine, se ternit comme l'acier et se recouvre d'une couche brune d'oxyde ; il présente une pesanteur spécifique de 7,138 à 7,206 ; il n'est pas magnétique.

Lorsqu'il est mis en contact avec l'eau, il s'oxyde lentement à froid, plus rapidement à la température de l'ébullition, en produisant un dégagement d'hydrogène à peine sensible. Lorsqu'on le traite à froid par l'acide sulfurique concentré, il ne se dégage qu'une petite quantité de gaz hydrogène : le métal se dissout facilement à chaud dans l'acide sulfurique avec dégagement d'acide sulfureux ; il se dissout facilement, même à la température ordinaire, dans l'acide sulfurique étendu ; il est également soluble dans l'acide azotique, dans l'acide chlorhydrique même très-étendu, et dans l'acide acétique. (M. BRUNNER.)

PRÉPARATION. — Le manganèse est obtenu en réduisant un oxyde de manganèse dans un *creuset brasqué* (1).

Cette réduction est opérée en mêlant avec de l'huile l'oxyde de manganèse provenant de la calcination du carbonate de manganèse, et en chauffant le mélange dans un creuset couvert, de manière à décomposer l'huile, qui laisse un résidu de charbon très-divisé et intimement mé-

(1) Les creusets brasqués sont employés fréquemment en chimie pour la réduction des oxydes et pour les analyses par voie sèche ; nous dirons ici comment ils sont préparés, et quels sont les avantages qu'ils présentent.

On appelle *creusets brasqués*, des creusets de terre dont les parois intérieures sont revêtues de charbon. Pour brasquer un creuset, on commence par le mouiller, et on le remplit d'une pâte faite avec du charbon de bois pulvérisé et de l'eau. La brasque doit être tassée fortement au moyen d'un pilon de bois. Quand le creuset est entièrement rempli, on pratique dans l'intérieur une cavité conique de même forme que le creuset, et on la polit avec un tube de verre arrondi. Cette précaution est nécessaire pour que les grenailles métalliques qui se produisent dans les essais, puissent se réunir en un seul culot. Le creuset ainsi préparé est alors soumis à une dessiccation très-lente.

Les creusets brasqués ont sur les autres l'avantage d'offrir une grande solidité, et de ne pas se laisser déformer pendant la calcination. De plus, les substances vitreuses ne traversant pas la brasque, peuvent être obtenues dans toute leur pureté, et on peut en déterminer la proportion, ce qui ne pourrait pas se faire avec un creuset ordinaire, parce que les substances vitreuses adhèrent aux parois du creuset.

La brasque opère la réduction des oxydes par cémentation, et dispense en général d'ajouter aux oxydes du charbon ou un flux réductif, ce qui est très-utile dans les analyses ; car l'addition du charbon divise le métal en grenailles et empêche d'obtenir son poids exactement.

langé avec l'oxyde. La masse est triturée une seconde fois avec de l'huile et forme ainsi une pâte qui est divisée en boulettes.

Ces boulettes sont placées dans un creuset brasqué qui est rempli de charbon en poudre, puis chauffé pendant deux heures au feu de forge. Lorsque le creuset est refroidi, on y trouve un bouton de manganèse qui réunit toujours une petite quantité de carbone; ce bouton est purifié par la fusion dans un creuset de porcelaine avec une petite quantité de carbonate de manganèse.

Le manganèse peut encore être obtenu de la manière suivante :

Le peroxyde de manganèse ordinaire est mélangé avec la moitié de son poids de sel ammoniac, et chauffé au rouge. On traite la masse par l'eau : la solution incolore qui est obtenue ainsi est mélangée avec un excès d'acide azotique et amenée à siccité dans une capsule de porcelaine; le résidu est chauffé à 200° environ dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. Le peroxyde de manganèse ainsi reproduit, est pulvérisé, mis en digestion prolongée à chaud avec de l'acide azotique, puis lavé; il est alors parfaitement pur. On le réduit par la chaleur à l'état d'oxyde rouge qui est mêlé avec du charbon de sucre en quantité un peu moindre qu'il n'est nécessaire pour la réduction du métal. Le tout est introduit dans un petit creuset de chaux qui est enfermé dans un autre plus grand, et chauffé avec les précautions qu'exigent ces sortes de creusets. Après une forte calcination, on trouve le métal réuni en un seul culot et entouré d'une matière rouge violacé, cristalline.

Le métal ainsi obtenu est pur : il a un reflet rose comme le bismuth, et il se casse aussi facilement que ce métal, quoique étant fort dur. Sa poussière décompose l'eau presque à la température ordinaire.

(M. H. DEVILLE.)

Le manganèse peut être obtenu, de la même manière que l'aluminium, en traitant le fluorure de manganèse par le sodium. Deux parties de manganèse et une partie de sodium sont introduites en couches minces, alternatives, dans un creuset de Hesse, et le mélange bien comprimé est recouvert de chlorure de sodium, puis d'une couche de spath fluor pour empêcher les projections : le creuset, muni de son couverclè, est ensuite chauffé dans un fourneau à vent, d'abord légèrement, puis jusqu'au rouge clair, lorsque le sifflement qui se produit, permet de reconnaître que la réaction a commencé à s'opérer : après une calcination d'un quart d'heure, toutes les ouvertures du fourneau sont fermées et on laisse refroidir. Le manganèse se trouve, après une calcination suffisamment intense, rassemblé en un culot : s'il n'en est pas ainsi, on le fait fondre encore une fois sous une couche de chlorure de sodium ou de chlorure de potassium, qui est mélangée avec 1/10 de nitre. Il ne faut pas employer le borax qui attaque fortement le manganèse avec l'aide de la chaleur.

Le manganèse peut encore être préparé en faisant fondre du sodium

avec un mélange de parties égales de chlorure de manganèse et de spath fluor pulvérisé. (M. BRUNNER.)

Le manganèse est préparé à l'état de pureté absolue en soumettant le chlorure de manganèse anhydre à l'action de la vapeur de sodium. (M. FREMY.)

### COMBINAISONS DU MANGANÈSE AVEC L'OXYGÈNE.

Les combinaisons du manganèse avec l'oxygène sont nombreuses; elles sont représentées par les formules suivantes :

Protoxyde.....	MnO;
Oxyde rouge.....	Mn <sup>3</sup> O <sup>4</sup> = (MnO <sup>1</sup> $\frac{1}{2}$ ) <sup>3</sup> ;
Sesquioxide.....	Mn <sup>2</sup> O <sup>3</sup> = (MnO <sup>1</sup> $\frac{1}{2}$ ) <sup>2</sup> ;
Bioxyde ou peroxyde.....	MnO <sup>2</sup> ;
Acide manganique.....	MnO <sup>3</sup> ;
Acide permanganique.....	Mn <sup>2</sup> O <sup>7</sup> = (MnO <sup>3</sup> $\frac{1}{2}$ ) <sup>2</sup> .

#### PROTOXYDE DE MANGANÈSE. MnO.

Mn.....	344,68	.....	77,52
O.....	100,00	.....	22,48
	<hr/>		<hr/>
	444,68		100,00

Le protoxyde de manganèse est la base des principaux sels de manganèse; il est pulvérulent et de couleur gris verdâtre, lorsqu'il a été préparé par la calcination du carbonate de manganèse dans un courant d'hydrogène. Il est indécomposable par la chaleur. Il absorbe peu à peu l'oxygène lorsqu'il a été obtenu à une température peu élevée et devient brun. Son affinité pour l'oxygène varie avec sa cohésion; quand il a été fortement calciné, il peut être conservé à l'air pendant longtemps sans s'oxyder. Le protoxyde de manganèse, chauffé dans l'oxygène ou dans l'air, se change en oxyde rouge de manganèse.

Le protoxyde de manganèse se dissout dans l'acide chlorhydrique sans dégager de chlore :



L'hydrogène ne le réduit pas même au rouge à l'état de manganèse métallique.

Le protoxyde de manganèse anhydre peut être obtenu très-facilement à l'état cristallisé en réduisant un oxyde quelconque de manganèse par l'hydrogène et en introduisant dans l'appareil chauffé au rouge cerise, un peu d'hydrogène, et quelques bulles d'acide chlorhydrique gazeux qui doivent se succéder à de longs intervalles. (M. H. DEVILLE.)

Les cristaux de protoxyde de manganèse anhydre possèdent la couleur de l'émeraude et sa transparence, avec l'éclat adamantin et une réfringence qui paraît considérable.

Les cristaux de protoxyde de manganèse, qui sont des octaèdres réguliers ou des cubo-octaèdres, n'exercent aucune action sur la lumière polarisée; ils se dissolvent complètement dans les acides forts, sans dégagement de gaz et sans coloration : ils paraissent ne subir aucune modification, même quand ils sont laissés au contact de l'air.

Le protoxyde de manganèse, à l'état d'hydrate, est blanc et se transforme rapidement par l'action de l'air en hydrate de sesquioxyde de manganèse, même à la température ordinaire; les corps oxydants, tels que le chlore, accélèrent son oxydation et peuvent même le faire passer à l'état de peroxyde. (BERTHIER.)

PRÉPARATION. — L'hydrate de protoxyde de manganèse est préparé en décomposant un sel de manganèse soluble par une dissolution de potasse ou de soude :



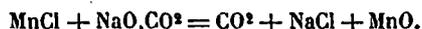
Le protoxyde de manganèse anhydre s'obtient :

1° En réduisant un oxyde quelconque de manganèse par l'hydrogène. La désoxydation s'arrête toujours au protoxyde :



2° En calcinant du carbonate ou de l'oxalate de manganèse dans un courant d'oxygène.

3° En chauffant un mélange de chlorure de manganèse et de carbonate de soude avec un peu de sel ammoniac :



Le sel ammoniac a pour effet de réduire des traces d'oxyde rouge de manganèse qui pourraient se former. L'oxyde de manganèse, préparé de cette manière, est gris verdâtre; il peut être lavé à l'air sans s'oxyder.

(MM. LIEBIG ET WOEHLER.)

4° En calcinant au rouge blanc dans un creuset brasqué le carbonate de manganèse ou un oxyde quelconque de manganèse; on obtient ainsi un oxyde d'un beau vert d'herbe. (BERTHIER.)

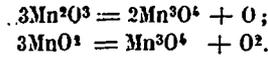
OXYDE ROUGE DE MANGANÈSE.  $\text{Mn}^3\text{O}^4$ .

Mn <sup>3</sup> .....	1034,04	.....	72,11
O <sup>4</sup> .....	400,00	.....	27,89
	1434,04	.....	100,00

Cet oxyde existe dans la nature; on lui donne le nom d'*hausmannite*.

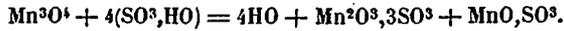
L'oxyde rouge est le composé le plus fixe que le manganèse puisse former avec l'oxygène : il est obtenu, soit en chauffant le protoxyde de

manganèse au contact de l'air, soit en calcinant les oxydes plus oxygénés que l'oxyde rouge :

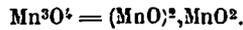


L'oxyde rouge de manganèse, n'étant pas décomposé par la chaleur, sert toujours à doser le manganèse dans les analyses chimiques.

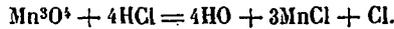
Cet oxyde ne se combine pas avec les acides ; lorsqu'on le fait bouillir avec un excès d'acide sulfurique, il donne naissance à un mélange de sulfates de protoxyde et de sesquioxyde de manganèse :



L'oxyde rouge de manganèse peut être considéré comme une combinaison de protoxyde et de sesquioxyde de manganèse. On peut admettre également que l'oxyde rouge de manganèse résulte de la combinaison de 2 équivalents de protoxyde de manganèse et de 1 équivalent de peroxyde :



L'oxyde rouge de manganèse, traité par l'acide chlorhydrique, forme 3 équivalents de protochlorure de manganèse et dégage 1 équivalent de chlore :

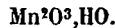


L'oxyde rouge de manganèse naturel ou hausmannite peut être obtenu par différents procédés qui ont été indiqués, t. II, p. 992, lorsqu'il a été question de la production artificielle des minéraux.

#### SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE. $\text{Mn}^2\text{O}^3$ .

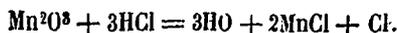
Mn <sup>2</sup> .....	689,36	69,68
O <sup>3</sup> .....	300,00	30,32
	989,36	100,00

Cet oxyde se trouve dans la nature ; les minéralogistes le désignent sous le nom de *braunite* quand il est anhydre, et de *manganite* quand il est hydraté ; sa formule est alors :



On le trouve souvent mélangé avec le peroxyde de manganèse.

Le sesquioxyde de manganèse est d'un brun noirâtre ; il se dissout dans quelques acides sans s'altérer, et forme de véritables sels. Le gaz hydrogène réduit, à une température élevée, le sesquioxyde de manganèse à l'état de protoxyde de manganèse. Le sesquioxyde de manganèse entre en dissolution dans l'acide chlorhydrique préalablement refroidi, et dégage ensuite du chlore par la plus faible élévation de température :



L'équation précédente prouve que cet oxyde pourrait servir à la préparation du chlore. La réaction s'opère plus rapidement avec l'aide de l'ébullition.

L'hydrate de sesquioxyde de manganèse qui se trouve dans la nature, et qui a été désigné sous le nom de *manganite*, ressemble au bioxyde et peut, dans le commerce, être confondu avec cet oxyde : en effet, lorsqu'il est cristallisé, il possède, comme le bioxyde, une couleur noire ; mais lorsqu'il est très-divisé, sa couleur paraît brune comme celle de l'hydrate précipité des dissolutions de sesquioxyde de manganèse. Il se distingue, du reste, du bioxyde en ce qu'il donne, sur du biscuit de porcelaine, un trait brun, tandis que le bioxyde donne un trait noir ; et en ce que, chauffé dans un petit tube de verre, il laisse dégager de l'eau. Au rouge, le sesquioxyde et son hydrate se transforment en une combinaison de sesquioxyde et de protoxyde de manganèse.

Le sesquioxyde de manganèse ou son hydrate, mis en présence de l'acide sulfurique, ne se dissolvent, ni à la température ordinaire, ni par l'action de la chaleur. Le sesquioxyde ne se dissout pas lorsqu'il est entièrement exempt de protoxyde ; si, au contraire, le sesquioxyde contient du protoxyde, la dissolution s'opère et possède une couleur rouge pourpre. Lorsqu'on fait chauffer l'hydrate de sesquioxyde de manganèse avec l'acide sulfurique concentré, il se transforme en sulfate vert de sesquioxyde de manganèse qui reste mélangé avec l'excès d'acide sulfurique sans se dissoudre. On peut chauffer, même jusqu'à la température de l'ébullition de l'acide sulfurique, le sulfate de sesquioxyde de manganèse avec l'acide sulfurique en excès sans qu'il se produise aucune décomposition. Une ébullition prolongée détermine un dégagement d'oxygène et il se produit du sulfate de protoxyde.

PRÉPARATION. — Le sesquioxyde de manganèse est obtenu en laissant le protoxyde de manganèse hydraté absorber l'oxygène de l'air, ou en soumettant l'azotate de protoxyde de manganèse à une calcination ménagée :



Le sesquioxyde de manganèse se produit aussi quand on fait agir le manganate ou le permanganate de potasse sur la dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse. Il peut encore être préparé en faisant passer du chlore sur du protoxyde ou du carbonate de manganèse en excès, et en traitant le produit par l'acide sulfurique faible, qui dissout l'excès de protoxyde ou de carbonate de manganèse et laisse le sesquioxyde pur.

BIOXYDE OU PEROXYDE DE MANGANÈSE.  $\text{MnO}^2$ .

Mn .....	344,68	.....	63,28
O <sup>2</sup> .....	200,00	.....	36,72
	<hr/>		<hr/>
	544,68		100,00

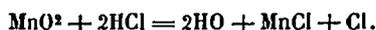
Le peroxyde de manganèse est noir : il donne sur le biscuit de porcelaine un trait d'un noir pur.

Le peroxyde de manganèse est décomposable par la chaleur et laisse dégager alors le tiers<sup>1</sup> de l'oxygène qu'il contient, en passant à l'état d'oxyde rouge :



Un kilogramme de peroxyde de manganèse supposé pur peut fournir environ 69 litres d'oxygène.

L'acide chlorhydrique décompose le peroxyde de manganèse et forme du protochlorure de manganèse et du chlore :



La préparation du chlore est fondée sur cette réaction.

L'acide sulfurique concentré est sans action à froid sur le peroxyde de manganèse ; mais, sous l'influence de la chaleur, il en dégage la moitié de l'oxygène qu'il contient et forme du sulfate de protoxyde de manganèse :



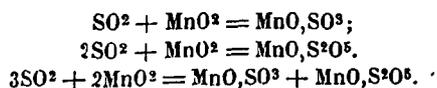
L'acide sulfurique étendu, mêlé à des matières organiques, peut aussi attaquer le bioxyde de manganèse sous l'influence de la chaleur.

L'acide azotique paraît être sans action sur le peroxyde de manganèse ; mais, à froid comme à chaud, en présence d'une matière organique qui s'empare d'une partie de l'oxygène de l'oxyde, l'acide azotique produit de l'azotate de protoxyde de manganèse.

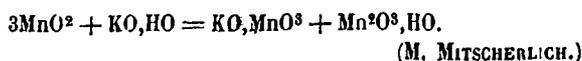
L'acide oxalique est partie élément décomposé par le peroxyde de manganèse ; il se forme de l'oxalate de protoxyde de manganèse et il se dégage de l'acide carbonique : 1 équivalent de peroxyde de manganèse produit 4 volumes ou 2 équivalents d'acide carbonique ; en effet, l'acide oxalique ayant pour formule  $\text{C}^2\text{O}^3, 3\text{HO}$ , la réaction peut être représentée ainsi :



L'acide sulfureux réagit sur le peroxyde de manganèse et forme un mélange d'hyposulfate et de sulfate de protoxyde de manganèse :



La potasse et la soude, chauffées à l'abri de l'oxygène avec le peroxyde de manganèse, le dédoublent en acide manganique et en hydrate de sesquioxyde de manganèse :



Le peroxyde de manganèse, chauffé avec de la potasse en présence de

l'air ou d'un corps oxydant, se transforme complètement en manganate de potasse :



Le peroxyde de manganèse se dissout dans le verre et dans le borax, et les colore en un beau violet foncé.

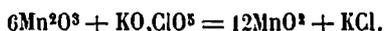
Le peroxyde peut être facilement distingué du sesquioxyde de manganèse : en effet, ce dernier oxyde n'est attaqué que très-difficilement par l'acide sulfurique concentré qui dissout au contraire avec rapidité le peroxyde de manganèse. En outre, le peroxyde de manganèse donne par la trituration une poudre d'un gris très-foncé, tandis que la poudre du sesquioxyde est brune.

ÉTAT NATUREL. — Le peroxyde de manganèse est abondamment répandu dans la nature, tantôt sous la forme de cristaux prismatiques très-nets et d'un gris d'acier, tantôt en masses cristallines et radiées : on donne, en minéralogie, le nom de *pyrolusite* au peroxyde de manganèse pur et anhydre, mais il ne se rencontre que rarement dans cet état. Il contient ordinairement du spath fluor, des hydrates de sesquioxyde de manganèse et de peroxyde de fer, du carbonate de chaux, de la baryte et une certaine quantité d'eau.

Le peroxyde de manganèse existe principalement dans les terrains primitifs et intermédiaires. Saint-Diez, Romanèche près Maçon, Thiviez, la Saxe, la Bohême, fournissent de grandes quantités de peroxyde de manganèse. L'oxyde de manganèse de Romanèche contient une quantité considérable de baryte qui paraît être en combinaison avec le peroxyde de manganèse jouant alors le rôle d'un acide faible.

PRÉPARATION. — Le bioxyde ou peroxyde de manganèse peut être obtenu par divers procédés :

1° En chauffant avec du chlorate de potasse l'un des autres oxydes de manganèse, et particulièrement le sesquioxyde :

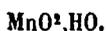


Une température trop élevée changerait le peroxyde en oxyde rouge.

2° En traitant par un excès de chlore l'hydrate ou le carbonate de protoxyde de manganèse en suspension dans l'eau :



Le peroxyde de manganèse, préparé par cette méthode, constitue un hydrate pulvérulent qui a pour formule :



(BERTHIER.)

3° En décomposant à chaud les manganates ou les permanganates alcalins par des acides étendus. On obtient ainsi l'hydrate précédent.

(M. MITSCHERLICH.)

4° En évaporant le bromate de protoxyde de manganèse. Il se précipite une poudre noire qui a pour composition :



5° En traitant l'oxyde rouge de manganèse par l'acide azotique concentré; il se forme un hydrate qui est représenté par :



USAGES. — Ce corps est le plus important de tous les oxydes du manganèse. Il sert à la préparation de l'oxygène et du chlore; il est employé dans les verreries pour peroxyder le fer et décolorer les verres qui contiennent du protoxyde de fer ou de l'oxyde de fer intermédiaire.

#### ACIDE MANGANIQUE. $\text{MnO}^3$ . — MANGANATES.

On connaissait depuis longtemps le composé qui se produit par la fusion de la potasse avec du peroxyde de manganèse et du nitre; on savait que ce corps communique à l'eau une teinte verte, et que, sous l'influence d'une plus grande quantité de ce liquide, la couleur passe du vert au violet et ensuite au rouge; cette propriété singulière lui avait fait donner le nom de *caméléon minéral*.

MM. Chevillot et Edwards reconnurent la véritable nature de ce corps et démontrèrent qu'il contient un acide particulier, l'acide manganique. Plus tard, M. Mitscherlich étudia de la manière la plus complète l'action des alcalis sur le peroxyde de manganèse; il mit hors de doute l'existence de deux acides du manganèse et fit connaître leur composition et leurs principales propriétés.

L'acide manganique prend naissance lorsqu'on calcine, au contact de l'air ou en présence d'un corps oxydant, le peroxyde de manganèse avec de la potasse. Il se produit ainsi du manganate de potasse qui a pour formule :



L'acide manganique n'a pas pu être isolé jusqu'à présent; quand on traite un manganate par un acide, l'acide manganique se décompose immédiatement.

#### MANGANATE DE POTASSE. $\text{KO, MnO}^3$ .

KO .....	588,93	.....	47,74
MnO <sup>3</sup> .....	644,68	.....	52,26
	<u>1233,61</u>		<u>100,00</u>

Lorsqu'on dissout dans une petite quantité d'eau le produit qui a été

obtenu en calcinant, au contact de l'air, ou mieux dans un courant d'oxygène, un mélange à poids égaux de peroxyde de manganèse et de potasse, et qu'on abandonne la liqueur à une évaporation lente, on obtient des cristaux verts de manganate de potasse qui peuvent être desséchés ensuite sur une brique ou sur une plaque de porcelaine déglacée.

Le manganate de potasse est très-instable ; il cède facilement une partie de son oxygène à un grand nombre de corps, et tend à se décomposer en potasse et en sesquioxyde de manganèse ; toutes les matières organiques le détruisent, en sorte que sa dissolution ne doit jamais être filtrée sur du papier. Un excès de potasse donne de la stabilité à ce sel. Une température rouge le décompose en oxygène, en sesquioxyde de manganèse et en potasse :



L'acide manganique peut être analysé en déterminant la quantité de sesquioxyde de manganèse et d'oxygène que le manganate de potasse donne en se décomposant ; on a reconnu ainsi que cet acide est formé de 1 équivalent de manganèse et de 3 équivalents d'oxygène.

(M. MITSCHERLICH.)

Le manganate de potasse, en présence d'une grande quantité d'eau, se transforme en permanganate de potasse, qui est rouge, et laisse déposer de l'hydrate de peroxyde de manganèse ; 2 équivalents de potasse deviennent libres dans cette décomposition :



Le manganate de potasse peut se transformer, par l'action d'une grande quantité d'eau froide, en permanganate de potasse, sans laisser déposer d'hydrate de peroxyde de manganèse ; l'oxygène, tenu en dissolution dans l'eau, détermine alors l'oxydation du manganate.

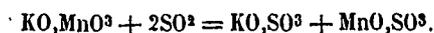
Ces réactions expliquent le changement de teinte que présente le caméléon minéral, lorsqu'on étend d'eau sa dissolution.

Un acide même très-faible, l'acide carbonique ou l'acide sulfurique par exemple, fait passer au rouge la teinte verte du manganate ; il se forme du permanganate de potasse, qui est rouge, et un sel de protoxyde de manganèse :



Un excès d'acide déplace l'acide permanganique : si la liqueur est légèrement chauffée, elle se décolore, parce que l'acide permanganique se décompose par une faible élévation de température.

Les acides en *eux*, tels que les acides sulfureux, phosphoreux, transforment le manganate de potasse en un mélange d'un sel de potasse et d'un sel de protoxyde de manganèse :



Le manganate de potasse est isomorphe avec le sulfate, le séléniate, le

chromate de potasse, et, dans les manganates neutres, l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base comme 3 : 1. . (M. MITSCHERLICH.)

### MANGANATE DE SOUDE.

Le manganate de soude, qui se forme ordinairement dans les mêmes circonstances que le manganate de potasse, peut être obtenu à l'état cristallisé, en opérant de la manière suivante :

Un creuset rempli d'un mélange de parties égales de peroxyde de manganèse en poudre et d'azotate de soude brut, est exposé à la température d'un four à poterie de grès, pendant la durée d'une cuisson : il renferme, après le refroidissement, une masse noire fondue. Cette masse, pulvérisée et reprise par l'eau bouillante, laisse un résidu ayant l'apparence de l'hydrate de peroxyde de fer. La liqueur, filtrée sur des fragments de verre et abandonnée au froid, se prend en une masse de cristaux presque incolores, présentant la forme aciculaire du sulfate de soude et renfermant  $\text{NaO}, \text{MnO}^3 + 10\text{HO}$ .

Lorsqu'on dissout ces cristaux dans l'eau, ils se décomposent en partie, et la dissolution est verte. Ces cristaux ne peuvent être desséchés que sur des briques ou de la porcelaine dégourdie : en présence des matières organiques, ils se décomposent immédiatement. (M. GENTELE.)

Les autres manganates sont insolubles et peuvent être préparés par double décomposition.

### ACIDE PERMANGANIQUE. $\text{Mn}^2\text{O}^7$ .

Mn <sup>2</sup> .....	689,36	.....	49,61
O <sup>7</sup> .....	700,00	.....	50,39
	<u>1389,36</u>		<u>100,00</u>

L'acide permanganique est un liquide épais, d'un noir verdâtre, à reflets métalliques, qui paraît pouvoir se solidifier. Il est très-avide d'eau. Sa dissolution est violette; elle se conserve assez bien lorsqu'elle est étendue et à l'abri de toutes poussières.

L'acide permanganique, chauffé brusquement, détone; mais si l'on chauffe modérément, une partie de l'acide se volatilise en produisant des vapeurs violettes qui possèdent une odeur métallique particulière, assez désagréable.

L'acide permanganique est un oxydant très-énergique; il enflamme le papier et souvent l'alcool avec explosion. Il se produit toujours, dans ces combustions, des vapeurs violettes dues à la volatilisation d'une certaine quantité d'acide permanganique.

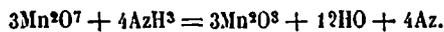
L'acide permanganique détone brusquement avec émission d'une belle lumière blanche, lorsqu'il est mis en contact avec un corps gras : il faut, dans ce cas, opérer sur une très-petite quantité d'acide, car la détonation est très-forte.

Si l'on jette sur l'acide permanganique quelques gouttes d'une dissolution de sulfite de potasse, il se produit une réaction très-vive, avec dégagement de lumière : une grande quantité d'acide est entraînée à l'état de vapeurs violettes qui se réduisent dans l'air, et retombent, sous forme de flocons bruns neigeux, à la manière de l'oxyde de zinc, dans la combustion de ce métal au contact de l'air.

L'acide permanganique est un peu soluble dans l'acide sulfurique concentré; la dissolution est verte; la dissolution, dans l'acide sulfurique à 3 équivalents d'eau, est violette.

L'oxygène, l'azote, le chlore sont sans action sur l'acide permanganique; l'hydrogène, les carbures d'hydrogène, les acides au minimum d'oxydation le décomposent rapidement.

L'acide permanganique est décomposé par l'ammoniaque et donne de l'eau, de l'azote et du sesquioxyde de manganèse :



Cet acide forme avec les bases alcalines des sels solubles dans l'eau, dont la dissolution est d'un beau rouge; ces sels sont isomorphes avec les perchlorates.

(M. MITSCHERLICH.)

**PRÉPARATION.** — L'acide permanganique s'obtient en dissolvant le permanganate de potasse dans l'acide sulfurique pur, étendu d'un demi-équivalent d'eau environ, en évitant l'élévation de température. La dissolution est d'un vert jaunâtre; elle est introduite dans une cornue tubulée communiquant à un ballon bien refroidi. Il faut éviter, dans l'appareil, les bouchons de liège et toute autre matière organique.

La cornue est placée dans un bain-marie et chauffée de manière que la température ne dépasse pas 60° à 70°. A une température plus élevée, il passe de l'acide sulfurique : l'appareil se remplit alors de vapeurs violettes ressemblant aux vapeurs d'iode. Ces vapeurs se condensent bientôt dans le col de la cornue, sous la forme d'un liquide épais, d'un noir verdâtre, qui ne renferme point d'acide sulfurique ni de chlore : ce liquide est l'acide permanganique.

Il est difficile de préparer une grande quantité de cet acide en une seule opération : lorsque la proportion d'acide distillé commence à être notable, cet acide se décompose spontanément en produisant une faible détonation. Après cette décomposition, on retrouve dans l'appareil un corps solide, d'un noir brun et d'une ténuité extrême, qui présente les propriétés du sesquioxyde de manganèse.

Si l'on abandonne à l'air humide pendant quelque temps la dissolution sulfurique de permanganate de potasse, ou plutôt si l'on y verse quelques gouttes d'eau, l'acide permanganique vient nager à la surface sous forme de gouttelettes huileuses, d'un noir verdâtre et d'un aspect métallique, qui se solidifient quelquefois en tombant au fond de la li-

queur. Il est difficile de séparer cet acide de l'acide sulfurique qui le mouille.

(M. ASCHOFF, TERREIL.)

L'acide permanganique est encore obtenu en décomposant le permanganate de baryte par l'acide sulfurique étendu et froid.

Le permanganate de baryte peut être préparé : 1° en calcinant l'azotate de baryte avec du peroxyde de manganèse ; 2° en traitant une dissolution chaude permanganate de potasse par l'azotate d'argent : il se forme de l'azotate de potasse et du permanganate d'argent qui est peu soluble dans l'eau froide et qui se dépose en cristaux ; ce dernier sel est redissous dans l'eau chaude et décomposé par le chlorure de baryum, qui produit du chlorure d'argent insoluble et du permanganate de baryte soluble que l'on décompose ensuite par l'acide sulfurique.

L'acide permanganique se produit aussi en décomposant le permanganate de baryte par l'acide phosphorique.

PERMANGANATE DE POTASSE.  $KO, Mn^2O^7$ .

KO.....	588,93	.....	29,83
Mn <sup>2</sup> O <sup>7</sup> .....	1389,36	.....	70,17
	<hr/>		<hr/>
	1978,29	.....	100,00

Le permanganate de potasse peut être obtenu en cristaux volumineux de la plus grande régularité ; il est soluble dans 15 à 16 parties d'eau froide ; sa dissolution est d'un beau rouge ; il se décompose, dans les mêmes circonstances que l'acide permanganique, en sesqui-oxyde de manganèse, en potasse et en oxygène. Il produit, avec le phosphore et le soufre, des mélanges qui détonent par le choc ou par la chaleur.

Le sucre décompose à froid le permanganate de potasse. Si l'on introduit une petite quantité de sucre dans une dissolution de permanganate de potasse, ce sel se change en manganate, et la liqueur, de rouge qu'elle était d'abord, devient verte ; par un contact plus prolongé du sucre avec le manganate, la dissolution passe au brun jaunâtre et contient alors du sesquioxyde de manganèse à l'état naissant qui se dissout dans la liqueur à cause de la potasse qui est devenue libre ; mais cet oxyde se précipite, au bout de quelques instants, en flocons bruns.

Le permanganate de potasse peut revenir à l'état de manganate vert lorsqu'on le met en présence d'un grand excès de potasse. On suppose que, dans cette réaction, les corps étrangers que contient la potasse, absorbent de l'oxygène et changent le permanganate en manganate.

L'iodure de potassium est transformé en iodate par le permanganate de potasse ; il se forme en même tems de la potasse caustique et du peroxyde de manganèse.

(M. WELTZIEN.)

PRÉPARATION. — Le permanganate de potasse prend naissance toutes les fois qu'on soumet le manganate de potasse à l'action d'un corps oxydant, tel que le nitre, le chlorate de potasse, etc. Il peut être préparé

en faisant passer un courant d'oxygène sur du manganate de potasse placé dans un tube de porcelaine et chauffé au rouge sombre.

Le procédé suivant permet d'obtenir avec facilité de grandes quantités de permanganate de potasse pur.

4 parties de peroxyde de manganèse et 3 1/2 parties de chlorate de potasse sont mêlées intimement et additionnées de 5 parties de potasse caustique dissoute dans une petite quantité d'eau ; on fait sécher la masse, qui est pulvérisée de nouveau et maintenue au rouge sombre pendant une heure dans un creuset de terre.

La masse refroidie est traitée à plusieurs reprises par une grande quantité d'eau, et la dissolution ainsi obtenue est abandonnée au repos ou filtrée sur du verre pilé. Il ne reste plus qu'à la concentrer suffisamment pour qu'elle dépose au bout d'un certain temps de beaux cristaux de permanganate de potasse. La concentration du permanganate de potasse, qui peut être faite à feu nu, doit cependant être opérée à une température aussi basse que possible pour éviter la décomposition de ce sel par la chaleur.

(MM. WÖHLER et GRÉGORY.)

USAGES. — La dissolution de permanganate de potasse est devenue depuis quelque temps un réactif précieux. Elle est employée : 1° pour reconnaître des traces d'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce, ou pour constater la présence des composés nitreux dans l'acide azotique ; ces composés, de même que l'acide sulfureux, décolorent promptement la dissolution du permanganate de potasse ; 2° pour doser le fer, ainsi que l'a proposé M. Margueritte, et pour distinguer les sels de fer au minimum des sels de fer au maximum qui ne décolorent pas le permanganate ; 3° elle sert encore au dosage par voie humide des azotates et des phosphates.

L'acide permanganique peut former avec la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, l'oxyde d'argent, etc., des sels qui sont colorés en rouge et qui présentent une certaine analogie avec le permanganate de potasse.

Tous ces sels peuvent être obtenus en décomposant le permanganate d'argent par des chlorures métalliques.

On observe souvent, dans la préparation du permanganate de potasse, que les liqueurs alcalines, après avoir fourni une certaine quantité de ce sel, laissent déposer des cristaux bien distincts de ceux du manganate et du permanganate de potasse. Ces cristaux sont formés par la combinaison de ces deux sels.

Le sel double se dépose de ses eaux mères sous forme de lames hexagonales qui présentent le même éclat que le permanganate et le manganate de potasse récemment préparés ; cette circonstance, jointe à la petitesse ordinaire des cristaux et à la coloration intense de l'eau mère au

sein de laquelle ils prennent naissance, peut les faire confondre avec ceux du permanganate de potasse.

La composition de ce sel double peut être représentée par la formule :



Les cristaux du sel double se dissolvent sans altération notable, comme ceux de permanganate et de manganate de potasse, dans une eau tiède qui tient en dissolution de 20 à 25 pour 100 de son poids d'hydrate de potasse; seulement, au lieu de donner une solution rouge ou verte, comme ces deux composés, ils communiquent une couleur pensée à la liqueur alcaline.

Cette solution du sel double, au lieu de donner, après addition d'un excès d'eau de baryte, un précipité blanc de baryte hydratée au sein d'une liqueur rose, ou un précipité bleu de manganate de baryte au sein d'une eau mère incolore, comme le font les solutions alcalines de permanganate et de manganate de potasse, donne naissance à un précipité bleu au sein d'une liqueur rose.

Enfin l'eau pure et l'eau acidulée agissent sur le sel double et sur le manganate d'une manière analogue.

Le sel double est préparé en combinant directement le manganate et le permanganate de potasse; à cet effet, on ajoute 10 grammes environ de ce dernier sel à une solution bouillante de 100 grammes de potasse dans 75 centimètres cubes d'eau et on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz du sein du mélange; lorsque la transformation en manganate est achevée, le mélange est étendu de 150 à 200 centimètres cubes d'eau, et cette solution verte est additionnée de 1 à 2 grammes de permanganate de potasse qui s'y dissolvent sans altération. La dissolution ainsi préparée est décantée avec soin et abandonnée à elle-même dans une atmosphère d'air sec ou mieux dans le vide; après son refroidissement et à la suite d'une évaporation spontanée, la liqueur laisse déposer des cristaux de sel double. (M. A. GORGEU.)

#### SELS DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

**CARACTÈRES DISTINCTIFS.** — Les sels solubles de protoxyde de manganèse sont légèrement colorés en rose. Cette couleur a été attribuée pendant longtemps à la présence d'un sel de cobalt ou bien à des traces d'un sel de sesqui-oxyde de manganèse ou d'acide permanganique.

Les sels de protoxyde de manganèse ont cependant une coloration rose qui leur est propre, ce que l'on constate en préparant des sels de manganèse purs au moyen de la méthode suivante. Le sulfure de manganèse précipite complètement le fer, le nickel, le cobalt et le cuivre de leurs dissolutions: si l'on ajoute du sulfure de baryum dans une dissolution de sulfate de manganèse impur, on obtient un précipité de sulfure de manganèse.

qui est coloré en noir tant que la liqueur contient des métaux étrangers. On parvient à séparer entièrement ces métaux en agitant quelques minutes, avec un excès de sulfure de manganèse, la dissolution du sel de manganèse impur, préalablement saturée d'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée est toujours colorée en rose, et cette teinte persiste, même quand on y fait passer un grand excès d'acide sulfureux. Lorsqu'on obtient des dissolutions incolores de sels de manganèse, ce fait peut s'expliquer par la présence d'un sel de fer, de nickel ou de cuivre dont la teinte verte ou bleue produit du blanc ou une nuance violacée à peine sensible avec la couleur rose du sel de manganèse. (M. GORGEU.)

Les sels de protoxyde de manganèse présentent avec les réactifs les caractères suivants :

*Potasse.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de potasse, partiellement soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque. Ce précipité, exposé à l'air, devient brun et ensuite noir; le chlore opère ce changement avec rapidité.

*Soude.* — Même réaction.

*Ammoniaque.* — Précipité blanc d'une partie de l'oxyde, l'autre partie restant combinée avec le sel ammoniacal qui se forme. Si la dissolution est très-acide, il ne se fait pas de précipité; mais la liqueur brunit bientôt au contact de l'air et laisse déposer un oxyde brun.

*Carbonate de soude ou de potasse.* — Précipité blanc légèrement rosé, de carbonate de manganèse, inaltérable à l'air, peu soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

*Carbonate d'ammoniaque.* — Même réaction.

*Phosphates alcalins.* — Précipité blanc, inaltérable à l'air.

*Acide oxalique ou oxalates.* — Précipité blanc, cristallin, si les liqueurs sont concentrées; si elles contiennent du chlorhydrate d'ammoniaque, il ne se fait pas de précipité, ou du moins le précipité ne se forme qu'à la longue, et il est alors coloré.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc rosé, soluble dans les acides.

*Cyanoferride de potassium.* — Précipité brun, insoluble dans les acides.

*Tannin.* — Pas de précipité.

*Sulphhydrate d'ammoniaque.* — Précipité de sulfure de manganèse couleur de chair. Ce précipité brunit à l'air; il est insoluble dans un excès de réactif.

*Acide sulfhydrique.* — Pas de précipité, même en présence des acétates alcalins.

Les substances organiques non volatiles peuvent masquer partiellement les réactions des sels de manganèse.

Les sels de protoxyde de manganèse, chauffés au chalumeau avec du borax, donnent un verre qui se colore en violet dans la flamme extérieure, et qui se décolore dans la flamme intérieure.

Les sels de manganèse, calcinés légèrement avec du nitre et de la

potasse, donnent du manganate de potasse qui colore l'eau en vert, forme une liqueur rose avec les acides étendus, et se décolore rapidement par le contact de l'acide sulfureux ou des matières organiques, comme le sucre, le papier, etc. Ce dernier caractère est le plus important et sert à distinguer le manganèse de tous les autres métaux.

La présence de la plus légère trace de manganèse peut être constatée facilement en faisant chauffer la dissolution dans laquelle on suppose l'existence de ce métal avec un mélange d'acide plombique et d'acide azotique étendu ; la liqueur prend aussitôt une teinte rouge due à la formation de l'acide permanganique. La présence du manganèse dans la chaux ordinaire, et même dans certains marbres blancs, a pu être ainsi reconnue. (M. CRUM.)

### SELS DE SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE.

**CARACTÈRES DISTINCTIFS.** — Les sels de sesquioxyde de manganèse sont peu connus, et d'ailleurs sans usage : ils se transforment avec une grande facilité en sels de protoxyde en dégageant de l'oxygène.

Le sesquioxyde de manganèse se combine avec l'acide sulfurique et avec certains acides organiques ; il se dissout à froid dans l'acide acétique et produit ainsi une liqueur brune.

La potasse, l'ammoniaque, les carbonates ou les bicarbonates alcalins forment des précipités bruns dans les sels de sesquioxyde de manganèse.

Le phosphate de soude les précipite lorsque les dissolutions sont neutres.

L'acide oxalique n'y produit pas de précipité.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité couleur de chair. Ce réactif communique cette couleur au sesquioxyde lui-même.

L'acide sulfhydrique forme un précipité laiteux, qui consiste en un dépôt de soufre. Le sel de sesquioxyde est ramené, dans ce cas, à l'état de sel de protoxyde.

Les caractères que présentent au chalumeau les sels de sesquioxyde, sont les mêmes que ceux des sels de protoxyde.

### DOSAGE DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

Le réactif qui est employé ordinairement pour précipiter le protoxyde de manganèse, est le carbonate de potasse ; mais il vaut mieux encore employer le carbonate de soude, parce qu'il est plus facile d'obtenir ce dernier exempt d'acide silicique. Le carbonate de protoxyde de manganèse ne forme pas, comme le carbonate de magnésie, un sel double insoluble avec le carbonate de soude.

Il est bon de chauffer la liqueur après avoir ajouté le carbonate alcalin ; mais il n'est pas nécessaire d'opérer la précipitation à la température de l'ébullition, ni d'évaporer jusqu'à siccité, à une température élevée, la liqueur qui a été séparée du protoxyde de manganèse par filtration.

Le carbonate de protoxyde de manganèse, qui est insoluble dans l'eau,

est lavé, desséché, calciné dans un creuset de platine et pesé. Il perd son acide carbonique lorsqu'on le calcine, au contact de l'air, à une température rouge, et se transforme en oxyde intermédiaire de manganèse ( $Mn^3O^4$ ) de couleur brune. Le poids de l'oxyde intermédiaire permet de déterminer la quantité de protoxyde lorsque le manganèse était contenu à cet état dans la substance à analyser.

Si la liqueur dans laquelle le protoxyde de manganèse doit être précipité, contient des quantités considérables de chlorure d'ammonium ou d'autres sels ammoniacaux, elle doit être soumise à l'ébullition avec un excès de carbonate alcalin jusqu'à ce que l'odeur d'ammoniaque ne puisse plus être observée. Par une ébullition prolongée, surtout lorsque les dissolutions sont très-concentrées et lorsqu'il n'y a que de petites quantités de manganèse, le carbonate de protoxyde de manganèse qui est de couleur blanche, s'oxyde et devient brun. Il est lavé, puis calciné : le résidu de la calcination est de l'oxyde intermédiaire de manganèse.

L'excès de carbonate alcalin doit être suffisant pour que les sels ammoniacaux soient complètement décomposés, parce que, sans cela, une très-faible quantité du protoxyde de manganèse pourrait rester dissoute et ne se précipiterait pas.

Le protoxyde de manganèse, comme la magnésie, est précipité par une dissolution d'hydrate de potasse. Le précipité, qui est de l'hydrate de protoxyde de manganèse, paraît d'abord blanc ; mais, même pendant qu'on le lave sur le filtre, il attire l'oxygène de l'air, change rapidement de couleur et devient brun noirâtre à la surface. Ce précipité est transformé également en oxyde intermédiaire par une forte calcination.

Dans un petit nombre de cas seulement, la potasse pure est employée pour opérer la précipitation du protoxyde de manganèse : le carbonate alcalin est ordinairement préféré ; en effet, l'hydrate de protoxyde de manganèse, précipité par l'hydrate de potasse, se transforme complètement, par un contact prolongé avec l'air atmosphérique, en hydrate de sesquioxyde de manganèse qui n'est transformé en oxyde intermédiaire de manganèse que par une calcination plus intense que celle qui est nécessaire pour opérer la transformation du carbonate de protoxyde de manganèse en oxyde intermédiaire.

Lorsque le protoxyde de manganèse se trouve dans une liqueur qui ne contient aucune autre partie constituante fixe, il peut être dosé à l'état de sulfate. Un très-grand excès d'acide sulfurique doit être évité ; en effet, il serait difficile de le séparer sans qu'il se produisît une perte.

Lorsqu'on veut déduire le protoxyde de manganèse de la quantité de sulfate de protoxyde de manganèse obtenue et lorsqu'on craint que, par une calcination un peu trop forte, il ne se soit volatilisé un peu d'acide sulfurique, on peut déterminer très-exactement la quantité réelle de manganèse du sel calciné en le transformant en sulfure de manganèse. Pour opérer cette transformation, on recouvre le creuset de porcelaine ou de platine (fig. 4) dans lequel la calcination a eu lieu, d'un petit couvercle

de platine percé en son milieu d'un trou par lequel pénètre un tube de porcelaine mince, ou un tube de platine dont l'orifice doit se trouver à peu de distance du fond du creuset; le tube est mis en communication avec un appareil à gaz hydrogène sec. Le tout est disposé comme dans la figure 1. L'hydrogène est produit par l'appareil A : il est lavé dans le flacon B

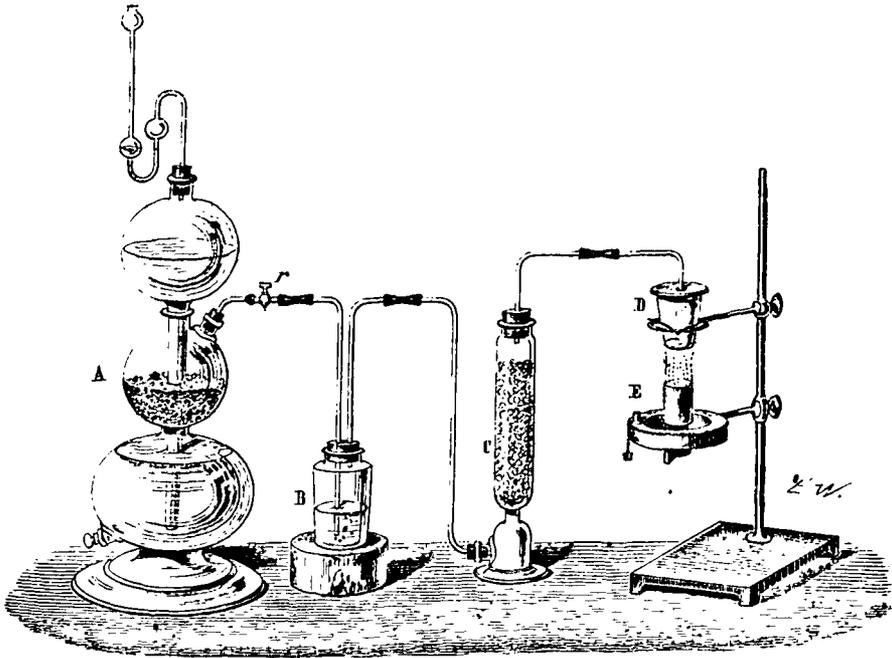


Fig. 1.

et desséché dans l'appareil C. Lorsqu'on veut faire l'expérience, on place sur le creuset le couvercle qui ne doit pas s'y adapter hermétiquement, de manière que le gaz puisse passer entre le couvercle et le creuset. — Le sulfate de protoxyde de manganèse, après avoir été calciné, est mélangé avec du soufre en poudre et exposé à une température rouge intense, dans un courant de gaz hydrogène sec; on doit avoir soin de faire refroidir complètement le tout dans une atmosphère de gaz hydrogène. Le résidu peut être mélangé avec une nouvelle quantité de soufre, et le mélange doit être calciné de nouveau dans un courant de gaz hydrogène pour voir si le poids du creuset reste le même. La quantité du sulfure de manganèse  $MnS$  ainsi obtenu donne la quantité de manganèse. (M. H. ROSE.)

Dans un grand nombre de cas, soit que le manganèse existe dans la dissolution à l'état de protoxyde ou à l'état de sesquioxyde, il est précipité à l'état de sulfure de manganèse au moyen du sulfure d'ammonium, et séparé ainsi des autres substances. Lorsque la dissolution est acide, elle doit être neutralisée par l'ammoniaque qui peut même être ajoutée en très-léger excès; lorsqu'il se forme ainsi un précipité de protoxyde de manganèse ou de sesquioxyde de manganèse, cela ne pré-

sente aucun inconvénient. La dissolution est traitée par le sulfure d'ammonium qui transforme le manganèse en sulfure de manganèse : ce dernier se dépose lentement sous la forme d'un précipité rouge-chair qui prend souvent une légère nuance rougeâtre. Après que le sulfure de manganèse s'est déposé, il doit être filtré immédiatement et lavé sans interruption, non avec de l'eau pure, mais avec de l'eau qui a été additionnée d'un peu de sulfure d'ammonium. Si l'on néglige ces précautions, le sulfure de manganèse s'oxyde à la surface et prend une couleur brune; en même temps, il se forme un peu de sulfate de protoxyde de manganèse qui peut être dissous par l'eau de lavage lorsqu'elle ne contient pas une petite quantité de sulfure d'ammonium. L'eau de lavage doit être formée d'un mélange d'environ 20 grammes d'eau et de 4 ou 5 gouttes de sulfure d'ammonium.

L'oxydation du sulfure de manganèse est si rapide qu'il est impossible de le dessécher et de déduire de son poids la quantité du manganèse. En outre, le sulfure de manganèse ne peut pas être transformé complètement en oxyde intermédiaire par la calcination au contact de l'air; il se forme par legrillage du sulfure de manganèse, outre l'oxyde intermédiaire, une quantité plus ou moins grande de sulfate de manganèse qui, soumis au rouge intense, ne perd pas son acide sulfurique ou ne le perd que partiellement.

Le sulfure de manganèse se dissout, au contraire, avec une grande facilité dans les acides très-étendus, et notamment dans l'acide chlorhydrique, surtout avec l'aide de la chaleur : le protoxyde de manganèse peut être précipité de la liqueur filtrée au moyen d'un carbonate alcalin. — Le sulfure de manganèse encore humide peut aussi être décomposé par l'acide sulfurique étendu et le manganèse peut être dosé dans la liqueur filtrée à l'état de sulfate de protoxyde de manganèse.

La séparation du manganèse à l'état de sulfure ne donne cependant pas des résultats strictement exacts. Le sulfure de manganèse n'est pas entièrement insoluble dans les dissolutions qui contiennent une grande quantité de sels ammoniacaux. De très-petites quantités de manganèse ne peuvent souvent pas, par cette raison, être précipitées au moyen du sulfure d'ammonium, et le sulfure de manganèse, lorsqu'il est en petite quantité, ne se dépose souvent qu'au bout d'un temps très-long.

Lorsque le protoxyde de manganèse a été précipité de ses dissolutions au moyen du sulfure d'ammonium à l'état de sulfure de manganèse, le manganèse peut facilement y être déterminé en lavant le sulfure de manganèse précipité, en le desséchant et en le meltant dans un petit creuset de porcelaine, avec un peu de soufre en poudre; le mélange est porté au rouge et soumis à l'action d'un courant d'hydrogène sec, en opérant comme pour la transformation du sulfate de protoxyde de manganèse en sulfure de manganèse. Le filtre est incinéré séparément et la cendre est ajoutée au précipité de sulfure de manganèse bien desséché qui a été placé dans le creuset.

La quantité de protoxyde de manganèse peut encore être déterminée, dans une liqueur, en le transformant en sesqui-oxyde de manganèse au moyen d'un courant de gaz chlore, et en précipitant ce dernier par l'ammoniaque, par l'hydrate de potasse et même par le carbonate de baryte. On doit ajouter un excès d'une base énergique qui transmet son oxygène au protoxyde en se transformant elle-même en chlorure. Plus la base ajoutée est forte, plus la dissolution de protoxyde de manganèse est étendue et plus la dissolution était chaude pendant le passage du courant de chlore, plus l'oxydation du protoxyde de manganèse est complète et plus le degré d'oxydation obtenu est élevé. Avec l'hydrate de potasse, l'ammoniaque et le carbonate de baryte, la totalité du manganèse est précipitée à l'état de peroxyde ou à l'état de sesquioxyde, pourvu seulement que la dissolution soit suffisamment étendue et pourvu qu'elle contienne beaucoup de gaz chlore. Si l'on fait passer le courant de chlore pendant trop longtemps, il peut, par la sursaturation au moyen d'une base et par un contact prolongé, se former de l'acide permanganique. Il se produit toujours de l'acide permanganique, en quantité même très-considérable, lorsqu'on ajoute la base à la dissolution de protoxyde de manganèse et lorsqu'on fait passer seulement ensuite le gaz chlore dans la liqueur. Il ne faut pas, après avoir ajouté d'abord l'ammoniaque à la dissolution de manganèse, y faire passer du gaz chlore, parce qu'il pourrait se produire du chlorure d'azote.

Comme tous les degrés supérieurs d'oxydation du manganèse peuvent, lorsqu'ils sont chauffés avec l'acide chlorhydrique, être transformés ainsi en protoxyde que l'on peut faire passer à l'état de sesquioxyde en l'oxydant au moyen du chlore, on possède ainsi le moyen de séparer facilement, soit à l'état de protoxyde, soit à l'état de sesquioxyde, les combinaisons oxygénées du manganèse des autres bases avec lesquelles elles pourraient être mélangées. Le manganèse, lorsqu'il est en présence de bases fortes, peut donc être séparé de ses bases par la transformation en sesqui-oxyde; si, au contraire, le manganèse se trouve en présence de bases peu énergiques, il doit être réduit préalablement à l'état de protoxyde, lorsqu'il n'est pas déjà dans la liqueur à cet état. (M. H. ROSE.)

#### DOSAGE DU SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE.

Si le manganèse existe dans une liqueur à l'état de sesquioxyde ou à l'état de sesquichlorure, il peut être précipité complètement au moyen de l'ammoniaque; mais lorsque le sesquioxyde de manganèse est combiné à l'acide phosphorique, sa précipitation ne peut pas être opérée ainsi. Le sesquioxyde de manganèse est précipité complètement par l'ammoniaque, même en présence d'une grande quantité de sels ammoniacaux. Le sesquioxyde de manganèse ainsi précipité est transformé par la calcination en oxyde intermédiaire.

Tous les degrés plus élevés d'oxydation du manganèse peuvent être

facilement déterminés avec certitude, à l'état de sulfate de protoxyde de manganèse. Dans ce but, on les traite par l'acide azotique et on ajoute de l'acide oxalique dans lequel ils se dissolvent à une température peu élevée. Le tout est additionné d'un peu d'acide sulfurique, évaporé et calciné; le sulfate de protoxyde de manganèse qui est ainsi obtenu, est pesé; on en déduit la quantité du composé oxygéné du manganèse.

(M. H. DEVILLE.)

Si le sesquioxyde de manganèse précipité par l'ammoniaque n'est pas complètement pur, ou bien si l'on veut analyser du sesquioxyde de manganèse naturel ou de l'hydrate de sesquioxyde de manganèse, la substance à analyser doit être traitée par l'acide chlorhydrique. Le sesquioxyde de manganèse se dissout dans cet acide avec l'aide de la chaleur en se transformant en protochlorure de manganèse et en donnant naissance à un dégagement de chlore; on peut rechercher et déterminer dans la dissolution, outre le protoxyde de manganèse, les autres substances qui pouvaient s'y trouver.

La quantité du manganèse et celle de l'oxygène, contenues dans le sesquioxyde de manganèse et surtout dans l'hydrate de sesquioxyde de manganèse naturel qui est souvent mélangé avec le peroxyde de manganèse dans un but frauduleux, peuvent du reste être déterminées de la même manière que dans le peroxyde de manganèse. — La détermination directe de l'eau dans l'hydrate de sesquioxyde préparé artificiellement ou dans l'hydrate de sesquioxyde naturel s'effectue de la même manière que la détermination de l'eau dans l'hydrate de peroxyde de manganèse.

Dans les combinaisons qui ne sont pas trop difficilement solubles dans l'acide chlorhydrique, on peut facilement découvrir lequel des deux degrés d'oxydation existe. S'il se dégage du gaz chlore par l'action de la chaleur, cela indique que la combinaison contenait du sesquioxyde de manganèse. S'il n'en est pas ainsi, cela indique que la combinaison contenait du protoxyde. S'il y a en même temps du protoxyde et du sesquioxyde, il n'est pas facile de reconnaître dans la combinaison la présence du protoxyde. — Si la combinaison n'est pas soluble dans l'acide chlorhydrique ou n'est pas décomposable par cet acide, comme cela a lieu, par exemple, dans plusieurs des silicates qui se rencontrent dans la nature, il est difficile ou même impossible de reconnaître avec certitude de cette manière la présence du sesquioxyde. Il faut, dans ce cas, après avoir réduit la substance en poudre aussi fine que possible, la faire fondre à l'abri du contact de l'air avec de l'acide phosphorique sirupeux; de très-petites quantités de sesquioxyde colorent de cette manière la masse fondue en rouge, tandis que les combinaisons du protoxyde ne déterminent pas de coloration. — Des indications positives peuvent aussi être obtenues en décomposant la combinaison par l'acide fluorhydrique qui forme toujours un fluorure correspondant au degré d'oxydation du manganèse. L'acide fluorhydrique décompose même les combinaisons qui ne sont pas décomposées ou ne sont décomposées que très-difficilement

par l'acide chlorhydrique. Lorsqu'il y a du protoxyde, on obtient une combinaison de couleur blanche ou de couleur rose rouge pâle qui est peu soluble dans les acides; lorsqu'il y a du sesquioxyde au contraire, il se produit une combinaison soluble, de couleur rouge foncé, qui, lorsqu'on évapore l'acide en excès, donne une masse sirupeuse, de couleur rouge noir, qui cristallise souvent en cristaux noirs. (BERZELIUS.)

La quantité d'oxygène, contenue dans une combinaison du manganèse décomposable par l'acide chlorhydrique, peut être déterminée avec certitude au moyen de liqueurs titrées: on pèse dans un petit ballon quelques décigrammes de la substance à analyser réduite en poudre fine, on remplit d'acide chlorhydrique concentré le petit ballon jusqu'aux deux tiers, on chauffe et on fait passer le gaz chlore qui se dégage, dans une dissolution d'iodure de potassium en fermant le ballon au moyen d'un bouchon auquel est adapté un tube à dégagement. Un atome d'oxygène dans la combinaison du manganèse sépare de l'acide chlorhydrique un équivalent de chlore (un double atome), et cet équivalent de chlore sépare lui-même de la dissolution d'iodure de potassium un équivalent d'iode qui reste dissous dans l'excès de dissolution d'iodure de potassium; la dissolution, qui était d'abord incolore, devient brune. L'iode devenu libre peut être déterminé au moyen d'une dissolution d'acide sulfureux, ou mieux au moyen d'une dissolution d'hyposulfite de soude et d'une dissolution titrée d'iode; on en déduit la quantité d'oxygène que la combinaison oxydée du manganèse a perdue pour se transformer en protoxyde ou plutôt en protochlorure de manganèse. (M. BUNSEN.)

Ce procédé peut être modifié de la manière suivante: la combinaison du manganèse (supposons, par exemple, que ce soit du peroxyde de manganèse naturel) est dissoute dans l'acide chlorhydrique, simultanément avec un excès déterminé de protoxyde de fer qui est transformé en sesquioxyde par le chlore devenu libre. L'excès de protoxyde de fer est déterminé au moyen de l'hypermanganate de potasse; il ne peut pas se dégager de traces de chlore libre tant qu'il y a un peu de protoxyde de fer en excès. On emploie le protoxyde de fer à l'état de sulfate de protoxyde de fer cristallisé, ou bien on dissout dans l'acide chlorhydrique une quantité déterminée de fer métallique. Le sulfate double d'ammoniaque et de protoxyde de fer à l'état cristallisé dont 2 atomes sont complètement oxydés de cette manière par 1 atome de peroxyde de manganèse, peut très-bien être employé. Ce sel double s'oxyde par l'action de l'air moins facilement que le sulfate de protoxyde de fer.

(M. MOHR.)

Si la combinaison est une combinaison de manganèse et d'oxygène à l'état pur, cette méthode permet de déterminer, avec une grande exactitude et avec une grande facilité, la quantité d'oxygène que la combinaison contient en plus de la quantité nécessaire pour former du protoxyde. Cette méthode donne le moyen de s'assurer si l'oxyde intermédiaire obtenu par la calcination est pur, ou si, par suite de la pré-

sence d'autres corps, sa composition s'est modifiée essentiellement par la calcination au contact de l'air.

Si l'on mélange l'oxyde intermédiaire (ou le sesquioxyde de manganèse) avec un excès d'une base à l'état de carbonate qui, comme la baryte dans le carbonate de baryte, ne perd pas son acide carbonique par la calcination lorsqu'elle n'est pas mélangée avec l'oxyde intermédiaire (ou avec le sesquioxyde) de manganèse, l'oxyde intermédiaire est transformé en sesquioxyde qui ne subit pas de modification, et il se sépare du carbonate une quantité d'acide carbonique assez grande pour que la combinaison  $BaO + Mn^2O^3$  puisse se former; cette combinaison reste alors mélangée avec l'excès de carbonate. (M. KRIEGER.)

## DOSAGE DU PEROXYDE DE MANGANÈSE.

La détermination de la quantité de manganèse contenue dans le peroxyde de manganèse ou dans son hydrate, lorsqu'ils peuvent être analysés tous deux à l'état de pureté, peut être opérée comme dans le sesquioxyde de manganèse. On transforme la combinaison en oxyde intermédiaire, en la calcinant jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de poids; on peut dissoudre avec l'aide de la chaleur le peroxyde dans l'acide chlorhydrique, et précipiter dans la dissolution de protoxyde de manganèse ainsi obtenue le manganèse à l'état de protoxyde de manganèse au moyen du carbonate alcalin, ou déterminer la quantité d'oxygène contenue dans le peroxyde par la méthode volumétrique de *Bunsen*.

On doit observer ici que l'oxyde intermédiaire de manganèse est le seul qui ne se modifie pas par la calcination au contact de l'air. Le protoxyde de manganèse et le carbonate de protoxyde de manganèse peuvent facilement être transformés en oxyde intermédiaire, lorsqu'ils sont calcinés dans un creuset de platine au-dessus d'une lampe, en ne mettant pas obstacle à l'accès de l'air atmosphérique. Le peroxyde et le sesquioxyde de manganèse ne se transforment en oxyde intermédiaire que par une calcination prolongée.

Lorsqu'on veut, dans le peroxyde de manganèse, déterminer l'eau directement et non par la perte, et lorsqu'on veut déterminer en même temps la quantité de peroxyde, on opère de la manière suivante : l'hydrate de peroxyde de manganèse, après avoir été réduit en poudre fine, est desséché complètement à  $100^\circ$  et introduit dans un petit ballon *a* (*fig. 2*), pesé d'avance. Le ballon, rempli de protoxyde de manganèse bien desséché, est pesé de nouveau. Le col du ballon est étiré en pointe, à environ  $0^m,015$  de la partie sphéroïdale et recourbé en même temps de la manière indiquée dans la figure. On pèse de nouveau l'appareil et on le met en communication avec un tube à chlorure de calcium *b* pesé d'avance de manière que la pointe du tube y soit hermétiquement adaptée au moyen d'un bon bouchon. Lorsque l'appareil est ainsi disposé, on chauffe la partie sphéroïdale *a* pendant quelque temps

au moyen d'une lampe. Toute l'eau du peroxyde et une portion de son oxygène se dégagent ainsi. En chauffant avec une petite lampe, on chasse dans le tube à chlorure de calcium toute l'eau qui aurait pu se condenser dans la partie effilée, ce qui réussit très-bien à cause du dégagement de gaz oxygène qui se produit en même temps. On sépare le tube à chlorure de calcium du ballon en faisant fondre en *c*, afin de peser le tube à chlorure de calcium avec la partie du petit tube qui y est adaptée; en effet, une goutte d'eau reste souvent attachée en *d* à l'extrémité du petit tube. Cette partie effilée du petit tube est desséchée et

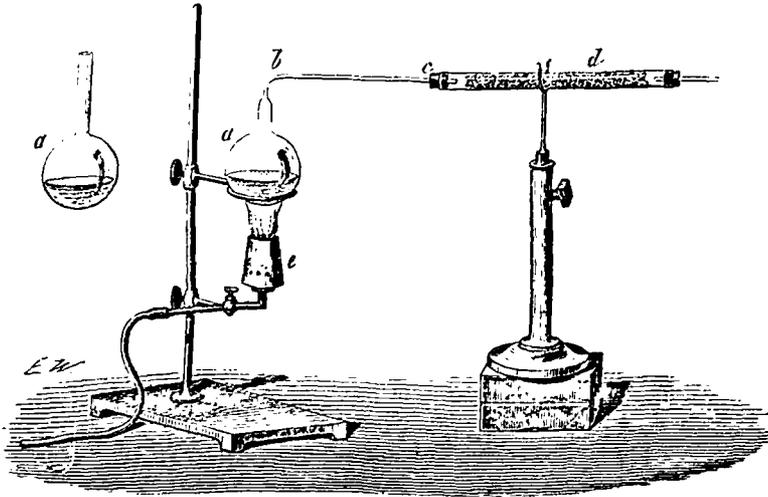


Fig. 2.

pesée. On pèse également la partie sphéroïdale *a* après en avoir préalablement cassé la pointe effilée; comme, en effet, la partie sphéroïdale *a* contient de l'air dilaté, son poids pourrait être erroné si, avant de peser, on ne cassait pas la pointe effilée pour laisser rentrer l'air. Le poids du ballon ainsi obtenu est additionné du poids de la portion du petit tube qui a été desséchée, et la somme des poids de l'oxygène et de l'eau qui se sont dégagés, est déduite de la perte de poids. L'augmentation de poids du tube à chlorure de calcium *b*, après déduction du poids de la portion du petit tube qui a été desséchée, donne la quantité d'eau. — Il n'est cependant pas possible de transformer complètement ainsi le peroxyde de manganèse en oxyde intermédiaire. Pour y arriver, on verse dans un petit creuset de platine la totalité de l'oxyde chauffé dans le ballon et on calcine à une température rouge intense, jusqu'à ce que, par des pesées répétées, on se soit assuré qu'il ne se produit plus de perte de poids et que le peroxyde s'est complètement transformé en oxyde intermédiaire. De la quantité d'oxygène qui s'est dégagée dans le ballon et dans le creuset de platine, on déduit la quantité de peroxyde.

La quantité d'eau contenue dans l'hydrate de sesquioxyde de manganèse qui a été préparé artificiellement, ainsi que dans celui que l'on

trouve dans la nature, peut être déterminée tout à fait de la même manière. (M. H. Rose.)

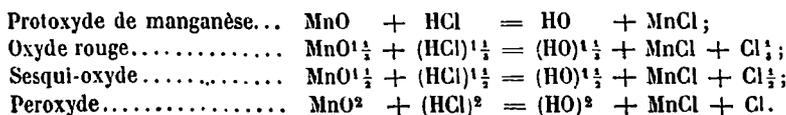
Le peroxyde de manganèse naturel dont on se sert dans les arts, n'est ordinairement pas analysé ainsi. Plusieurs méthodes sont employées pour faire l'analyse des oxydes de manganèse du commerce : nous les examinerons un peu plus loin.

Lorsque le peroxyde de manganèse est mélangé avec des carbonates terreux, ce qui arrive fréquemment, la détermination, dans la plupart des cas, est inexacte. La substance doit alors être réduite en poudre fine et mise pendant quelque temps en digestion avec de l'acide azotique étendu qui doit être exempt d'acide chlorhydrique et qui n'agit pas sur le peroxyde de manganèse. Pour les besoins des arts, on doit souvent déterminer le poids des carbonates terreux qui étaient mélangés avec le peroxyde de manganèse; cette détermination peut être faite, en traitant le peroxyde de manganèse impur par l'acide azotique étendu, et lorsque cet acide ne dissout plus rien même par une digestion prolongée, en desséchant à la température de l'ébullition de l'eau et en pesant le résidu; la différence de poids donne la quantité de carbonates terreux qui s'est dissoute.

ESSAIS DES OXYDES DE MANGANÈSE.

Dans les essais des oxydes de manganèse du commerce, on se propose de déterminer la quantité de chlore qu'un oxyde de manganèse peut donner quand il est soumis à l'action de l'acide chlorhydrique.

Pour faire comprendre le principe de cette analyse, il est utile de rappeler ici l'action que l'acide chlorhydrique exerce sur les différents oxydes de manganèse :



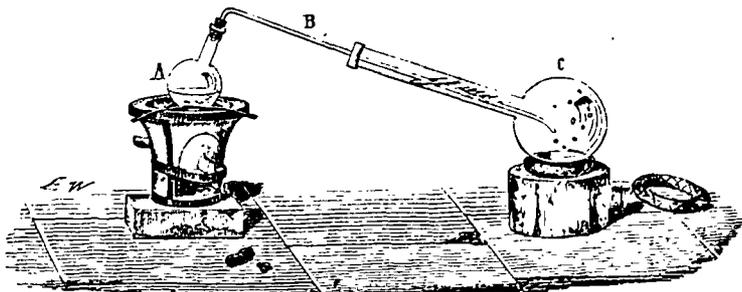
Ces formules démontrent que les oxydes de manganèse donnent, quand ils sont chauffés avec de l'acide chlorhydrique, une proportion de chlore qui est représentée exactement par la quantité d'oxygène qu'ils contiennent en plus de l'oxygène du protoxyde : ainsi le protoxyde de manganèse, traité par l'acide chlorhydrique, ne produit que du chlorure de manganèse et de l'eau; l'oxyde rouge dégage 1/3 d'équivalent de chlore; le sesquioxyde en produit 1/2 équivalent, et le peroxyde 1 équivalent. Les manganèses, n'ayant de valeur que par le chlore qu'ils produisent quand ils sont traités par l'acide chlorhydrique, on comprend que l'essai d'un manganèse puisse se faire en appréciant la quantité de chlore qu'il dégage par l'action de l'acide chlorhydrique.

C'est sur ce principe qu'est fondée l'analyse des manganèses, par la méthode qui est due à Gay-Lussac.

L'expérience directe a démontré que le peroxyde de manganèse pur,

pris sous le poids de 3<sup>gr</sup>,98, donne exactement un litre de chlore à 0° et sous la pression de 0<sup>m</sup>,76, quand il est dissous dans l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on se propose de faire l'essai d'un manganèse du commerce, on en pèse 3<sup>gr</sup>,98 qui sont introduits dans un petit ballon A (*fig. 3*), qui porte un long tube BC venant se rendre dans une dissolution étan-

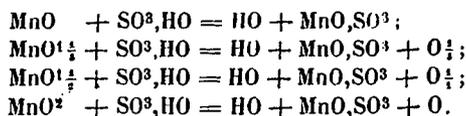


*Fig. 3.*

due de potasse placée dans un ballon à long col; on verse sur le manganèse 25 ou 30 grammes d'acide chlorhydrique concentré bien exempt d'acide sulfureux; on bouche immédiatement le ballon avec le bouchon qui porte le tube BC; on chauffe légèrement l'acide chlorhydrique pour faciliter la réaction: il se dégage du chlore qui vient se dissoudre dans la liqueur alcaline. Lorsque le manganèse est dissous, et que le chlore cesse de se produire, on arrête l'opération; la liqueur alcaline chlorée est mêlée à une quantité d'eau telle que son volume représente un litre; elle est analysée ensuite au moyen de l'acide arsénieux titré, par la méthode qui a été décrite à l'article *Chlorométrie*. Si l'analyse démontre que cette dissolution contient, par exemple, 80 centilitres de chlore, c'est que le manganèse, soumis à l'expérience, était formé de 80 pour 100 de peroxyde de manganèse pur, et de 20 pour 100 de corps étrangers. On dit alors qu'il marque 80°.

Les manganèses que l'on trouve en général dans le commerce, marquent de 65 à 70°.

Un manganèse peut encore être analysé en déterminant la quantité d'oxygène qu'il dégage lorsqu'il est chauffé avec l'acide sulfurique concentré; les formules suivantes démontrent, en effet, que les oxydes de manganèse, traités par l'acide sulfurique, dégagent tout l'oxygène qu'ils contiennent en plus de l'oxygène du protoxyde :



L'analyse se fait dans un appareil qui présente de l'analogie avec celui que Lavoisier a employé pour l'analyse de l'air et qui permet de déterminer le volume de l'oxygène dégagé: cette méthode donne en général des résultats moins précis que la première. (GAY-LUSSAC.)

Un manganèse peut aussi être analysé en le traitant par l'acide chlorhydrique en présence d'une quantité connue de protochlorure de fer : en déterminant la proportion de perchlorure de fer qui se forme, on peut calculer la quantité de chlore qui s'est produite, et par conséquent le titre du manganèse soumis à l'essai.

On introduit dans un ballon de 3 à 4 décilitres, 4<sup>gr</sup>,858 de fil de clavicin, sur lesquels on verse environ 100 grammes d'acide chlorhydrique pur et concentré. Le ballon est fermé avec un bouchon de liège portant un petit tube droit à entonnoir, effilé à son extrémité inférieure. On chauffe légèrement pour activer la dissolution du fer. Lorsque le métal a disparu, on ajoute dans le ballon 3<sup>gr</sup>,98 du manganèse à essayer, qui ont été renfermés dans un morceau de papier; on replace aussitôt le bouchon, on agite légèrement la liqueur, et on la porte à l'ébullition. Le chlore qui se dégage par l'action du manganèse, est entièrement absorbé par le protochlorure de fer.

Si le manganèse essayé était parfaitement pur, la quantité qui a été employée, suffirait pour perchlorurer le protochlorure de fer résultant de la dissolution de 4<sup>gr</sup>,858 de fer dans l'acide chlorhydrique; mais le manganèse du commerce contient toujours des corps étrangers, et par conséquent les 3<sup>gr</sup>,98 sur lesquels on a opéré, sont insuffisants pour perchlorurer tout le fer qui existe en dissolution. Il faut achever la chloruration au moyen d'une quantité connue de chlore, en ajoutant goutte à goutte dans la dissolution de fer qui est bouillante, une dissolution titrée de chlorate de potasse qui agit sur le sel de fer comme du chlore libre. La liqueur normale de chlorate de potasse est mesurée dans une burette et versée avec cet instrument dans le tube à entonnoir que porte le ballon. Un litre de cette dissolution représente un litre de chlore. Cette dissolution produit, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique bouillant, une réaction qui est exprimée par la formule suivante :



Tant qu'il reste du protochlorure de fer à transformer en perchlorure, tout le chlore que dégage le chlorate de potasse, est absorbé par le sel de fer au minimum; mais quand la chloruration est terminée, le chlore devenu libre peut réagir sur un papier coloré avec du sulfate d'indigo ou du tournesol, qui a été placé entre le bouchon et le col du ballon : on reconnaît à ce signe que l'opération est terminée.

Si, pour compléter la perchloruration du fer, il a fallu employer 15 centilitres de la dissolution normale de chlorate de potasse, c'est que les 3<sup>gr</sup>,98 de manganèse soumis à l'essai ont produit  $100 - 15 = 85$  centilitres de chlore. Ce manganèse est donc au titre de 85°. (M. LEVOL.)

Les méthodes que nous venons d'exposer permettent d'apprécier exactement la quantité de chlore que peut dégager un manganèse par l'action de l'acide chlorhydrique.

Mais l'essai d'un manganèse exige encore une autre détermination qui

n'est pas moins importante que la première pour le fabricant. En effet, les manganèses du commerce contiennent souvent du sesquioxyde de fer, des carbonates de chaux, de baryte, etc. ; ces corps étrangers satureront une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui se trouve ainsi consommée inutilement pour produire des chlorures de fer, de calcium, de baryum : dans l'essai complet d'un manganèse, il faut donc déterminer non-seulement la quantité de chlore qu'il peut dégager, mais encore la quantité d'acide chlorhydrique qui est consommée par les corps étrangers qu'il contient.

Pour apprécier d'une manière approximative la quantité d'oxydes ou de carbonates étrangers que contient un manganèse, on peut le traiter par une dissolution titrée d'acide chlorhydrique, qui est assez étendue pour dissoudre les corps étrangers sans attaquer le peroxyde de manganèse. L'opération est très-simple et se fait d'après les principes posés à l'article *Alcalimétrie*.

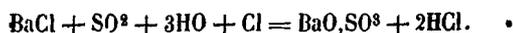
Cette détermination peut encore être faite par une autre méthode.

On traite 3<sup>rs</sup>,98 du manganèse à essayer par un grand excès d'acide chlorhydrique, soit 25 centimètres cubes, et on détermine le titre du manganèse par le procédé ordinaire. Il reste, en dissolution, du chlorure de manganèse et un excès d'acide chlorhydrique.

La quantité d'acide chlorhydrique libre que contient la liqueur, est déterminée en y versant peu à peu une dissolution titrée de carbonate de soude : il se forme du carbonate de manganèse qui se redissout tant que la liqueur contient de l'acide en excès ; la saturation est opérée lorsque le précipité de carbonate de manganèse ne se redissout plus. Le volume de la dissolution titrée de carbonate de soude qu'il a fallu employer pour saturer l'acide, fait connaître la quantité d'acide chlorhydrique libre que contenait la liqueur ; cette quantité doit donc être retranchée des 25 centilitres d'acide employés. La différence représente l'acide chlorhydrique qui a servi à attaquer le peroxyde de manganèse et à dissoudre les corps étrangers. Le titre du manganèse ayant été déterminé par une expérience préalable, la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour décomposer le peroxyde que contient le manganèse essayé, peut être obtenue par le calcul ; le reste représente donc l'acide chlorhydrique consommé par les corps étrangers. La faible quantité d'acide chlorhydrique qui se dégage avec le chlore pendant la réaction de l'acide chlorhydrique sur le peroxyde de manganèse, est négligée dans cette analyse. (GAY-LUSSAC.)

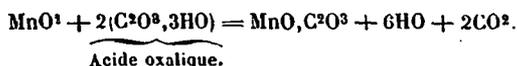
Pour terminer ce qui est relatif aux essais de manganèse, il nous reste à parler de trois réactions qui sont intéressantes, surtout au point de vue théorique :

1° Lorsqu'on fait passer le chlore qui provient de la dissolution d'un manganèse dans l'acide chlorhydrique, dans une dissolution de chlorure de baryum contenant de l'acide sulfureux et de l'acide chlorhydrique, il se forme du sulfate de baryte et de l'acide chlorhydrique :



Si l'on chasse l'excès d'acide sulfureux en chauffant la dissolution dans une atmosphère d'acide carbonique (afin d'éviter l'action de l'air qui formerait de l'acide sulfurique avec l'acide sulfureux), et si l'on pèse le sulfate de baryte produit, le poids de ce sel permet de calculer la quantité de chlore qui s'est dégagée : on voit, en effet, d'après l'équation précédente, que 1 équivalent de sulfate de baryte correspond à 1 équivalent de chlore. Cette réaction peut être appliquée à l'analyse des manganèses. (EBELMEN.)

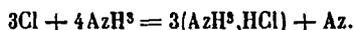
2° Le peroxyde de manganèse, traité par l'acide oxalique, produit de l'acide carbonique, de l'eau et de l'oxalate de manganèse :



En recevant dans l'eau de baryte l'acide carbonique qui se dégage, le poids du carbonate de baryte permet d'apprécier le titre du manganèse sur lequel on opère : en effet, 2 équivalents de carbonate de baryte correspondent à 1 équivalent de peroxyde de manganèse pur.

Il faut avoir soin, dans les essais de ce genre, de décomposer préalablement, au moyen d'un acide étendu, les carbonates que le manganèse essayé peut contenir.

3° Si l'on fait arriver dans l'ammoniaque le chlore qui se dégage pendant la dissolution du peroxyde de manganèse dans l'acide chlorhydrique, il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'azote.



Deux volumes d'azote (Az) correspondent à 6 volumes de chlore (Cl<sup>3</sup>) ; en mesurant l'azote produit dans cette réaction, on peut donc déterminer la quantité de chlore que dégage un manganèse, lorsqu'on le dissout dans l'acide chlorhydrique.

Une seconde méthode, qui est aussi très-convenable pour analyser rapidement le peroxyde de manganèse du commerce, est celle qui s'appuie sur ce que le chlore qui s'en dégage par l'action de l'acide chlorhydrique, forme du protochlorure de cuivre, lorsqu'il est mis en contact avec un excès de cuivre.

Trois à quatre grammes de peroxyde de manganèse en poudre fine sont desséchés à 100°, et introduits dans un ballon dont l'ouverture peut être fermée avec un bouchon dans lequel passe un tube de verre étroit. Après avoir versé un peu d'eau sur le peroxyde de manganèse, on ajoute environ 30 grammes de tournures de cuivre bien décapées qui ne soient pas trop minces et qui aient été préalablement pesées avec exactitude ; on traite par une quantité d'acide chlorhydrique aussi grande qu'il est nécessaire pour dissoudre le peroxyde de manganèse ; on ferme immédiatement le ballon avec le bouchon et on bouche l'ouverture du tube avec un petit tampon de cire. Le tout est mis d'abord en digestion pendant quelque temps à la température ordinaire, puis à chaud, jusqu'à ce que le peroxyde de manganèse se dissolve, et maintenu pendant

quelque temps en ébullition, après avoir préalablement enlevé du tube les gouttelettes d'eau qui adhèrent à ses parois. Aussitôt que l'on cesse de faire bouillir, on referme immédiatement le tube avec un tampon de cire. Pendant que le manganèse se dissout, il ne doit se dégager aucune trace de chlore, ce qui arriverait si l'on employait un acide chlorhydrique très-concentré et si l'on chauffait tout à coup fortement. Après le refroidissement, les tournures de cuivre sont enlevées au moyen de l'eau, desséchées, puis pesées. De la perte de poids du cuivre, on déduit la quantité de peroxyde de manganèse contenue dans le peroxyde de manganèse du commerce.

(M. FIKENTSCHER.)

Le protochlorure de cuivre formé se dissout en partie dans l'acide chlorhydrique et se dépose en partie au fond du ballon sous forme de poudre blanche. Si une certaine quantité de protochlorure de cuivre adhère fortement aux tournures de cuivre, ces dernières doivent être traitées par l'acide chlorhydrique un peu étendu et lavées ensuite immédiatement avec de l'eau. Pour empêcher entièrement que le protochlorure de cuivre ne se dépose, on peut mettre dans le ballon du chlorure de sodium avec lequel le protochlorure de cuivre forme un sel double soluble.

Si le peroxyde de manganèse contient une quantité considérable de sesquioxyde de fer, la quantité de peroxyde de manganèse est trop grande parce que le sesquichlorure de fer produit se transformerait en protochlorure de fer aux dépens du cuivre. On doit alors essayer une seconde fois le peroxyde de manganèse, en faisant bouillir, dans un ballon ouvert, avec de l'acide chlorhydrique une quantité de peroxyde de manganèse aussi forte que précédemment jusqu'à ce que tout le chlore se soit dégagé, en ajoutant une quantité de tournures de cuivre pesée d'avance, en fermant ensuite le ballon avec un bouchon et en opérant comme il a été indiqué précédemment. Ce second essai donne une légère perte de poids du cuivre qui est retranchée de celle obtenue dans le premier essai; la différence est alors la quantité de cuivre qui a été réellement transformée en protochlorure de cuivre par l'action de la combinaison oxygénée du manganèse. De la quantité de protochlorure de cuivre ainsi déterminée, on déduit la quantité de peroxyde de manganèse.

Dans tous les degrés supérieurs d'oxydation du manganèse, la totalité du manganèse peut être déterminée facilement et rapidement en pesant une certaine quantité de ce manganèse, en la réduisant en poudre, en la mélangeant avec du soufre en poudre et en l'exposant à une température rouge dans un petit creuset de porcelaine dans lequel passe un courant d'hydrogène. L'opération doit être répétée jusqu'à ce que le poids du creuset ne change plus. De la quantité de sulfure de manganèse ainsi obtenue, on déduit la quantité de manganèse.

#### SÉPARATION DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE ET DE LA ZIRCONÉ.

La séparation du protoxyde de manganèse et de la zircone peut être opérée en ajoutant à la dissolution de ces deux substances de l'acide tar-

trique et de l'ammoniaque en excès; il ne se produit pas de précipité; mais si l'on ajoute du sulfure d'ammonium, le manganèse est précipité à l'état de sulfure de manganèse. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de manganèse, la zircone ne peut être déterminée qu'en évaporant à siccité et en calcinant la masse desséchée au contact de l'air jusqu'à ce que le charbon de l'acide tartrique soit complètement incinéré.

La séparation de la zircone et du protoxyde de manganèse peut encore être opérée en dissolvant les deux bases dans l'acide chlorhydrique, l'acide azotique ou l'acide sulfurique, et en faisant bouillir la dissolution ainsi obtenue. Pendant l'ébullition, on sature la dissolution par l'ammoniaque et on fait bouillir jusqu'à ce qu'aucun dégagement d'ammoniaque libre ne puisse plus être reconnu à l'odeur. Si la dissolution des deux bases ne contient pas d'ammoniaque libre, on y ajoute du chlorure d'ammonium avant de faire bouillir et on y verse de l'ammoniaque pendant l'ébullition. De cette manière, on évite la transformation par oxydation du protoxyde de manganèse en sesquioxyde de manganèse dans la liqueur ammoniacale. La zircone est alors précipitée, tandis que le protoxyde de manganèse reste dissous. (M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE ET DES OXYDES DU CÉRIUM, DU LANTHANE ET DU DIDYME.

La séparation du protoxyde de manganèse et des oxydes du cérium, du lanthane et du didyme, peut être opérée en précipitant ces derniers au moyen du sulfate de potasse dans une dissolution qui peut être même légèrement acide et en lavant le précipité avec une dissolution de sulfate de potasse; le protoxyde de manganèse reste alors en dissolution. Cette séparation peut encore être effectuée en précipitant au moyen de l'acide oxalique les oxydes du cérium, du lanthane et du didyme dans une dissolution très-étendue; le protoxyde de manganèse reste alors dissous et peut être précipité au moyen du carbonate de soude dans la dissolution. Si la dissolution est concentrée et aussi neutre que possible, il peut se séparer, surtout par un contact prolongé, un peu d'oxalate de protoxyde de manganèse. (M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE ET DE L'YTTRIA.

Ces deux bases peuvent être séparées en traitant leur dissolution étendue par l'acide oxalique qui ne précipite que l'yttria.

On peut aussi, dans la dissolution étendue, faire passer du gaz chlore et ajouter ensuite du carbonate de baryte. Par un contact suffisamment prolongé, le manganèse est précipité à l'état de sesquioxyde, tandis que l'yttria reste dissoute. Si l'on a laissé le tout en contact pendant trop longtemps et s'il s'est formé ainsi un peu d'hypermanganate de potasse qui colore la liqueur en rouge pourpre, on doit ajouter quelques gouttes d'alcool et laisser le tout en contact jusqu'à ce que l'hypermanganate soit

réduit à l'état de sesquioxyde et jusqu'à ce que ce sesquioxyde ait été précipité par le carbonate de baryte. On filtre, on lave avec de l'eau à la température ordinaire, on traite d'abord la liqueur filtrée par l'acide sulfurique pour en séparer la baryte, et on précipite l'yttria par l'ammoniaque. Le résidu lavé est dissous dans l'acide chlorhydrique avec l'aide de la chaleur. La dissolution est traitée par l'acide sulfurique étendu pour séparer la baryte, et le protoxyde de manganèse est précipité par le carbonate de soude.

L'yttria peut aussi être séparée du protoxyde de manganèse d'une manière plus facile et plus sûre, en faisant passer du gaz chlore dans la dissolution étendue et en y précipitant le sesquioxyde de manganèse et l'yttria au moyen d'un excès d'ammoniaque. Si l'on fait ensuite bouillir, en ayant soin de renouveler l'eau évaporée, jusqu'à ce que l'odeur d'ammoniaque libre ne puisse plus être observée, l'yttria se dissout, et le sesquioxyde de manganèse qui peut facilement être lavé avec de l'eau chaude, reste comme résidu insoluble; il est desséché, calciné et transformé ainsi en oxyde intermédiaire.

#### SÉPARATION DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE ET DE LA THORINE.

La thorine est séparée du protoxyde de manganèse au moyen de l'acide oxalique, de la même manière que le protoxyde de cérium et l'yttria.

#### SÉPARATION DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE ET DE LA GLUCINE.

Le protoxyde de manganèse est ordinairement séparé de la glucine au moyen de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium. Cependant, même lorsqu'il y a beaucoup de chlorure d'ammonium dans la liqueur, l'ammoniaque précipite avec la glucine un peu de protoxyde de manganèse; en effet, la glucine précipitée se colore bientôt légèrement en brun au contact de l'air, ce qui vient de ce que la petite quantité du protoxyde de manganèse précipité est transformée en oxyde par l'action de l'oxygène de l'air. On doit redissoudre au moyen d'une dissolution de potasse pure la glucine précipitée, en ayant soin d'opérer à la température ordinaire; le sesquioxyde de manganèse reste alors comme résidu insoluble.

Si l'on ajoute de l'acide tartrique et ensuite de l'ammoniaque à la dissolution qui contient à la fois de la glucine et du protoxyde de manganèse, il ne se produit pas de précipité; mais si l'on traite par le sulfure d'ammonium, on peut précipiter le protoxyde de manganèse à l'état de sulfure de manganèse. Dans la liqueur filtrée, la glucine peut être séparée en évaporant cette liqueur jusqu'à siccité et en calcinant le résidu de la dessiccation.

#### SÉPARATION DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE ET DE L'ALUMINE.

La séparation de l'alumine et du protoxyde de manganèse s'opère au

moyen de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium; mais on éprouve ici les mêmes difficultés que pour la séparation de la glucine et du protoxyde de manganèse; il se précipite, en même temps que l'alumine, un peu de protoxyde de manganèse, même lorsque la dissolution contient des quantités considérables de chlorure d'ammonium; ce protoxyde de manganèse se transforme rapidement en sesquioxyde de manganèse par le contact de l'air, et colore l'alumine en brun.

L'alumine et le protoxyde de manganèse peuvent très-bien être séparés en ajoutant une dissolution de chlorure d'ammonium à la dissolution qui les contient, en faisant bouillir le tout et en ajoutant ensuite de l'ammoniaque. Si la dissolution qui contenait les deux bases était acide, et si surtout elle contenait une grande quantité d'acide chlorhydrique libre, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium. Lorsqu'on a fait bouillir la dissolution chlorhydrique, on peut être sûr que la dissolution contient tout le manganèse à l'état de protoxyde, ce qui est surtout important ici. Pendant l'ébullition, la liqueur est sursaturée par l'ammoniaque et elle est maintenue en ébullition jusqu'à ce que l'on ne puisse plus observer aucune odeur d'ammoniaque. L'alumine est alors entièrement précipitée et le manganèse reste dans la dissolution à l'état de protoxyde. On n'a pas besoin ici de préserver complètement le tout du contact de l'air; en effet, comme la dissolution ne contient pas d'ammoniaque libre, le protoxyde de manganèse ne peut pas être transformé en sesquioxyde par le contact de l'air. L'alumine précipitée présente cependant une pointe très-faible de rougeâtre, qui vient de ce qu'elle contient une très-petite quantité de manganèse. La quantité de manganèse que l'alumine contient ainsi est du reste très-faible, et ne peut être séparée que très-difficilement. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'alumine, le protoxyde de manganèse est précipité au moyen du carbonate de soude.

Le protoxyde de manganèse peut aussi être séparé de l'alumine au moyen du carbonate de baryte.

La séparation de l'alumine et du protoxyde de manganèse peut encore être effectuée, en ajoutant de l'acide tartrique à la dissolution, en sursaturant par l'ammoniaque, qui ne produit pas de précipité, et en ajoutant du sulfure d'ammonium qui précipite le manganèse à l'état de sulfure de manganèse.

On peut séparer le protoxyde de manganèse de l'alumine au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse dont on ajoute un excès à la dissolution des deux bases; on fait ensuite bouillir le tout. Même lorsque, dans la dissolution, le protoxyde de manganèse a été oxydé au moyen du chlore, on peut, en sursaturant par l'hydrate de potasse et en faisant chauffer, séparer l'alumine du sesquioxyde de manganèse qui s'est produit.

## SÉPARATION DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE ET DE LA MAGNÉSIE.

La séparation du protoxyde de manganèse et de la magnésie s'opère ordinairement en ajoutant à la dissolution des deux bases une quantité de chlorure d'ammonium assez grande pour que, en additionnant le tout d'ammoniaque, il ne se produise plus de précipité. Si la dissolution est acide, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium, pourvu que, en saturant par l'ammoniaque, il se produise une quantité suffisante d'un sel ammoniacal. On ajoute une quantité de sulfure d'ammonium assez grande pour que tout le protoxyde de manganèse soit précipité à l'état de sulfure de manganèse, et pour que le sulfure de manganèse précipité ne contienne pas de magnésie. On laisse reposer le tout pendant quelque temps à l'abri du contact de l'air et, lorsque le précipité s'est complètement déposé, on filtre. Le sulfure de manganèse est ensuite traité comme il a été décrit avec détail précédemment.

La liqueur, filtrée et séparée ainsi du sulfure de manganèse, contient la totalité de la magnésie. Elle est acidulée avec de l'acide chlorhydrique qui détruit l'excès de sulfure d'ammonium et mise en digestion pendant quelque temps à une faible chaleur. On filtre la liqueur pour en séparer le soufre qui s'est déposé, et on y détermine la magnésie en sursaturant la liqueur par l'ammoniaque et en ajoutant une dissolution de phosphate de soude. On peut aussi précipiter directement la magnésie au moyen du phosphate de soude dans la liqueur qui a été séparée du sulfure de manganèse par filtration, bien que, par le contact de l'air, il se soit décomposé du sulfure d'ammonium qui rend la liqueur trouble.

Souvent aussi la magnésie et le protoxyde de manganèse sont précipités en même temps par le carbonate de potasse; ils sont ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique et précipités de la manière qui vient d'être indiquée.

La séparation de la magnésie et du protoxyde de manganèse, surtout lorsqu'il n'y a que de petites quantités de magnésie, doit être effectuée en étendant d'une quantité convenable d'eau, la liqueur, préalablement acidulée avec de l'acide chlorhydrique, dans laquelle les deux bases sont en dissolution, et en y faisant passer un courant de gaz chlore. La liqueur, qui sent fortement le gaz chlore, est sursaturée par l'ammoniaque, puis maintenue en ébullition jusqu'à ce qu'on ne puisse plus sentir une forte odeur d'ammoniaque. Si le précipité produit par l'ammoniaque n'est pas d'un brun foncé bien net, et si, lorsqu'on chauffe ensuite, la liqueur ne devient pas très-foncée, presque noire, cela indique que la liqueur ne contenait pas suffisamment de chlore, ou qu'elle n'avait pas été assez étendue avant d'y faire passer le chlore; la totalité du manganèse ne peut pas alors être précipitée par l'ammoniaque à l'état de sesquioxyde. On ne doit pas sursaturer la liqueur par l'ammoniaque et faire passer ensuite le gaz chlore dans la liqueur, parce qu'il pourrait se former du chlorure

d'azote; par le même motif, la dissolution ne doit pas contenir de chlorure d'ammonium, ni d'autres sels ammoniacaux. — Si la quantité de magnésie contenue dans la dissolution est très-considérable, et si la liqueur est excessivement peu acide, ou si elle n'est même pas acide, on traite cette dernière par l'ammoniaque, on ajoute du chlorure d'ammonium et on fait bouillir. Le sesquioxyde de manganèse se sépare ainsi tout à fait exempt de magnésie et peut être facilement lavé au moyen de l'eau chaude. Il est desséché, puis transformé en oxyde intermédiaire par une forte calcination. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sesquioxyde de manganèse, la magnésie est précipitée à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Lorsqu'on a traité par le gaz chlore la dissolution des deux bases préalablement étendue, le sesquioxyde de manganèse peut être précipité également par le carbonate de baryte. On ne doit filtrer que lorsque le précipité, agité fréquemment, reste fortement brun. Si l'on a maintenu le tout pendant trop longtemps en contact, ce qui a pu produire un peu d'hypermanganate de baryte, et si, par suite, la liqueur a pris une couleur rouge-pourpre plus ou moins prononcée, on doit ajouter quelques gouttes d'alcool; de cette manière, la coloration disparaît peu à peu. Lorsque la liqueur est devenue incolore, on la filtre. La liqueur filtrée contient de la magnésie qui peut être précipitée à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, après la séparation de la baryte au moyen de l'acide sulfurique. Le résidu brun est traité par l'acide chlorhydrique dans lequel le sesquioxyde de manganèse se dissout avec l'aide de la chaleur en donnant naissance à un dégagement de chlore. Après avoir précipité la baryte au moyen de l'acide sulfurique, on précipite le protoxyde de manganèse par le carbonate de soude.

Le protoxyde de manganèse peut être séparé de la magnésie (ainsi que de plusieurs autres bases fortes) au moyen de l'oxyde puce de plomb. Si l'on ajoute de l'oxyde puce de plomb à une dissolution neutre de protoxyde de manganèse, le manganèse est complètement précipité, même à la température ordinaire, mais plus rapidement cependant avec l'aide de la chaleur, à l'état de combinaison insoluble de peroxyde de manganèse et d'oxyde de plomb. L'oxyde puce de plomb, en réagissant sur les dissolutions neutres du protoxyde de manganèse dans l'acide chlorhydrique, dans l'acide azotique, dans l'acide sulfurique et dans l'acide acétique, en précipite complètement le protoxyde de manganèse; la présence d'un excès d'acide chlorhydrique n'empêche pas la précipitation complète du protoxyde de manganèse par le protoxyde de plomb; mais lorsqu'on chauffe, il se dégage alors du chlore et il se dissout une quantité trop grande d'oxyde de plomb, en sorte que la quantité d'oxyde de plomb employée doit être augmentée. La présence d'un excès d'acide azotique ou d'acide sulfurique empêche la séparation totale du manganèse; il se forme alors, par l'action de la chaleur, des dissolutions rouge pourpre d'azotate ou de sulfate de sesquioxyde de manganèse. Pour 1 gramme de

combinaison neutre à analyser, on emploie environ 5 grammes d'oxyde pure de plomb, et on fait chauffer le tout pendant quelque temps (environ une demi-heure); on peut chauffer jusqu'à l'ébullition, en ayant soin de renouveler l'eau évaporée. On ajoute quelques gouttes d'acide azotique lorsque, par l'ébullition, le sel de magnésie a perdu un peu d'acide. On filtre et on lave avec de l'eau chaude le résidu insoluble. Outre le sel de magnésie, la liqueur filtrée contient de l'oxyde de plomb; en effet, l'acide du sel de manganèse devenu libre, en réagissant sur le peroxyde de plomb en excès, le dissout en déterminant un dégagement d'oxygène ou de chlore; mais, outre l'oxyde de plomb et la magnésie, la liqueur ne contient pas de manganèse. Dans cette liqueur, l'oxyde de plomb est séparé au moyen de l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de plomb et la magnésie est précipitée à l'état de phosphate ammoniacomagnésien. Le résidu, qui a été préalablement lavé, doit être additionné d'une petite quantité de sucre, puis dissous dans l'acide azotique : si l'on fait digérer pendant quelque temps et si l'on fait ensuite bouillir, il se dégage du gaz carbonique; et le résidu se dissout. Si l'on étend alors avec de l'eau chaude, il reste comme résidu insoluble un peu de sulfate de plomb lorsque les bases étaient à l'état de sulfate. Dans la dissolution azotique, la plus grande partie de l'oxyde de plomb doit être précipitée par l'acide sulfurique étendu, puis le reste de l'oxyde de plomb par l'hydrogène sulfuré : le protoxyde de manganèse est ensuite séparé au moyen du carbonate de soude.

Le protoxyde de manganèse peut encore être séparé de la magnésie et des autres bases fortes (des oxydes alcalino-terreux et des oxydes alcalins) dans une dissolution azotique, en évaporant cette dissolution dans une capsule de platine et en chauffant à une température de 200 à 240° le résidu de la dessiccation jusqu'à ce qu'une baguette de verre, imprégnée d'ammoniaque, ne puisse plus indiquer aucun dégagement d'acide azotique. On peut même, sans inconvénient, chauffer jusqu'à ce qu'il se produise quelques vapeurs d'acide azoteux. Le protoxyde de manganèse est ainsi transformé en peroxyde noir de manganèse, tandis que les bases fortes conservent leur acide azotique et que la magnésie n'en prend qu'une partie. Si, après le refroidissement, la masse est traitée par l'acide azotique étendu, ou mieux, si elle est humectée avec une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque, et si l'on chauffe jusqu'à ce que l'on ne puisse plus sentir de trace d'ammoniaque libre, il reste, par une addition d'eau, du peroxyde de manganèse comme résidu insoluble, tandis que les bases fortes et la magnésie se dissolvent à l'état d'azotates.

(M. H. DEVILLE.)

Si une dissolution contient une grande quantité de magnésie et en même temps des traces seulement de manganèse, et si l'on veut y séparer la magnésie des oxydes alcalins au moyen du carbonate neutre d'ammoniaque, la totalité du protoxyde de manganèse se trouve dans le précipité. Mais si la quantité du protoxyde de manganèse est plus considérable

## SÉPARATION DU MANGANÈSE.

que celle de la magnésie, il reste une grande quantité de protoxyde de manganèse dans la dissolution qui est d'abord incolore, mais qui, par l'action de l'air, laisse déposer du sesquioxyde brun de manganèse.

### SÉPARATION DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE, DE L'ALUMINE ET DE LA MAGNÉSIE.

La séparation du protoxyde de manganèse, de l'alumine et de la magnésie est opérée en saturant d'abord la dissolution par l'ammoniaque, et en la traitant par le sulfure d'ammonium qui précipite en même temps l'alumine et le protoxyde de manganèse : dans la liqueur filtrée, la magnésie est précipitée par le phosphate de soude. Le précipité d'alumine et de sulfure de manganèse est dissous dans l'acide chlorhydrique, et, dans la dissolution chlorhydrique, l'alumine est séparée du protoxyde de manganèse.

La dissolution peut aussi être traitée par le carbonate de baryte qui en sépare l'alumine : la séparation du protoxyde de manganèse et de la magnésie est opérée en transformant le premier en sesquioxyde au moyen du gaz chlore, et en faisant bouillir avec de l'ammoniaque qui précipite le sesquioxyde de manganèse ainsi formé. Il ne convient pas de séparer l'alumine des deux autres bases au moyen du chlorure d'ammonium, lorsqu'on veut séparer ensuite la magnésie du protoxyde de manganèse au moyen du gaz chlore et de l'ammoniaque. S'il y avait du chlorure d'ammonium dans la dissolution, il pourrait, lorsqu'on y ferait passer du gaz chlore, se produire du chlorure d'azote.

La séparation des trois bases est opérée quelquefois en ajoutant de l'acide tartrique à la dissolution, en sursaturant par l'ammoniaque et en séparant alors le protoxyde de manganèse par le sulfure d'ammonium : la magnésie est ensuite précipitée au moyen du phosphate de soude.

### SÉPARATION DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE ET DE LA CHAUX.

Lorsqu'une dissolution ne contient qu'une petite quantité de protoxyde de manganèse, et lorsqu'elle contient en même temps une grande quantité de chaux, la séparation du protoxyde de manganèse et de la chaux y est opérée, en étendant la dissolution d'une quantité d'eau suffisante, et en y ajoutant une quantité de chlorure d'ammonium assez grande pour qu'il ne se produise plus de précipité lorsqu'on sursature par l'ammoniaque. Si la dissolution est acide, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium. On précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et on chauffe le tout afin de pouvoir filtrer rapidement l'oxalate de chaux. Si, en effet, la filtration n'est opérée qu'au bout de quelque temps, le protoxyde de manganèse, qui se trouve dans une liqueur ammoniacale, s'oxyde, et l'oxalate de chaux qui se sépare, est alors mélangé avec un peu de sesquioxyde de manganèse. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'oxalate de chaux, le protoxyde de manganèse est précipité par le carbonate de soude.

La séparation des deux bases, soit que la dissolution contienne une petite ou une grande quantité de protoxyde de manganèse, est effectuée bien mieux de la manière suivante : après avoir suffisamment étendu la liqueur, on y fait passer du gaz chlore et on précipite le sesquioxyde de manganèse au moyen de l'ammoniaque : dans la liqueur filtrée, la chaux est séparée au moyen de l'acide oxalique. On peut, en évitant avec soin le contact de l'air, opérer la précipitation du sesquioxyde de manganèse à la température ordinaire. Il vaut cependant beaucoup mieux, après avoir précipité par l'ammoniaque, chauffer le tout jusqu'à l'ébullition, en continuant de faire bouillir jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer aucune odeur d'ammoniaque.

La chaux peut aussi être séparée du protoxyde de manganèse au moyen de l'oxyde puce de plomb, en suivant la méthode qui a été indiquée pour opérer la séparation de la magnésie et du protoxyde de manganèse.

#### SÉPARATION DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE, DE L'ALUMINE, DE LA MAGNÉSIE ET DE LA CHAUX.

L'alumine, la magnésie, la chaux et le protoxyde de manganèse, existant simultanément dans une dissolution, doivent être séparées de la manière suivante : on ajoute à la liqueur du chlorure d'ammonium, à moins que la liqueur ne contienne de l'acide libre : on précipite par l'ammoniaque l'alumine qui entraîne toujours de petites quantités de magnésie et de protoxyde de manganèse. Pendant la filtration, l'alumine est préservée autant que possible du contact de l'air, afin qu'il ne se produise pas de carbonate de chaux qui se mélangerait avec l'alumine. Dans la liqueur filtrée, la chaux est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque. Pour séparer de l'alumine la petite quantité de protoxyde de manganèse et de magnésie qui s'est précipitée en même temps, on traite par la potasse : on dissout dans l'acide chlorhydrique la petite quantité de protoxyde de manganèse et de magnésie, et on ajoute la liqueur à celle qui a été obtenue en filtrant l'oxalate de chaux. Le protoxyde de manganèse est séparé de la magnésie au moyen du sulfure d'ammonium.

Il vaut cependant mieux oxyder la dissolution par le gaz chlore, sursaturer par l'ammoniaque et séparer par l'ébullition l'alumine et le sesquioxyde de manganèse de la magnésie et de la chaux. Les deux dernières sont séparées par les méthodes ordinaires : on dissout dans l'acide chlorhydrique avec l'aide de la chaleur l'alumine et le sesquioxyde de manganèse, et on sépare au moyen du chlorure d'ammonium le protoxyde de manganèse de l'alumine. L'alumine peut encore être séparée des bases fortes au moyen du chlorure d'ammonium ; mais, dans ce cas, on ne doit pas séparer le protoxyde de manganèse de la magnésie et de la chaux au moyen du gaz chlore et de l'ammoniaque. On peut aussi, après avoir oxydé le protoxyde de manganèse par le gaz chlore, séparer le sesqui-

oxyde de manganèse et l'alumine par le carbonate de baryte, oxyder ensuite le protoxyde de manganèse au moyen du gaz chlore et le séparer de la magnésie et de la chaux.

SÉPARATION DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE ET DE LA STRONTIANE.

La séparation du protoxyde de manganèse et de la strontiane est opérée de la même manière que la séparation du protoxyde de manganèse et de la chaux au moyen du gaz chlore et de l'ammoniaque, ou bien au moyen de l'oxyde pur de plomb.

SÉPARATION DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE ET DE LA BARYTE.

La baryte peut être séparée du protoxyde de manganèse de la même manière que la chaux : il vaut cependant mieux séparer et doser la baryte au moyen de l'acide sulfurique étendu et précipiter ensuite le protoxyde de manganèse au moyen du carbonate de soude.

SÉPARATION DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE ET DES OXYDES ALCALINS.

Le protoxyde de manganèse doit être séparé des oxydes alcalins en traitant par le gaz chlore la dissolution préalablement étendue d'eau et en y précipitant le sesquioxyde de manganèse par l'ammoniaque, de préférence avec l'aide de la chaleur. On évapore la liqueur filtrée, on sépare les sels ammoniacaux par la calcination, et on opère comme cela a été indiqué précédemment. La méthode ordinaire consiste à traiter la dissolution par le sulfure d'ammonium et à y précipiter ainsi le protoxyde de manganèse à l'état de sulfures : dans la liqueur filtrée, on décompose l'excès de sulfure d'ammonium par un acide et on obtient ensuite les oxydes alcalins par évaporation.

CHLORURE DE MANGANÈSE. MnCl.

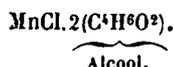
Mn.....	344,68	.....	43,74
Cl.....	443,20	.....	56,26
	<hr/>		<hr/>
	787,88		100,00

Le chlorure de manganèse cristallise en tables quadrilatères, de couleur rosée, très-solubles dans l'eau et déliquescentes dans un air humide. Ces cristaux contiennent 6 équivalents d'eau ou 46,2 pour 100.

La solubilité du chlorure de manganèse dans l'eau augmente avec la température jusqu'à 62° : 100 parties d'eau dissolvent 38 parties de chlorure de manganèse anhydre à la température de 10°, et 55 parties à 62° ; mais, à partir de ce point, la solubilité de ce corps semble diminuer.

L'alcool dissout le chlorure de manganèse et acquiert ainsi la propriété

de brûler avec une flamme rouge. L'alcool peut se combiner avec le chlorure de manganèse ; il se forme ainsi des cristaux incolores qui ont pour formule :



Le chlorure de manganèse forme avec le chlorhydrate d'ammoniaque un sel double cristallisable, dans lequel l'ammoniaque caustique ne produit pas de précipité. Le chlore décompose la dissolution du chlorure de manganèse, en présence des chlorures alcalins, en produisant un précipité de peroxyde de manganèse. (MM. SOBRERO ET SELMI.)

Le chlorure de manganèse est produit en quantité très-considérable dans les usines où l'on prépare les chlorures décolorants ou le chlorate de potasse. Lorsqu'il a été obtenu en traitant le bioxyde de manganèse naturel par l'acide chlorhydrique, il n'est jamais pur : il contient toujours une certaine quantité d'acide chlorhydrique libre, et des chlorures de calcium, de baryum, de fer, et quelquefois des chlorures de cobalt, de nickel, de cuivre et de plomb.

Plusieurs cristallisations successives le débarrassent de la plus grande partie de ces corps étrangers ; mais il retient encore du fer qui ne peut être séparé qu'en le faisant bouillir avec du carbonate de chaux ou de baryte, ou mieux avec du carbonate de manganèse, qui précipitent l'hydrate de sesquioxyde de fer. Si le chlorure de manganèse contient du plomb et du cuivre, ces métaux sont séparés par l'acide sulfhydrique : s'il renferme du cobalt ou du nickel, ces derniers sont précipités au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque qui est ajouté peu à peu dans la liqueur, en s'arrêtant au moment où le sel de manganèse lui-même forme un précipité d'une couleur rosée bien pure. La dissolution est alors précipitée par le carbonate de soude, et le carbonate de manganèse ainsi obtenu sert à préparer tous les autres sels de manganèse.

Le chlorure de manganèse peut être obtenu immédiatement exempt de fer, en réduisant le bioxyde de manganèse naturel en poudre fine ; il est lavé avec de l'acide chlorhydrique faible afin de dissoudre les carbonates terreux qu'il contient souvent, et calciné au rouge obscur avec la moitié de son poids de chlorhydrate d'ammoniaque. Il se dégage de l'eau, de l'azote, de l'ammoniaque, et il se forme du chlorure de manganèse qui reste mêlé avec une certaine quantité de bioxyde non altéré ; le résidu de la calcination, traité par l'eau bouillante, laisse cristalliser un sel très-pur, qui ne contient pas de traces de fer.

Dans cette opération, l'oxyde de manganèse, se trouvant toujours en excès, s'empare du chlore contenu dans le chlorhydrate d'ammoniaque, et il ne se forme pas de chlorure de fer.

USAGES. — Le chlorure de manganèse est employé dans la teinture

pour obtenir les couleurs brunes dites *solitaires*. M. Mallet en a proposé l'emploi pour l'épuration du gaz de l'éclairage. Ce sel se décompose, en effet, avec la plus grande facilité, les sels ammoniacaux (carbonate et sulfhydrate) qui existent dans les produits de la distillation de la houille.

On a essayé de produire un oxyde de manganèse pouvant servir à préparer le chlore, en décomposant le chlorure de manganèse par la chaux : le protoxyde de manganèse, qui se précipite d'abord, étant exposé à l'air, se transforme en sesquioxyle qui produit du chlore quand on le dissout dans l'acide chlorhydrique. Mais ces essais n'ont pas réussi, jusqu'à présent : le protoxyde de manganèse ne s'oxyde qu'avec lenteur par l'exposition à l'air ; et d'ailleurs le sesquioxyle  $Mn_2O_3$ , au lieu d'éliminer, comme le bioxyde, la moitié du chlore contenu dans l'acide chlorhydrique, n'en dégage que le tiers.

#### SESQUICHLORURE DE MANGANÈSE.

Le sesquioxyle de manganèse se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique et forme une liqueur d'un brun très-foncé, qui contient du sesquichlorure de manganèse.

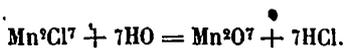
Le sesquichlorure de manganèse est très-peu stable ; la plus faible élévation de température le décompose ; il dégage du chlore et se transforme en protochlorure de manganèse.

#### PERCHLORURE DE MANGANÈSE. $Mn^2Cl^7$ .

Le perchlorure de manganèse a été obtenu en traitant par l'acide sulfurique concentré un mélange de chlorure de sodium et de manganate de potasse.

Il se produit dans cette réaction un gaz vert brunâtre, qui se condense, par un froid de  $-13^\circ$ , en un liquide verdâtre. (M. DUMAS.)

L'eau le décompose et le transforme en acide chlorhydrique et en acide permanganique :



Le perchlorure de manganèse n'a pas encore été analysé. Quelques chimistes pensent que ce corps pourrait bien être une combinaison d'acide manganique ou d'acide permanganique avec un perchlorure de manganèse ; il serait alors comparable au bichromate de perchlorure de chrome  $(CrO_3)_2CrCl^3$  (ou à l'acide chlorochromique,  $CrO^2Cl$ ), dont nous parlerons en traitant du chrome.

#### BROMURE DE MANGANÈSE. $MnBr$ .

Le bromure de manganèse se dépose d'une dissolution concentrée en petits cristaux incolores et déliquescents. Il acquiert une couleur rouge par la fusion à l'abri du contact de l'air ; il se décompose par la fusion

au contact de l'air. Le bromure de manganèse, soumis à l'action de l'acide sulfurique, laisse dégager son brome en partie à l'état d'acide bromhydrique, en partie à l'état de brome.

Le bromure de manganèse peut être obtenu :

1° En chauffant du manganèse en poudre dans un courant de vapeur de brome ;

2° En décomposant le carbonate de protoxyde de manganèse par l'acide bromhydrique ;

3° En traitant le protoxyde de manganèse par l'eau de brome.

#### IODURE DE MANGANÈSE. $MnI$ .

L'iodure de manganèse peut être obtenu à l'état cristallisé par l'évaporation à une température peu élevée. Il est déliquescent. Il peut être chauffé au rouge à l'abri du contact de l'air sans se décomposer ; mais il se décompose par l'action de l'air, et donne de l'iode et de l'oxyde rouge de manganèse. Le brome, le chlore, l'acide azotique concentré et l'acide sulfurique le décomposent avec séparation d'iode.

L'iodure de manganèse se produit en évaporant une dissolution de carbonate de protoxyde de manganèse dans l'acide iodhydrique.

#### FLUORURE DE MANGANÈSE. $MnFl$ .

Le fluorure de manganèse peut être préparé en dissolvant du carbonate de protoxyde de manganèse dans un excès d'acide fluorhydrique. Lorsqu'on évapore l'acide libre, le sel se sépare en petits cristaux rouge-améthyste. Le fluorure de manganèse n'est soluble dans l'eau qu'en présence d'une certaine quantité d'acide libre ; il n'est pas décomposé même au rouge.

Le fluorure de manganèse s'unit avec le fluorure de zirconium en deux proportions et forme ainsi deux combinaisons doubles. (M. MARIGNAC.)

#### PERFLUORURE DE MANGANÈSE. $Mn^2Fl^7$ .

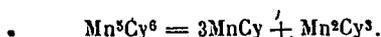
Un gaz verdâtre correspondant au perchlorure de manganèse a été obtenu en traitant par l'acide sulfurique concentré un mélange de manganate de potasse et de fluorure de calcium : ce corps paraît avoir pour formule  $Mn^2Fl^7$  ; ce serait donc un perfluorure de manganèse.

(M. WÖHLER.)

#### CYANURE DE MANGANÈSE. $MnCy$ .

Ce composé se présente sous la forme d'un précipité gris jaunâtre qui est obtenu en traitant un sel de protoxyde de manganèse par le cyanure de potassium. Le cyanure de manganèse se dissout dans un excès de cyanure de potassium, et paraît former ainsi un *cyanomanganure de potassium*  $K^2Cy^3Mn$  (correspondant au cyanoferrure  $K^2Cy^3Fe$ ). Quand on

éva-pore la dissolution qui renferme ce composé, une partie du manganèse s'oxyde et se précipite, et il reste en dissolution du *cyanomanganide de potassium*  $K^3Cy^6Mn^2$  (correspondant au cyanoferride  $K^3Cy^6Fe^2$ ). Le cyanomanganide de potassium peut être obtenu sous la forme de petits cristaux d'un rouge brun; sa dissolution précipite les sels de protoxyde de fer en bleu clair, les sels de plomb en brun, les sels de cuivre en gris et les sels d'argent en jaune brun. Elle ne précipite pas les sels de peroxyde de fer, et donne avec le chlorure de manganèse un cyanure insoluble, d'un jaune rouge, qui a pour formule :



## SULFURE DE MANGANÈSE. MnS.

Mn.....	344,68	63,28
S.....	200,00	36,72
	544,68	100,00

Ce sulfure se précipite à l'état d'hydrate, quand on verse un sulfure soluble dans un sel de manganèse. Il est obtenu ainsi sous la forme d'une poudre amorphe, d'une couleur rougeâtre pâle, qui passe au brun lorsqu'elle est exposée au contact de l'air. Les acides sulfurique et chlorhydrique décomposent le sulfure de manganèse, en dégageant de l'acide sulfhydrique.

Le sulfure de manganèse, préparé en décomposant l'acétate de manganèse par l'hydrogène sulfuré, est d'un beau rouge, surtout quand il a été exposé à la lumière solaire. (M. WÖHLER.)

Il existe un sulfure de manganèse natif qui se présente en masses compactes brillantes, d'une couleur noire passant au vert par la trituration.

Le sulfure de manganèse anhydre est produit artificiellement, en chauffant au rouge sombre un mélange de soufre et de bioxyde de manganèse :



Cette réaction est quelquefois mise à profit pour préparer l'acide sulfureux.

Les cristaux d'hydrate de sesquioxyde de manganèse (manganite), décomposés au rouge par le sulfure de carbone en vapeurs, donnent du sulfure de manganèse qui conserve la couleur et l'aspect des cristaux qui ont servi à le préparer. Ce sulfure réduit en poudre est d'un vert foncé.

Le sulfate de manganèse, soumis à l'action de l'hydrogène à une température élevée, se change en *oxysulfure de manganèse*. Ce dernier composé prend feu quand on le chauffe à l'air, et se convertit en oxyde rouge de manganèse. Il se dissout dans les acides, en dégageant de l'acide sulfhydrique.

Le sulfure de manganèse forme avec les sulfures de potassium et de sodium des combinaisons qui ont pour formules :



Ces combinaisons sont obtenues en chauffant peu à peu jusqu'au rouge le sulfate de manganèse anhydre mêlé à 1/5 de son poids de charbon, à 3 fois son poids de carbonate de potasse ou de soude et à un excès de soufre. La masse, traitée par l'eau après son refroidissement, laisse un résidu cristallin, d'un rouge foncé, qui constitue le sulfure double de manganèse et de potassium ou de sodium.

Ces composés sont très-oxydables, insolubles dans l'eau et attaquables par les acides les plus faibles.

#### BISULFURE DE MANGANÈSE. $MnS^2$ .

Ce composé se rencontre dans la nature; on lui a donné le nom de *hauérite*. Il est obtenu sous la forme d'une poudre amorphe rouge-brigue en décomposant à 160 ou 180°, dans un tube fermé aux deux bouts, un sel de manganèse par un persulfure alcalin. (M. DE SÉNARMONT.)

#### PHOSPHURE DE MANGANÈSE. $Mn^3Ph$ .

Ce corps est blanc, brillant, inaltérable à l'air, très-fusible et cassant. Il est préparé, soit directement en chauffant du manganèse avec du phosphore, soit en chauffant au rouge le chlorure de manganèse dans un courant d'hydrogène phosphoré :



#### ARSÉNIURE DE MANGANÈSE. $Mn^3As$ .

L'arséniure de manganèse est blanc grisâtre, d'un éclat assez vif, d'une densité égale à 5,55. Il est dur et cassant. Il brûle avec une flamme bleuâtre en répandant une forte odeur d'ail.

Cet arséniure peut être produit directement en soumettant le manganèse à l'action de l'arsenic, à une température rouge.

#### CARBURE DE MANGANÈSE.

Le manganèse, chauffé avec du carbone, forme un carbure qui peut être comparé à la fonte de fer; les propriétés de ce corps sont à peine connues.

#### SILICIURE DE MANGANÈSE.

Un mélange de parties égales environ de fluorure de manganèse, de silicate de potasse, de cryolithe et de sodium, fortement tassé dans un creuset de terre bien sec, et couvert d'une couche de chlorure de potassium et de chlorure de sodium, est chauffé dans un bon fourneau à vent. Après que la réduction s'est opérée, on augmente le feu. On obtient ainsi un culot unique, bien fondu, très-dur, cassant et offrant

une texture feuilletée. On n'y a pas remarqué la présence du silicium libre.

Ce produit est une combinaison de silicium et de manganèse. Il se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique. Chaque fragment qui y est jeté, se recouvre d'une couche grisâtre d'oxyde de silicium qui empêche l'action ultérieure de l'acide. Cet oxyde est bien plus dense que celui qui peut être obtenu avec un manganèse pauvre en silicium ou avec du chlorure de silicium. L'examen microscopique a montré qu'il était amorphe.

L'hydrogène qui se dégage lorsqu'on dissout le siliciure de manganèse dans l'acide chlorhydrique, renferme de l'hydrogène silicié. On peut s'en convaincre aisément en faisant passer cet hydrogène à travers un tube chauffé au rouge en un point. Au bout de dix minutes, il s'est formé un dépôt miroitant de silicium amorphe.

L'acide fluorhydrique dissout complètement le siliciure de manganèse, avec dégagement d'un hydrogène très-fétide.

Cette combinaison renferme 11,7 pour 100 de silicium.

Un autre produit, préparé par la calcination d'un mélange de chlorure double de sodium et de manganèse, de spath-fluor, de silicate de potasse et de sodium, renfermait 13 pour 100 de silicium. Cette composition s'accorde assez bien avec la formule  $Mn^5Si$ .

Un troisième produit a été obtenu au moyen d'un mélange de chlorure de manganèse fondu, de fluorure de calcium, de fluosilicate de potasse et de sodium. Le culot obtenu était presque blanc d'argent et très-cassant. Sa cassure était conchoïde et très-brillante : il devait peut-être ces propriétés à cette circonstance qu'on ne l'avait pas fait refroidir lentement. Il renfermait 6,48 pour 100 de silicium.

La fusion d'un mélange de chlorure de manganèse, de sodium, de sable fin et de cryolithe, les deux dernières substances dans le rapport de 22 : 26, a donné enfin un dernier produit. Le culot, obtenu dans ce cas, était légèrement jaunâtre : il montrait des indices de texture cristalline et renfermait 11,37 pour 100 de silicium. (M. WOHLER.)

#### AZOTATE DE MANGANÈSE. $AzO^5, MnO + 6HO$ .

L'azotate de protoxyde de manganèse s'obtient difficilement à l'état cristallisé en dissolvant le carbonate de manganèse dans l'acide azotique : ces cristaux tombent en deliquium au contact de l'air et se dissolvent dans l'alcool ; leur dissolution évaporée jusqu'à siccité se colore en noir et laisse déposer du peroxyde de manganèse.

#### AZOTITE DE MANGANÈSE.

L'azotite de manganèse se présente sous la forme d'une masse saline déliquescence, soluble dans l'alcool. (M. MITSCHERLICH.)

SULFATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.  $MnO,SO^3$ .

MnO.....	344,68	.....	47,07
SO <sup>3</sup> .....	500,00	.....	52,93
	<u>844,68</u>	.....	<u>100,00</u>

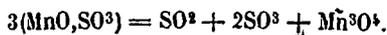
Le sulfate de protoxyde de manganèse est incolore ou légèrement rosé, très-soluble dans l'eau. Sa dissolution aqueuse dépose, par le refroidissement, des cristaux qui contiennent des quantités d'eau, variables suivant la température à laquelle la cristallisation s'est opérée.

Les cristaux qui se déposent entre 0 et + 6°, renferment 7 équivalents d'eau et sont isomorphes avec le sulfate de protoxyde de fer :  $FeO,SO^3,7HO$ . Entre 8 et 15°, le sulfate de manganèse perd 4 équivalents d'eau de cristallisation, et lorsqu'il se dépose d'une dissolution chaude, il n'en retient plus que 3 équivalents.

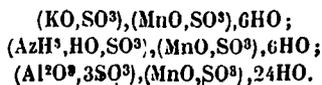
Le sulfate  $MnO,SO^3,7HO$ , s'effleurit quand il est maintenu à une température de 10 à 12° et se convertit en un sel à 6 équivalents d'eau ; à la température de 18°, il donne un autre sel qui contient 4 équivalents d'eau (BRANDES). L'alcool anhydre peut également déshydrater le sulfate de manganèse ; il enlève à + 10° 2 équivalents d'eau au sulfate  $MnO,SO^3,7HO$ , et 3 équivalents à + 20° ; et enfin l'acide sulfurique lui enlève 6 équivalents d'eau avec l'aide de la chaleur : le sulfate de manganèse peut donc contenir depuis 1 jusqu'à 7 équivalents d'eau de cristallisation.

Les combinaisons de sulfate de manganèse et d'eau qui ont été le mieux étudiées, sont celles qui contiennent 7 et 4 équivalents d'eau. Les cristaux qui sont obtenus en concentrant une dissolution de sulfate de manganèse, contiennent ordinairement 4 équivalents d'eau.

Le sulfate de manganèse se décompose au rouge en produisant de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique et un résidu d'oxyde rouge de manganèse :



Le sulfate de manganèse se combine avec les sulfates de potasse, d'ammoniaque et d'alumine pour former des sels solubles qui peuvent cristalliser et sont représentés par les formules suivantes :



Ce dernier sel double se rencontre dans la nature. Il en existe, près d'Algoa-Bay, dans l'Afrique méridionale, un gisement important. On le trouve en cristaux incolores, fibreux, brillants comme l'amiante et très-solubles dans l'eau.

PRÉPARATION. — Le sulfate de manganèse est préparé en chauffant mo-

dérément un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse de consistance pâteuse : il se forme ainsi du sulfate neutre soluble et du sous-sulfate de manganèse insoluble, qui est séparé par des lavages.

Comme le peroxyde de manganèse du commerce n'est pas pur, et qu'il contient souvent de l'oxyde de fer, on précipite cet oxyde au moyen du carbonate de manganèse. La liqueur, soumise à l'évaporation, donne des cristaux de sulfate de manganèse pur.

Le meilleur mode de préparation du sulfate de manganèse consiste à chauffer au rouge sombre un mélange de parties égales de sulfate de fer du commerce et de peroxyde de manganèse naturel que l'on emploie en excès ; la masse refroidie cède à l'eau du sulfate de manganèse exempt de fer et laisse un résidu de sesquioxyde de fer et de peroxyde de manganèse.

#### SULFATE DE POTASSE ET DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

Ce sel double qui a pour formule  $MnO,SO^3 + KO,SO^3 + 6HO$ , s'obtient en mélangeant une dissolution de sulfate de potasse avec une dissolution de sulfate de protoxyde de manganèse et en évaporant jusqu'à ce qu'il se dépose des cristaux. Ces cristaux sont incolores.

• Lorsqu'on mélange équivalent à équivalent les dissolutions des deux sulfates, il se produit un composé qui se présente sous forme d'écaillés, d'un blanc très-légèrement rosé, qui paraissent appartenir au système prismatique à base rhombe par la dissymétrie de leurs modifications et qui ont pour formule  $MnO,SO^3 + KO,SO^3 + 4HO$ . (M. I. PIERRE.)

Si, pendant la cristallisation, on maintient la température entre 40° et 50°, on obtient des cristaux klinorhomboédriques, de couleur rose pâle, qui ne sont pas déliquescents et ne contiennent que 4 équivalent d'eau. (M. MARIGNAC.)

#### SULFATE DE SOUDE ET DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

Le sel double qui a pour formule  $MnO,SO^3 + NaO,SO^3 + 2HO$ , se prépare en mélangeant des dissolutions d'équivalents égaux de sulfate de soude et de sulfate de protoxyde de manganèse, et en évaporant à 55° le mélange des deux liqueurs. Ce sel double n'est pas déliquescent et supporte une température de 100 degrés sans se décomposer. A la température ordinaire, les deux sels se séparent de la dissolution à l'état isolé. (M. ARROT.)

Lorsqu'on soumet à l'évaporation spontanée un mélange de dissolutions de sulfate de protoxyde de manganèse et de sulfate de soude, on obtient des cristaux monoklinométriques, de couleur rose clair, formés par un sel double contenant 4 équivalents d'eau, tandis que, entre 40° et 50°, il se dépose des cristaux d'un sel double qui ne contient que 2 équivalents d'eau et qui est isomorphe avec le sel double à base de potasse correspondant. (M. MARIGNAC.)

## SULFATE D'AMMONIAQUE ET DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

Ce sel se prépare de la même manière que le sel de potasse correspondant et possède les mêmes propriétés. Exposé à l'air humide, il tombe en déliquium.

SULFATE DE SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE.  $Mn^2O^3, 3SO^3$ .

Nous avons fait remarquer, en examinant les propriétés du sesquioxyde de manganèse, que cet oxyde et son hydrate, mis en présence de l'acide sulfurique, ne se dissolvent, ni à la température ordinaire, ni par l'action de la chaleur. Le sesquioxyde de manganèse ne se dissout pas lorsqu'il est entièrement exempt de protoxyde; si, au contraire, le sesquioxyde contient du protoxyde, la dissolution s'opère et possède une couleur rouge pourpre.

Le sulfate de sesquioxyde de manganèse se décompose facilement : exposé à l'air, il en attire l'humidité et laisse déposer de l'hydrate de sesquioxyde de manganèse. Si l'eau n'est qu'en petite quantité et si elle contient de l'acide sulfurique, il se précipite un sel basique; mais une plus grande quantité d'eau, bien qu'elle contienne de l'acide sulfurique, sépare complètement tout l'hydrate de sesquioxyde de manganèse, tandis que l'acide sulfurique se dissout. En présence du protoxyde de manganèse l'acide sulfurique suffisamment étendu peut dissoudre le sesquioxyde en formant une dissolution rouge pourpre; mais lorsqu'on étend d'eau, tout l'hydrate de sesquioxyde de manganèse est précipité à la température ordinaire; la dissolution qui surnage, devient complètement incolore et contient du protoxyde. Si on fait bouillir la liqueur, la décoloration est plus rapide et ne nécessite pas l'emploi d'une aussi grande quantité d'eau.

Lorsqu'on fait chauffer l'hydrate de sesquioxyde de manganèse avec l'acide sulfurique concentré, l'oxyde se transforme en sulfate vert de sesquioxyde de manganèse qui reste mélangé avec l'excès d'acide sulfurique, sans se dissoudre. On peut chauffer, même jusqu'à la température de l'ébullition de l'acide sulfurique, le sulfate de sesquioxyde de manganèse avec l'acide sulfurique en excès sans qu'il se produise aucune décomposition. Si on prolonge l'ébullition, il se dégage de l'oxygène et il se produit du protoxyde de manganèse. (M. H. ROSE.)

Le sulfate de sesquioxyde de manganèse peut être obtenu de la manière suivante :

On prépare d'abord du peroxyde de manganèse en soumettant à l'action du chlore du carbonate de manganèse en suspension dans une dissolution de carbonate de soude. Après avoir desséché l'oxyde, on le broie avec de l'acide sulfurique concentré de manière à former une bouillie liquide. On chauffe ensuite peu à peu la masse noire au bain d'huile. Aussitôt que la température s'est élevée à 110°, le dégagement d'oxygène

cesse tout à coup; la masse qui, jusqu'alors, était restée liquide, prend la consistance d'une bouillie épaisse et acquiert une coloration gris-violet qui devient plus foncée par l'action d'une température de 115° à 118°, se colore en vert foncé à 138°, et passe à l'état liquide. Pour obtenir la combinaison verte à l'état pur, on porte la masse encore chaude sur de la pierre ponce chauffée, qui absorbe l'acide : on la broie à une température élevée dans un mortier de porcelaine avec une quantité égale d'acide azotique concentré pur : on porte cette masse sur une plaque de pierre ponce afin d'absorber l'acide azotique, et on répète ce traitement six à huit fois. La masse est alors chauffée dans une capsule de porcelaine à une température de 150 degrés jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit chassé et la combinaison, pulvérulente, de couleur verte, qui reste comme résidu, est transvasée rapidement dans un vase desséché avec soin.

(M. CARIUS.)

Le sulfate de sesquioxyde de manganèse pur, ainsi préparé, présente l'aspect d'une poudre vert foncé qui, même sous le microscope, n'offre aucune trace de cristallisation. Cette poudre, additionnée d'acide sulfurique, peut être chauffée jusqu'à la température d'ébullition de cet acide, sans subir aucune décomposition. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique, elle se dissout peu à peu en donnant naissance à un dégagement d'oxygène et en se transformant en sulfate de protoxyde de manganèse. Le sulfate de sesquioxyde de manganèse peut être chauffé seul à 160° sans se décomposer : à une température plus élevée, il se transforme peu à peu en sulfate de protoxyde de manganèse : par la calcination, cette transformation s'effectue rapidement. Le sel pur est insoluble dans l'acide sulfurique concentré et lui communique seulement une couleur violet pâle. Il est peu soluble dans l'acide azotique concentré : si on le chauffe avec cet acide à une température de 100°, il se colore en brun et ne reprend la coloration verte que lorsqu'on évapore l'acide azotique à une température aussi basse que possible. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré en donnant une liqueur brun foncé : cette dissolution laisse dégager, par l'action de la chaleur, du chlore jusqu'à la réduction complète du sesquioxyde de manganèse à l'état de protoxyde. Le sulfate de sesquioxyde de manganèse attire avec beaucoup de force l'humidité de l'air : aussi ne peut-il être conservé pendant quelque temps que dans des tubes bouchés. De petites quantités de sulfate de sesquioxyde de manganèse tombent immédiatement en déliquium au contact de l'air et donnent une dissolution violette, claire, visqueuse, qui se trouble avec rapidité en laissant déposer de l'hydrate de sesquioxyde de manganèse.

Lorsqu'on traite le sulfate de sesquioxyde de manganèse par une grande quantité d'hydrate d'acide sulfurique et par une petite quantité d'eau, il se transforme en *sulfate basique de sesquioxyde de manganèse* de couleur brun rouge. Le sulfate de sesquioxyde de manganèse se comporte à l'égard des substances organiques comme un mélange de ses-

quioxyde de manganèse et d'acide sulfurique; mais l'action est beaucoup plus vive. (M. CARIUS.)

Le sulfate de sesquioxyde de manganèse cristallise difficilement, mais lorsqu'il est uni au sulfate de potasse, il donne de beaux cristaux d'*alun de manganèse*, qui sont isomorphes avec ceux d'alun de potasse et d'alumine, et qui ont pour formule :



Le sulfate d'ammoniaque peut former aussi un alun de manganèse qui a pour formule :



#### SULFATE DE POTASSE ET DE SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE.



Ce sel double, qui est l'alun de manganèse, est obtenu en mélangeant la dissolution concentrée, de couleur rouge, de sulfate de sesquioxyde de manganèse avec une dissolution saturée de sulfate de potasse, et en évaporant le tout à une basse température jusqu'à consistance sirupeuse. Le sel cristallise par le refroidissement en octaèdres de couleur violet foncé. L'eau le décompose en ses principes constituants.

(M. MITSCHERLICH.)

#### SULFATE D'AMMONIAQUE ET DE SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE.



Cette combinaison est préparée de la même manière que le sel de potasse correspondant et ne peut pas s'en distinguer par ses caractères extérieurs.

#### SULFITE DE MANGANÈSE. $MnO,SO^2$ .

Le sulfite de manganèse est préparé en faisant passer un courant de gaz acide sulfureux dans un mélange d'eau et de carbonate de protoxyde de manganèse, jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit chassé. Le sel ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre blanche, grenue, insipide, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, et inaltérable à l'air. Il contient 2 équivalents d'eau. Il se dissout dans un excès d'acide sulfureux et se décompose au rouge.

HYPOSULFATE DE MANGANÈSE.  $MnO, S^2O^5$ .

MnO.....	444,68	.....	33,04
S <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .....	900,00	.....	66,96
	<hr/>		<hr/>
	1344,68		100,00

L'hyposulfate ou dithionate de manganèse se produit par l'action de l'acide sulfureux sur le bioxyde de manganèse en présence de l'eau. Nous avons dit précédemment que, dans cette réaction, il se forme un mélange de sulfate et d'hyposulfate de manganèse ; cependant l'hyposulfate peut se produire seul lorsque le bioxyde de manganèse est parfaitement pur,  $MnO^2 + 2SO^2 = MnO, S^2O^5$ , et il ne se forme du sulfate de manganèse qu'autant que le bioxyde de manganèse est mêlé d'hydrate de sesquioxyde de manganèse. (BERZELIUS.)

L'hyposulfate de manganèse est très-soluble et difficilement cristallisable. Il sert à la préparation des autres hyposulfates, et particulièrement de l'hyposulfate de baryte, dont l'acide hyposulfurique peut être extrait facilement.

HYPOSULFITE DE MANGANÈSE.  $S^2O^3, MnO$ .

L'hyposulfite de manganèse est obtenu en précipitant par le sulfate de manganèse une dissolution d'hyposulfite de strontiane. Il est soluble dans l'eau ; mais il se décompose pendant l'évaporation. Il est insoluble dans l'alcool : ce dernier cependant ne le précipite que sous forme d'une solution très-concentrée.

L'hyposulfite de manganèse se produit aussi en dissolvant le sulfure de manganèse récemment précipité dans l'acide sulfureux en dissolution aqueuse. (M. RAMMELSBERG.)

## SÉLÉNITES DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

Le sélénite neutre de protoxyde de manganèse est une poudre blanche, très-fusible. Cette poudre se décompose par la fusion au contact de l'air, en laissant déposer de l'oxyde rouge de manganèse, et dégager de l'acide sélénieux. Le sélénite neutre de manganèse, à l'état fondu, tombe rapidement en déliquium. Il n'est pas soluble dans l'eau.

Le carbonate de protoxyde de manganèse, en se dissolvant dans l'acide sélénieux, donne une poudre blanche, d'un aspect sableux, qui a pour composition  $MnO, SeO^2 + 2HO$  : cette poudre, en se dissolvant dans l'acide chlorhydrique, donne, à froid, une dissolution incolore, et à chaud, une dissolution rouge pâle.

Le sélénite acide de protoxyde de manganèse est cristallisable, soluble dans l'eau : il perd la moitié de son acide lorsqu'on le chauffe à l'abri du contact de l'air. (BERZELIUS.)

## TELLURATE ET TELLURITE DE MANGANÈSE.

Le tellurate et le tellurite de manganèse s'obtiennent par double décomposition sous la forme de précipités blancs, floconneux.

## PERCHLORATE DE MANGANÈSE.

Le perchlorate de manganèse est incristallisable, déliquescent et soluble dans l'alcool anhydre.

## CHLORATE ET BROMATE DE MANGANÈSE.

Le chlorate et le bromate de manganèse sont très-peu stables : en effet la base s'oxyde, rapidement aux dépens de l'acide et se précipite à l'état d'hydrate de peroxyde de manganèse. (BERZELIUS.)

## IODATE DE MANGANÈSE.

L'iodate de manganèse, obtenu par voie de double décomposition, présente l'aspect d'un précipité pulvérulent, rouge pâle, contenant 4,26 pour 100 d'eau. (BERZELIUS.)

Lorsqu'on calcine l'iodate de manganèse, il se volatilise de l'iode et il reste de l'oxyde rouge de manganèse comme résidu!

L'iodate de manganèse est soluble dans 200 parties d'eau environ. (M. RAMMELSBERG.)

## PHOSPHATES DE MANGANÈSE.

L'acide phosphorique peut se combiner avec 3, 2 et 1 équivalents de base et forme ainsi trois combinaisons différentes.

Le phosphate de manganèse, qui a pour formule  $\text{PhO}^5, 3\text{MnO} + 7\text{HO}$ , s'obtient en précipitant par le phosphate neutre de soude une dissolution neutre de sulfate ou de chlorure de manganèse. Le précipité ainsi produit présente l'aspect d'une poudre blanche non cristalline, qui est très-peu soluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans les acides étendus : il perd à 100 degrés 4 équivalents d'eau de cristallisation : les trois derniers équivalents ne se séparent qu'à une température rouge. (M. HEINTZ.)

Le phosphate de manganèse qui a pour formule  $\text{PhO}^5, 2\text{MnO}, \text{HO} + 6\text{HO}$ , se sépare à la longue sous forme de cristaux durs, grenus, lorsqu'on précipite par le phosphate de soude une dissolution de sulfate de manganèse qui a été rendue acide par une addition d'acide acétique, d'acide chlorhydrique ou d'acide phosphorique (M. HEINTZ). Le sel peut encore être obtenu à l'état cristallin en précipitant un sel de manganèse par le phosphate de soude, en ajoutant de l'acide libre à la moitié de la liqueur,

jusqu'à ce que le précipité se dissolve, et en mélangeant cette liqueur avec l'autre moitié : le sel se dépose à l'état cristallin par un contact prolongé.

(M. BOEDECKER.)

Le même sel peut encore être obtenu à l'état cristallin lorsqu'on traite le phosphate  $\text{PhO}^5, 3\text{MnO} + 7\text{HO}$  par une quantité d'acide phosphorique anhydre insuffisante pour obtenir la dissolution du précipité.

Ce phosphate de manganèse est blanc, peu soluble dans l'eau ou dans l'acide acétique, insoluble dans l'alcool. Il se dissout légèrement dans une dissolution de carbonate d'ammoniaque : cette dissolution ainsi obtenue se trouble par l'action de la chaleur. Le sel est soluble dans les acides forts : il se décompose, par l'ébullition avec l'eau, en phosphate  $\text{PhO}^5, \text{MnO}, 2\text{HO} + 2\text{HO}$ , qui se dissout, et en phosphate  $\text{PhO}^5, 3\text{MnO} + 7\text{HO}$ , qui reste comme résidu.

Le phosphate de manganèse  $\text{PhO}^5, 2\text{MnO}, \text{HO} + 6\text{HO}$  perd 5 équivalents d'eau à  $120^\circ$  ; le sixième équivalent d'eau se sépare à  $200^\circ$ .

Le phosphate de manganèse qui a pour formule  $\text{PhO}^5, \text{MnO}, 2\text{HO} + 2\text{HO}$ , s'obtient en dissolvant dans l'acide phosphorique hydraté l'un des deux phosphates précédents et en évaporant la dissolution : il se sépare alors sous la forme de petits cristaux prismatiques qui sont solubles dans l'eau : ces cristaux perdent l'équivalent d'eau à  $120^\circ$  : l'alcool leur enlève de l'acide libre et laisse pour résidu le phosphate  $\text{PhO}^5, 2\text{MnO}, \text{HO}$ .

(M. HEINTZ.)

Des combinaisons d'acide phosphorique et de protoxyde de manganèse peuvent du reste être obtenues par l'action directe de l'acide phosphorique sur le carbonate de manganèse : la composition de ces combinaisons varie avec la température à laquelle leur production a eu lieu.

La dissolution d'acide phosphorique qui a séjourné sur le carbonate de manganèse, donne, quand elle est chauffée vers  $70^\circ$ , un produit parfaitement cristallisé qui a pour formule :



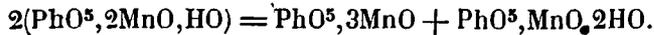
Ce composé ne peut être obtenu en quantité notable qu'en ajoutant à la liqueur acide une quantité d'alcool suffisante pour que le liquide se trouble, et en laissant reposer le mélange ; au bout de quelque temps, les parois du flacon se tapissent de cristaux qui ont souvent plusieurs millimètres de côté ; ils sont détachés au moyen d'une baguette de verre, et séparés du liquide en excès par des lavages à l'eau froide, qui ne les altèrent pas.

Ces mêmes cristaux, chauffés dans l'eau à  $100^\circ$ , se transforment rapidement en un phosphate plus basique :



L'eau devient fortement acide et contient en dissolution de l'acide

phosphorique et du manganèse. Ce dédoublement peut être expliqué par la formule suivante, en ne tenant pas compte de l'eau d'hydratation :



Ce phosphate tribasique se forme même au-dessous de l'ébullition : il persiste au moins jusqu'à 140 ou 150° ; mais, à une température de 200°, il se transforme en phosphate tribasique à un seul équivalent d'eau.



On peut encore obtenir le phosphate à 3 équivalents d'eau sous forme de petits grains cristallins, très-brillants, en faisant bouillir une dissolution d'acide phosphorique en excès avec du carbonate de manganèse pur. (M. DEBRAY.)

#### PHOSPHITE DE MANGANÈSE.

Le phosphite de manganèse est obtenu en ajoutant à une dissolution concentrée d'un sel de protoxyde de manganèse une dissolution également concentrée de chlorure de phosphore, qui a préalablement été saturée d'ammoniaque. Il se forme un précipité blanc, tirant un peu sur le rouge, et se dissolvant en petite quantité dans l'eau avec laquelle on le lave. Il contient 12 pour 100 d'eau. Il perd la moitié de cette eau par une forte dessiccation ; quand on le chauffe ensuite dans une cornue, il se transforme en phosphate, en répandant une lumière très-vive, et dégageant un mélange de gaz hydrogène et de gaz hydrogène phosphoré. Le résidu, dissous dans l'acide chlorhydrique, laisse environ 0,03 d'un corps noir, qui consiste principalement en phosphore. (M. H. ROSE.)

#### HYPOPHOSPHITE DE MANGANÈSE.

L'hypophosphite de manganèse est préparé en faisant bouillir l'hypophosphite de chaux avec de l'oxalate de manganèse. Il est très-soluble dans l'eau et se dessèche en une masse saline, non cristalline.

(BERZELIUS.)

#### ARSÉNIATE DE MANGANÈSE.

L'arséniate de manganèse est blanc et insoluble dans l'eau, mais soluble dans un excès d'acide. Si l'on ajoute à la dissolution acide de petites portions de carbonate de manganèse, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue neutre, l'arséniate de manganèse se précipite sous forme de petits cristaux grenus, qui ne sont pas altérés par la chaleur rouge. (SCHEELE.)

#### ARSÉNIATE D'AMMONIAQUE ET DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

Ce sel double s'obtient en ajoutant une dissolution chaude d'arséniate d'ammoniaque, avec un excès d'ammoniaque, à une dissolution égale-

ment chaude de protochlorure de manganèse. Le précipité est d'abord mucilagineux, mais il devient ensuite grenu et cristallin. Après la dessiccation, il se présente sous la forme d'une poudre cristalline, dont la couleur tiré sur le rouge. (M. OTTO.)

## ARSÉNITE DE MANGANÈSE.

L'arsénite de manganèse se sépare sous la forme d'un précipité lorsqu'on traite la dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse par l'arsénite d'ammoniaque. L'arsénite de manganèse ainsi précipité doit être lavé à l'abri du contact de l'air, parce que, sous l'influence de l'oxygène, il s'oxyde rapidement et prend une couleur brune. A 100 degrés, il perd 1 équivalent d'eau. Lorsqu'on le chauffe à une température plus élevée, il se volatilise de l'acide arsénieux et de l'arsenic, et il reste du manganèse et de l'arséniate de manganèse comme résidu.

## BORATE DE MANGANÈSE.

Le borate de manganèse est insoluble, et se précipite à l'état de poudre blanche quand on mêle un sel de protoxyde de manganèse avec une dissolution de borax. Si le sel de protoxyde de manganèse contient une certaine quantité de magnésic, il ne se forme point de précipité; et si on mêle le borate de manganèse récemment précipité avec une dissolution de sulfate de magnésie, le sel insoluble se redissout. (BERZELIUS.)

CARBONATE DE MANGANÈSE.  $MnO,CO^2$ .

MnO.....	444,68	.....	61,79
CO <sup>2</sup> ..	275,00	.....	38,21
	<hr/>		<hr/>
	719,68		100,00

Le carbonate de manganèse est préparé en précipitant un sel de protoxyde de manganèse par un carbonate soluble. Ce sel est blanc, insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique, décomposable par une chaleur rouge en protoxyde de manganèse et en acide carbonique; chauffé au contact de l'air, il passe rapidement à l'état d'oxyde rouge de manganèse.

Dans la réaction d'équivalents égaux de sulfate de protoxyde de manganèse et de carbonate de soude, le sel qui se forme le plus fréquemment, a pour composition  $5(MnO,CO^2) + MnO,HO$ . (M. H. ROSE.)

Le carbonate de manganèse qu'on trouve dans la nature, est anhydre, d'une couleur rosée, d'une densité égale à 3,5. Il est toujours mêlé à du carbonate de chaux et à du carbonate de fer avec lesquels il est isomorphe. Le fer spathique qui contient du carbonate de manganèse, est particulièrement propre à la fabrication de l'acier.

## SILICATES DE MANGANÈSE.

On trouve dans la nature deux silicates de manganèse basiques : l'un est soluble dans les acides et possède une composition qui est représentée par la formule  $(\text{MnO})^3, \text{SiO}^3, 3\text{HO}$  ; l'autre,  $(\text{MnO})^3, 2\text{SiO}^3$ , se présente en masses compactes ou plus rarement en cristaux, dont le clivage est le même que celui du pyroxène.

Ce dernier silicate n'est pas décomposé par les acides.

## MINÉRAIS DE MANGANÈSE.

Les minerais de manganèse les plus importants sont la *pyrolusite*, la *braunite*, la *manganite*, l'*hausmanite*. Ces corps ont été décrits en traitant des oxydes de manganèse, et constituent les seuls minerais de manganèse qui soient exploités.

Les oxydes de manganèse anhydres ou hydratés se trouvent en filons dans les terrains primitifs et dans les terrains de transition (Angleterre, Hartz) ; ils forment ordinairement des amas irréguliers intercalés à la séparation des terrains primitifs et des terrains secondaires (Saône-et-Loire) ; quelquefois aussi, ils constituent des veines ou des amas irréguliers dans les terrains jurassiques.

## MANGANÈSE BARYTIQUE, PSILOMÉLANE OU OXYDE SANS CLIVAGE.

Cette espèce est d'un noir bleuâtre ; on ne l'a pas encore observée à l'état cristallisé ; sa densité est 4,145 : on la considère comme une combinaison de baryte et de peroxyde de manganèse. Elle est très-abondante à Romanèche près Macon, en Prusse, en Bohême, en Silésie. Elle donne de l'eau quand on la soumet à la distillation ; elle est inattaquable par les alcalis et les carbonates alcalins en dissolution, ce qui prouve qu'elle ne contient pas d'acide manganique.

L'acide azotique concentré n'attaque pas à froid le manganèse barytique ; une forte calcination le décompose : il se dégage de l'oxygène, et l'oxyde de manganèse passe à l'état d'oxyde rouge ; la baryte devient alors libre et les acides peuvent la dissoudre.

Voici la composition de deux variétés de manganèse barytique :

	ROMANÈCHE.	DORDOGNE.
Oxyde rouge de manganèse.....	70,3	64,1
Oxygène.....	7,2	7,5
Eau.....	4,0	7,0
Baryte.....	16,5	4,6
Oxyde rouge de fer.....	"	6,8
Argile.....	2,0	10,0
	100	100

(M. BERTHIER.)

On n'a pas encore rencontré dans la nature le carbonate de manganèse à

MANGANÈSE BARYTIQUE, PSILOMÉLANE OU OXYDE SANS CLIVAGE. 59

l'état de pureté; il est toujours combiné avec les carbonates de chaux, de fer et de magnésie.

Le *sulfure de manganèse* est très-rare; on ne l'a trouvé qu'en petite quantité dans le comté de Cornouailles.

On connaît un grand nombre de silicates de manganèse simples ou multiples. Parmi les silicates multiples, nous citerons le *grenat manganésifère* de Franklin, l'*épidote manganésifère* et la *carpholite*. Voici la composition de ces trois minéraux :

	GRENAT.	ÉPIDOTE.	CARPHOLITE.
Protoxyde de manganèse.	16,6	14,1	19,2
Oxyde de fer....	15,8	6,3	2,3
Chaux.....	22,9	21,6	0,3
Magnésie.....	"	1,8	"
Alumine.....	7,9	17,7	26,6
Silice.....	36,8	38,5	36,1
Eau.....	"	"	15,5
	100	100	100

## FER.

ÉQUIVALENT :  $\text{Fe} = 350,00$ .

Le fer est considéré comme le plus important de tous les métaux. Il est très-abondamment répandu dans la nature ; il s'y trouve quelquefois à l'état natif, mais surtout à l'état d'oxyde, de sulfure et de carbonate.

Le fer du commerce n'est jamais pur ; il contient toujours des traces de carbone, de silicium, de soufre et quelquefois de phosphore.

Comme on observe quelques différences entre les propriétés du fer pur et celles du fer du commerce, nous examinerons séparément le fer sous ces deux états.

### FER PUR.

Pour obtenir le fer dans un état de pureté absolue, on peut réduire un de ses oxydes par l'hydrogène sec sous l'influence de la chaleur.

La température à laquelle la réduction s'opère, exerce une grande influence sur les propriétés du métal. Si cette opération a été faite au rouge vif, le fer est d'un blanc d'argent ; il est agrégé, possède l'éclat métallique et présente la plupart des propriétés physiques des fers de première qualité du commerce ; il est seulement un peu plus difficile à fondre.

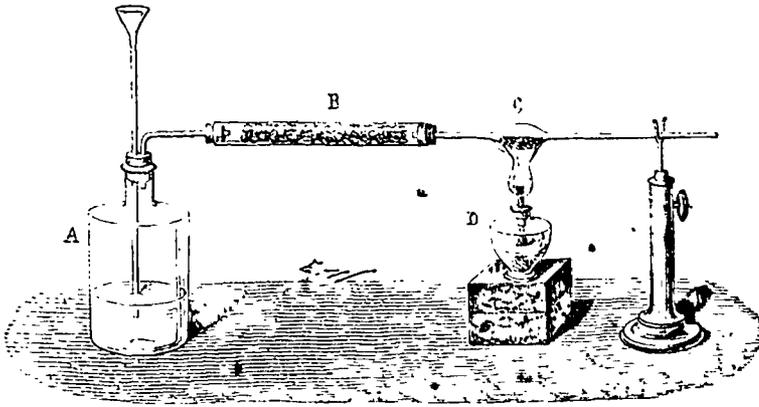
Si l'on réduit le peroxyde de fer pur par l'hydrogène, à la température que donne une lampe à alcool ordinaire, on obtient le fer sous la forme d'une poudre noire, excessivement poreuse, qui s'enflamme à la température ordinaire, dès qu'on la projette dans l'air.

(M. MAGNUS.)

L'inflammabilité du fer est encore augmentée, lorsqu'on interpose entre ses molécules un corps poreux qui les divise : ainsi le fer, obtenu en réduisant par l'hydrogène un mélange d'oxyde de fer et d'alumine, s'enflamme au contact de l'air et peut d'ailleurs supporter une température élevée sans cesser d'être pyrophorique.

On prépare dans les laboratoires le *fer pyrophorique de Magnus*, en précipitant par un excès d'ammoniaque une dissolution d'un sel de fer au maximum mêlé d'un peu d'alun : on obtient ainsi un mélange d'alumine et d'hydrate de sesquioxyde de fer qui est lavé, séché et pulvérisé. On introduit 2 ou 3 décigrammes de ce mélange dans une petite ampoule de verre qui communique avec un appareil à hydro-

gène sec (*fig. 4*). On chauffe légèrement l'ampoule avec une lampe à alcool; lorsqu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau, on laisse refroidir



*Fig. 4.*

le métal dans le courant d'hydrogène, puis on ferme ensuite l'ampoule à la lampe.

Lorsqu'on casse l'ampoule et qu'on projette dans l'air le métal réduit, on le voit brûler sous la forme d'étincelles brillantes.

Pour préparer du fer pur sous forme d'une masse agrégée, on fond au feu de forge, dans un creuset réfractaire luté avec de l'argile, du fil de fer très-fin avec  $\frac{1}{5}$  de son poids d'oxyde de fer; le mélange doit être recouvert d'une certaine quantité de verre: l'oxygène de l'oxyde de fer brûle le charbon contenu dans le fer du commerce, et oxyde le silicium et le phosphore qui passent dans le verre à l'état de phosphates et de silicates alcalins. On obtient ainsi un culot de fer d'un blanc d'argent.

On prépare du fer très-pur en beaux cristaux cubiques en réduisant à une température élevée le protochlorure de fer par l'hydrogène (M. PÉLIGOT). La réduction des chlorures par l'hydrogène peut être appliquée à la préparation de plusieurs métaux purs.

#### FER DU COMMERCE.

Le fer du commerce est d'un gris bleuâtre; il a une saveur et une odeur très-faibles. Il est malléable et ductile; c'est le plus tenace de tous les métaux: un fil de fer de 2 millimètres de diamètre exige un poids de 250 kilogrammes pour se rompre. Le fer devient cassant par l'*écrouissage*; on lui rend sa ténacité en le faisant *recuire*.

Lorsque le fer est poli, il prend beaucoup d'éclat. Le fer poli présente souvent des taches brunes ou *pailles*, qui sont dues à l'interposition de scories ou d'oxyde de fer.

Le fer est naturellement grenu, et de qualité d'autant meilleure qu'il possède un grain plus fin et plus brillant; il devient nerveux par le mar-

telage. La cassure d'un bon fer présente un nerf tordu, fin et brillant : si on le martelle à froid dans le sens de sa longueur, ou si on le trempe, il redevient grenu.

Les fers du commerce se partagent en *fers forts*, qui se laissent forger et courber à froid ou à chaud, et en *fers rouverins*, qui cassent à froid ou à une température plus ou moins élevée. Ces deux espèces principales de fers comprennent plusieurs variétés.

Les fers forts se divisent en trois catégories : 1° les *fers forts* ou *fers aciéreux* qui résistent le plus au feu ; 2° les *fers forts mous*, plus ductiles que les précédents, moins résistants et plus faciles à produire, qui se travaillent aisément à froid et à chaud ; 3° le *fer demi-fort* ne cassant, ni à chaud, ni à froid, possédant les qualités des deux variétés précédentes, mais à un degré moins élevé.

Les fers rouverins se divisent en deux catégories : 1° les *fers métis*, qui cassent à chaud ; ils doivent cette propriété à la présence d'une petite quantité de soufre et d'arsenic ; 2° les *fers tendres*, qui contiennent du phosphore, et qui cassent à froid ; leur cassure est à gros grains brillants.

Les *fers aigres*, qui, cassant à froid et à chaud, ne peuvent être appliqués à aucun usage.

Le fer fondu cristallise en cubes ou en octaèdres, quand on l'abandonne à un refroidissement lent. Le fer peut même cristalliser sans perdre l'état solide ; cette propriété exerce une grande influence sur sa ténacité. En effet, lorsqu'on soumet pendant un certain temps du fer nerveux à des vibrations fréquentes, il s'établit dans la masse un mouvement moléculaire qui détermine la cristallisation du métal. Il n'est pas rare de voir une barre de fer de très-bonne qualité se transformer lentement, sous l'influence de vibrations souvent répétées, en fer cristallisé à grandes facettes ; la barre devient alors cassante et perd une grande partie de sa ténacité.

Ce genre de cristallisation s'observe fréquemment dans le fer qui entre dans la construction des ponts suspendus ou dans les essieux des voitures et des locomotives. Pour rendre au fer sa texture nerveuse et sa ténacité, il faut le marteler à chaud, c'est-à-dire le forger. Dans les constructions exposées à des vibrations dues au passage fréquent des voitures, on trouve souvent des clous très-cassants et dont la texture est cristalline. On produit en quelques heures un changement semblable dans des barres de fer que l'on maintient à une température rouge dans un four à recuire, et qu'on laisse refroidir sans les marteler.

Ces propriétés sont d'une grande importance pour l'art des constructions : la pratique a démontré que l'on ne doit pas dépasser la charge de 12 kilogrammes par millimètre carré de section pour les fers d'échantillon moyen, et celle de 20 kilogrammes pour le bon fil de fer non recuit.

La densité du fer ordinaire est de 7,7 ; elle s'élève à 7,9 par le martelage.

Le fer entre en fusion à une température que l'on évalue à 1500° du

thermomètre à air. Il possède une propriété dont les arts tirent un grand parti : il se ramollit à une température qui est bien inférieure à son point de fusion ; dans cet état, on peut lui donner, par le martelage, toutes les formes qu'exige l'industrie. Il se soude à lui-même, sans l'intermédiaire d'un autre métal, et la partie soudée est aussi solide que le reste de la barre dont elle ne peut plus être distinguée.

Le fer est éminemment magnétique ; il partage cette propriété avec le nickel et le cobalt. Le manganèse, qui a été considéré comme faiblement magnétique, n'agit sur l'aiguille aimantée que lorsqu'il contient des traces de fer.

Le fer pur, que l'on nomme *fer doux*, est attiré par l'aimant : il se comporte comme un aimant lorsqu'il est en contact avec un aimant, ou qu'il se trouve à une très-petite distance de ce dernier corps ; mais il perd immédiatement cette propriété lorsqu'il n'est plus sous l'influence de l'aimant. Les fers carburés, tels que l'acier et la fonte, ne perdent pas leurs propriétés magnétiques, lorsque l'action de l'aimant a cessé. A la température du rouge blanc, le fer n'a plus d'action sur l'aiguille aimantée.

Le fer peut se conserver indéfiniment à la température ordinaire dans l'air et l'oxygène secs : chauffé au contact de l'air, il absorbe l'oxygène et se recouvre d'une pellicule très-mince d'oxyde qui présente, à mesure qu'elle augmente d'épaisseur, le phénomène des anneaux colorés ; les diverses couleurs apparaissent dans le même ordre et aux mêmes températures pour le fer et pour l'acier. Au rouge, le fer s'oxyde rapidement et produit de l'*oxyde des battitures*. A la chaleur blanche, le fer brûle en lançant des étincelles. Si l'on introduit dans un flacon contenant de l'oxygène du fer préalablement chauffé, il brûle dans ce gaz avec éclat. Lorsqu'on présente à la tuyère d'un soufflet un morceau de fer chauffé au blanc, il brûle avec la même intensité que dans l'oxygène. La combustion du fer est également très-rapide, lorsqu'on fait tourner rapidement dans l'air une tige de fer chauffée au rouge et attachée à un fil métallique. On doit donc, lorsqu'on travaille le fer, le préserver autant que possible de l'action de l'air. On le recouvre, dans ce but, d'une couche de sable fin qui forme avec l'oxyde de fer un silicate fusible, et qui préserve le métal de l'action de l'oxygène.

Tout le monde sait qu'en frappant vivement un morceau de fer avec un corps dur, comme le silex, on en fait jaillir des étincelles, qui peuvent ensuite enflammer des matières très-combustibles comme l'amadou. Ce phénomène est dû à une combustion du fer ; en battant le briquet au-dessus d'une feuille de papier, on reconnaît que chaque fragment de métal, porté à une température élevée par le choc, se change en peroxyde de fer ou en oxydes intermédiaires, qui restent adhérents au papier sous forme de petits grains bruns ou noirs.

Le fer, exposé à l'air humide, se recouvre d'une couche d'oxyde de fer hydraté, qui porte le nom de *rouille*. Dès qu'il s'est produit à la surface

du fer une tache de rouille, le métal s'oxyde avec rapidité : on peut expliquer ce fait en admettant qu'il se forme un élément de pile, dont la rouille est le pôle négatif, et le fer le pôle positif ; le faible courant électrique ainsi produit décompose l'eau dont la rouille est imbibée, et le fer s'oxyde complètement. L'oxydation du fer est accélérée par la présence de l'acide carbonique qui se trouve dans l'air. On préserve le fer de l'oxydation en le recouvrant d'une couche d'un corps gras ou d'un vernis. On peut aussi empêcher le fer de s'oxyder en le maintenant plongé dans une eau qui contient des alcalis ou des sels alcalins en dissolution, tels que la potasse, la soude, la chaux, les carbonates alcalins, le borax, etc. Le fer poli conserve son éclat dans une eau qui contient 1/500 de son poids de carbonate de potasse ou de carbonate de soude.

La rouille qui résulte de l'oxydation lente du fer exposé à l'air humide, contient ordinairement de l'ammoniaque.

Le fer recouvert de zinc est préservé de la rouille : on dit dans ce cas qu'il est *galvanisé*.

Lorsque le fer est chauffé au rouge, il décompose la vapeur d'eau, et donne naissance à des cristaux noirs et brillants d'oxyde de fer magnétique :  $3\text{Fe} + 4\text{HO} = \text{Fe}^3\text{O}^4 + \text{H}^2$ . Cette réaction a été décrite en traitant de la préparation de l'hydrogène.

Quand on fait agir sur le fer de l'acide azotique étendu et froid, il arrive souvent que le métal entre en dissolution sans dégager d'hydrogène : ce gaz se combine avec l'azote de l'acide azotique, et forme de l'azotate d'ammoniaque, tandis que le bioxyde d'azote, produit par la désoxydation partielle de l'acide azotique, se combine avec le sel de protoxyde de fer et colore la liqueur en brun.

Si l'acide azotique est moyennement concentré, il oxyde le fer avec beaucoup d'énergie, dégage d'abondantes vapeurs rutilantes, et produit de l'azotate de sesquioxyde de fer.

L'acide sulfurique agit de deux manières différentes sur le fer : lorsqu'il est concentré, et qu'on élève la température, il forme du sulfate de fer et de l'acide sulfureux :  $2(\text{SO}^3, \text{HO}) + \text{Fe} = 2\text{HO} + \text{FeO}, \text{SO}^3 + \text{SO}^2$  ; s'il est étendu, il détermine la décomposition de l'eau, et produit un dégagement d'hydrogène :  $\text{SO}^3, \text{HO} + \text{Fe} = \text{FeO}, \text{SO}^3 + \text{H}$ .

L'acide chlorhydrique, à l'état gazeux ou en dissolution dans l'eau, produit toujours avec le fer du protochlorure de fer :  $\text{Fe} + \text{HCl} = \text{FeCl} + \text{H}$ .

Lorsqu'on fait arriver de l'acide carbonique dans un flacon renfermant de l'eau privée d'air et de la tournure de fer, l'eau est décomposée : il se dégage de l'hydrogène, et il se forme du carbonate de protoxyde de fer qui reste en dissolution, mais qui se précipite quand on chasse l'excès d'acide carbonique par l'action de la chaleur.

(M. GOLFIER-BESSEYRE.)

## FER PASSIF.

Le fer, mis en contact avec de l'acide azotique fumant et contenant de l'acide azoteux en dissolution, n'est plus attaqué, même quand on enlève l'acide azotique fumant et qu'on le remplace par de l'acide ordinaire : on dit alors qu'il est devenu *passif*; mais le fer passif se dissout avec vivacité quand on élève la température, ou qu'on touche le métal avec une tige de cuivre qu'on retire immédiatement. On admet ainsi deux états particuliers dans le fer : l'un, *actif*, dans lequel le métal est attaqué par les acides; l'autre, *passif*, dans lequel le fer est devenu inattaquable par les acides.

(M. SCHÖNBEIN.)

On a pu faire un élément de pile avec le fer passif fonctionnant comme corps électro-négatif, et le fer actif fonctionnant comme corps électro-positif.

(M. POGGENDORFF.)

D'autre part, un morceau de fer plongé dans l'acide azotique ordinaire, est violemment attaqué; si on le retire, la couche liquide qui y reste adhérente, continue son action; si l'on attend que l'acide ait disparu de la surface du métal et qu'on le plonge de nouveau dans l'acide azotique ordinaire, la couche de rouille se dissout dans le liquide, le fer devient d'un blanc mat et n'est plus attaqué; il est devenu *passif*. En le frottant, il redevient attaqué. Il peut être ramené à l'état passif de la même manière.

Il existe une différence entre la passivité de l'acier et celle du fer :

1° Quand on plonge une tige d'acier dans l'acide azotique ordinaire, il se manifeste autour du métal un bouillonnement rapide et tumultueux, indiquant une action première très-vive de la part de l'acide; mais au bout d'un temps assez court, généralement ayant 20 secondes, le dégagement de gaz cesse subitement, l'acier devient passif. Une tige de fer, placée dans les mêmes conditions, est attaquée d'une manière continue. Tous les aciers, anglais, allemand, fondu, forgé, etc., donnent lieu au même phénomène, et la réaction est si nette qu'on peut l'invoquer comme un caractère distinctif de l'acier.

2° Une tige d'acier, plongée dans l'acide azotique ordinaire, en laissant une partie en dehors du liquide, devient passive; si on introduit à côté de cette tige une autre tige de fer qui s'attaque d'une manière continue, et si l'on fait communiquer les deux tiges, en réunissant les parties qui sont en dehors du liquide ou en touchant le fer avec l'acier dans l'acide même, le fer devient instantanément passif.

3° L'acier conserve sa passivité dans des conditions où elle est complètement détruite dans le fer.

Dès que la température de l'acide atteint 40° centig., le fer perd sa passivité, mais on peut maintenir, aussi longtemps que l'on voudra, une tige d'acier passif dans l'acide azotique bouillant sans qu'il perde sa passivité;

dans cette expérience, il faut rendre l'acier passif au contact de l'acide azotique froid, puis le plonger dans l'acide bouillant.

4° Le fer ne peut rester passif dans de l'acide azotique qui contient une certaine proportion d'acide hypoazotique; si l'on monte un couple dont l'électrode positive est une tige de fer passif plongée dans l'acide azotique, au bout d'une demi-heure environ que le circuit est fermé, l'attaque du fer est déterminée.

L'acier, dans les mêmes conditions, conserve sa passivité pendant un temps plus long; mais lorsqu'une certaine limite est rapidement atteinte, il devient actif.

On attribue souvent la passivité du fer à l'existence d'une couche d'oxyde non salifiable qui se forme électro-chimiquement à la surface du métal; il faudrait donc admettre que le fer à l'état d'acier acquiert une affinité plus grande pour l'oxygène naissant, et que le voile d'oxyde non salifiable qui se produit instantanément à sa surface, est plus adhérent, plus imperméable aux acides que dans le fer. Par toutes ces considérations, il paraît nécessaire de distinguer maintenant l'acier passif du fer passif.

(M. SAINT-EDME.)

La cause de la passivité du fer n'est pas encore trouvée; il est important de soumettre cette intéressante question à de nouvelles recherches.

#### COMBINAISONS DU FER AVEC L'OXYGÈNE.

Le fer se combine avec l'oxygène dans les proportions suivantes :

Protoxyde.....	FeO;
Oxyde magnétique.....	Fe <sup>3</sup> O <sup>4</sup> = FeO, Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ;
Sesquioxyde ou peroxyde.....	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ;
Oxyde des battitures.....	{ 4FeO, Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ;
	{ 6FeO, Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ;
Acide ferrique.....	FeO <sup>3</sup> .

On a signalé en outre l'existence d'un sous-oxyde de fer représenté par la formule Fe<sup>4</sup>O.

(M. MARCHAND.)

#### SOUS-OXYDE DE FER. Fe<sup>4</sup>O.

Le sous-oxyde de fer s'obtient en faisant fondre en globules un fil de fer à la flamme d'un mélange de gaz explosif. Il est noir et susceptible de s'aplatir un peu sous le marteau. Les fragments réduits en poudre se dissolvent difficilement, avec dégagement d'hydrogène, dans l'acide sulfurique étendu ou dans l'acide chlorhydrique; la dissolution contient alors un sel de protoxyde de fer. Le sous-oxyde de fer se dissout dans l'acide azotique. Il peut être réduit par l'hydrogène et laisse du fer métallique.

(M. MARCHAND.)

## PROTOXYDE DE FER. FeO.

Fe. . . . .	350,00	.....	77,78
O. . . . .	100,00	.....	22,22
	<u>450,00</u>		<u>100,00</u>

Le protoxyde de fer est la base des sels de fer au minimum. Il existe dans la nature en combinaison avec un grand nombre d'acides ; uni au sesquioxyde de fer, il constitue l'oxyde de fer magnétique ; on ne le rencontre jamais à l'état isolé.

On n'a pas réussi jusqu'à présent à préparer le protoxyde de fer anhydre. Cet oxyde se précipite à l'état d'hydrate lorsqu'on traite un sel de protoxyde de fer par la potasse ou la soude : il est dans ce cas d'un blanc légèrement verdâtre ; exposé à l'air, il absorbe rapidement l'oxygène, passe d'abord à l'état d'hydrate d'oxyde magnétique qui est coloré en vert et forme ensuite de l'hydrate de sesquioxyde de fer dont la couleur est jaune. Il est soluble dans l'ammoniaque ; cette dissolution, exposée à l'air, laisse déposer du peroxyde de fer.

Lorsque le protoxyde de fer hydraté passe à l'état de sesquioxyde, il se forme toujours de l'ammoniaque.

Il serait possible d'admettre, d'après cette observation, que l'oxydation du protoxyde, ainsi que celle du fer métallique, proviendrait, du moins en grande partie, de la décomposition de l'eau. (M. SARZEAUD.)

L'eau dissout  $\frac{1}{150000}$  de protoxyde de fer. La dissolution possède un goût ferrugineux très-prononcé ; elle se trouble en se peroxydant aussitôt qu'elle est mise en contact avec l'air, et, avant la suroxydation, elle exerce une réaction alcaline. (M. BINEAU.)

Presque toutes les substances organiques ou minérales contiennent du protoxyde ainsi que du sesquioxyde de fer. Les terres arables qui ne sont pas en contact avec l'air, renferment du fer à l'état de protoxyde ; en les exposant à l'air, elles changent de couleur, et leur fer déjà oxydé absorbe encore de l'oxygène et se transforme en sesquioxyde.

Le protoxyde de fer est une base assez énergique ; l'action des alcalis sur une dissolution saline contenant les deux oxydes le prouve d'une manière évidente. Si l'on verse goutte à goutte de l'ammoniaque faible dans une dissolution étendue et chaude de sulfate de protoxyde et de sulfate de sesquioxyde de fer, le sesquioxyde se sépare le premier et, tant qu'il en reste une trace dans le liquide, l'ammoniaque ne déplace pas le protoxyde.

L'hydrate de protoxyde de fer que l'on fait bouillir dans une liqueur alcaline, devient noir ; l'eau est décomposée et il se dégage de l'hydrogène ; le protoxyde de fer passe alors en partie à l'état d'oxyde magnétique. Une transformation semblable a lieu lorsqu'on dessèche l'hydrate de protoxyde de fer.

Le protoxyde de fer est une base énergique qui sature souvent les acides les plus forts.

Cet oxyde prend naissance lorsque le fer se dissout à l'abri de l'air dans les acides sulfurique et chlorhydrique ; on reconnaît que, pour 1 équivalent de fer représenté par 350, il se dégage 1 équivalent d'hydrogène = 12,5.

Le protoxyde de fer est donc formé de 1 équivalent de métal = 350, et de 1 équivalent d'oxygène = 100. Quoique cet oxyde n'ait pas été isolé, on ne conserve donc aucun doute sur sa composition.

SESQUIOXYDE OU PEROXYDE DE FER.  $Fe^2O^3$ .

Fe <sup>2</sup> .....	700,00	.....	70,00
O <sup>3</sup> .....	300,00	.....	30,00
	1000,00		100,00

Le peroxyde de fer est désigné souvent sous les noms de *rouge d'Angleterre*, *safran de mars astringent*, *safran apéritif*.

Cet oxyde se trouve en abondance dans la nature : on peut l'obtenir artificiellement par plusieurs méthodes ; sa couleur et quelques-unes de ses autres préparations varient avec son mode de préparation.

Le sulfate de protoxyde de fer, soumis à l'action de la chaleur, laisse pour résidu un peroxyde de fer pulvérulent, d'un beau rouge, qui porte le nom de *colcothar* :  $2(FeO, SO^3) = SO^3 + SO^2 + Fe^2O^3$ . Le colcothar est souvent employé en peinture à cause de sa belle couleur rouge.

Le sulfate de protoxyde de fer, calciné au rouge vif avec trois fois son poids de sel marin, donne un oxyde cristallisé en belles paillettes, d'un violet foncé, presque noir, semblables aux cristaux d'oxyde de fer que l'on trouve dans les cratères des volcans. Le sel marin se volatilise et n'agit que mécaniquement dans cette préparation.

L'azotate de peroxyde de fer, soumis à la calcination, laisse un résidu d'oxyde de fer qui est presque noir.

Le sesquioxyde de fer, employé pour le brunissage de l'or et de l'argent, peut être obtenu par le grillage du persulfure de fer ; l'opération doit être continuée jusqu'à ce que tout le soufre soit oxydé et chassé : elle exige beaucoup de temps et, vers la fin du grillage, une forte chaleur.

Pour obtenir le sesquioxyde de fer anhydre, on fait dissoudre dans l'eau une quantité de sulfate de fer suffisante pour que le sel ne cristallise pas ; on filtre et on ajoute peu à peu une dissolution concentrée d'acide oxalique, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité jaune ; le précipité est recueilli sur une toile et débarrassé de toute acidité par des lavages avec de l'eau. Le précipité obtenu est soumis à l'action de la chaleur après avoir été exprimé ; la décomposition du sel s'opère et l'oxyde rouge qui se sépare, présente un grand degré de ténuité.

(CH. VOGEL.)

Dans ces différents états, le peroxyde de fer présente toujours la même composition.

Le peroxyde de fer n'est pas magnétique ; il peut cependant le devenir dans quelques cas que nous ferons connaître plus loin (Ch. MALAGUTI) ; lorsqu'on le chauffe au rouge blanc, il dégage de l'oxygène et se transforme en oxyde magnétique : on comprend, d'après cela, qu'il ne se forme jamais de peroxyde de fer, lorsque le fer brûle dans l'oxygène, puisque, à la température produite par cette combustion, l'oxyde magnétique est le seul oxyde de fer qui puisse exister.

Le peroxyde de fer, calciné au rouge, ne se dissout plus que très-lentement dans les acides ; pendant cette calcination, il dégage de la lumière et éprouve un changement moléculaire. La chaleur spécifique de l'oxyde de fer calciné est moindre que celle de l'oxyde avant la calcination.

(M. REGNAULT.)

Le peroxyde de fer est réduit par l'hydrogène à une température peu élevée et donne ainsi du fer pur.

D'après les principes posés par Gay-Lussac, qui ont été développés à l'article *Généralités sur les oxydes*, le sesquioxyde de fer doit avoir moins d'affinité pour les acides que le protoxyde de fer : aussi reconnaît-on qu'il ne sature pas les acides énergiques et qu'il peut être déplacé de ses combinaisons salines par l'hydrate de protoxyde de fer.

On obtient le peroxyde de fer hydraté, soit en exposant à l'air de la tournure de fer humide, soit en précipitant par un alcali un sel de fer au maximum. Dans ce dernier cas, l'hydrate retient toujours une certaine quantité d'alcali, quand on opère avec la potasse ou la soude. L'hydrate ainsi préparé est jaune ; il a pour formule  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^2, 3\text{HO}$ . On trouve dans la nature un hydrate de sesquioxyde de fer qui a pour composition :  $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{HO}$ .

Le sesquioxyde de fer peut servir à transporter l'oxygène de l'air sur les matières organiques et à en hâter la destruction. Cet oxyde fait quelque sorte fonction de réservoir d'oxygène. (M. KUHLMANN.)

L'hydrate de peroxyde de fer, chauffé pendant plusieurs jours à 160 ou 180° avec une dissolution de chlorure de calcium ou de sodium, ou même avec de l'eau pure, se déshydrate complètement ; on obtient ainsi une poudre rouge très-divisée, peu soluble dans l'acide azotique. Cette expérience permet d'expliquer la formation du peroxyde de fer anhydre et pulvérulent qu'on trouve dans des terrains d'origine aqueuse.

(M. DE SÉNARMONT.)

L'oxyde de fer, soumis à la calcination, devient très-dur : celui que l'on trouve dans la nature en masses compactes, présente souvent une grande dureté : après l'avoir poli, on l'emploie sous le nom d'*hématite* pour brunir l'or ou l'argent. Le colcothar sert à polir les glaces et plusieurs métaux.

Le sesquioxyde de fer, préparé par voie humide, est facilement réduit par l'hydrogène : il suffit de l'exposer à un courant de gaz hydrogène et

de le chauffer légèrement : le fer métallique qui en résulte, est tellement divisé qu'il s'enflamme spontanément lorsqu'on le projette dans l'air (fer pyrophorique de Magnus.)

Si l'on fait passer sur du sesquioxyde de fer chauffé au rouge des mélanges formés d'un volume de vapeur d'eau avec un, deux ou trois volumes d'hydrogène, il se produit toujours du protoxyde de fer; mais, un mélange d'un volume de vapeur d'eau et de quatre volumes d'hydrogène, réduit complètement le sesquioxyde à l'état métallique.

Un mélange de volumes égaux de gaz acide carbonique et d'oxyde de carbone produit également du protoxyde de fer quand on le fait agir sur le sesquioxyde et n'altère aucunement le fer métallique. (M. DEBRAY.)

Le peroxyde de fer se dissout dans les flux tels que le verre, le borax, et forme, suivant sa proportion, des verres qui sont à peine colorés ou qui présentent une teinte jaune ou rouge.

Le protoxyde de fer et l'oxyde magnétique donnent au contraire aux flux une couleur verte très-foncée. On conçoit donc que, pour décolorer le verre, on transforme le protoxyde de fer et l'oxyde magnétique en sesquioxyde de fer qui colore beaucoup moins; cette oxydation se fait au moyen du peroxyde de manganèse.

On détermine facilement la composition du peroxyde de fer en dissolvant dans l'acide azotique un poids connu de fer pur. L'azotate de fer ainsi produit est calciné au rouge et laisse un résidu de peroxyde de fer que l'on pèse : l'augmentation de poids que le fer a éprouvée en passant à l'état de sesquioxyde, représente la quantité d'oxygène contenue dans cet oxyde. On trouve ainsi que le peroxyde de fer contient 2 équivalents de fer = 700, et 3 équivalents d'oxygène = 300. Sa formule est  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ . On arrive au même résultat par une méthode inverse, qui consiste à réduire par l'hydrogène un poids connu de sesquioxyde de fer, et à déterminer la quantité d'eau qui se produit et le poids du résidu qui est du fer pur (1).

#### SESQUIOXYDE DE FER ALLOTROPIQUE.

Lorsqu'on fait bouillir pendant sept à huit heures de l'eau tenant en suspension du sesquioxyde de fer hydraté, on observe que la couleur de l'oxyde, d'abord jaune ocreux, devient rouge brique, et que l'oxyde qui avait pour formule  $2\text{Fe}^2\text{O}^3 + 3\text{HO}$ , devient  $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{HO}$ ; de plus, quoiqu'il soit hydraté, il n'est qu'à peine attaqué par l'acide azotique concentré et bouillant, et l'acide chlorhydrique concentré ne le dissout plus qu'à l'aide de l'ébullition ou par une digestion très-prolongée.

Dans ce nouvel état, le sesquioxyde de fer ne présente plus le phénomène de l'incandescence quand on le soumet à l'action de la chaleur. S'il

(1) Comme le peroxyde de fer constitue le principal minerai de fer, tout ce qui est relatif à son état naturel sera examiné à l'article *Minerais de fer*.

est chauffé au rouge sombre, et mis en contact avec un mélange d'acide tartrique et de cyanoferrure de potassium, il ne se transforme pas en bleu de Prusse, comme cela aurait lieu infailliblement avant l'ébullition.

Enfin, l'acide acétique, ou une dissolution étendue d'acide azotique ou chlorhydrique, dissout l'hydrate de sesquioxyde de fer, modifié par l'ébullition, en donnant naissance à une liqueur rouge brique, très-colorée, paraissant limpide lorsqu'on l'interpose entre l'œil et la lumière, tandis que, vue par réflexion, elle semble tout à fait trouble. Cette liqueur ne possède aucun des caractères communs aux sels à base de sesquioxyde de fer; elle est précipitée par la plus petite trace d'un sel alcalin ou d'un sulfate, et laisse déposer, lorsqu'elle est mêlée avec de l'acide azotique ou chlorhydrique concentrés, un nouveau précipité rouge grenu, qui disparaît dans un excès d'eau distillée.

L'hydrate de sesquioxyde de fer, après avoir subi l'action de l'eau bouillante, relie toujours en combinaison très-intime une certaine proportion d'eau, lorsqu'on n'élève pas la chaleur du bain au-dessus de 100 degrés. L'hydrate  $2\text{Fe}^2\text{O}^3 + 3\text{HO}$ , après deux ou trois minutes seulement d'ébullition, perd un tiers de l'eau qu'il renferme, et présente alors la composition  $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{HO}$ , déterminée par 40,1 pour 100 d'eau.

En cet état, il est encore très-incomplètement modifié; car il régénère aisément le bleu de Prusse, et se dissout en grande partie dans l'acide azotique.

Lorsqu'on le maintient ensuite pendant plusieurs heures dans l'eau bouillante, sa composition ne varie plus, mais les symptômes de la modification se manifestent dès lors avec la plus grande netteté.

En continuant à chauffer, on constate, après un temps assez long, une perte dans la quantité de l'eau combinée; mais cette perte n'augmente qu'avec beaucoup de lenteur, et, après plusieurs jours d'ébullition, l'hydrate renferme encore 7 à 8 pour 100 d'eau.

Il paraît résulter de ces observations que la formule  $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{HO}$  exprime tout au moins la proportion maximum de l'eau d'un hydrate dans lequel l'oxyde de fer subit à 100 degrés la modification allotropique qui le constitue à l'état indifférent ou passif.

*Préparation du sesquioxyde de fer allotropique par l'action de la chaleur sur l'acétate de sesquioxyde de fer.* — L'acétate de sesquioxyde de fer, obtenu par les méthodes ordinaires et par l'emploi de liqueurs froides, est coloré en rouge vineux et présente tous les caractères des sels de fer au maximum. Lorsqu'on élève sa température jusqu'à un degré voisin de l'ébullition, sa coloration devient tout à coup quatre à cinq fois plus intense, et il dégage une odeur prononcée d'acide acétique, sans qu'il se produise aucun dépôt. Le sel est alors devenu plus basique et il faut un repos de quelques jours pour régénérer l'acétate neutre avec ses propriétés ordinaires.

L'acétate de fer, soumis à l'ébullition, dégage constamment des va-

peurs d'acide acétique, et au bout d'une demi-heure environ, il laisse déposer tout le fer à l'état d'hydrate modifié. La présence d'une certaine quantité de certains sels suffit pour produire immédiatement ce dépôt, dès qu'on fait bouillir la liqueur.

Si, au lieu de faire bouillir l'acétate de sesquioxyde de fer, on le chauffe au bain-marie dans un vase bouché, en maintenant la température à près de 100 degrés, la dissolution paraît trouble et opaque, lorsqu'elle est vue par réflexion, mais, par transmission, elle semble tout à fait limpide et homogène. L'acétate ainsi transformé a perdu la saveur métallique des sels de fer et ne présente plus que celle du vinaigre; si la chaleur du bain a été suffisamment prolongée, le cyanoferrure de potassium ne détermine plus dans la liqueur aucun précipité.

Lorsqu'on précipite, soit par le carbonate de soude, soit par l'acide sulfurique, l'acétate modifié par l'action de la chaleur, on obtient du sesquioxyde de fer allotropique. (M. PÉAN DE SAINT-GILLES.)

*Préparation du sesquioxyde de fer allotropique au moyen des azotates de fer.* — Lorsque les deux azotates basiques solubles sont renfermés dans des tubes scellés, et plongés pendant quelques heures dans un bain-marie maintenu à l'ébullition, la couleur des deux sels se modifie considérablement; elle passe du rouge brun au rouge-brique: la dissolution, limpide par transparence, paraît trouble, vue par réflexion. En débouchant les tubes, il ne se manifeste aucune odeur d'acide azotique; mais les sels basiques ont acquis de nouvelles propriétés. Une goutte d'acide sulfurique ou chlorhydrique, ou d'une dissolution de sulfate de soude ou de potasse, y occasionne un précipité, tandis qu'avant d'être soumis à l'action de la chaleur, ces sels n'étaient précipitables que par les acides azotique ou chlorhydrique concentrés, et nullement par le sulfate de soude.

Après dix heures d'ébullition, une portion de l'azotate tribasique  $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{AzO}^5$  séparé du précipité au moyen du sulfate de soude, donne les résultats suivants :

L'oxyde de fer et l'acide azotique s'y trouvent dans le rapport 1 : 1,781 tandis que, primitivement, ce rapport était 1 : 0,68. Au bout de 72 heures d'exposition à la chaleur, le liquide, séparé du précipité comme précédemment, présente la composition de l'azotate de fer à 3 équivalents d'acide.

Le précipité d'oxyde obtenu au moyen du sulfate de soude; séché par un courant d'air sec, forme de petites plaques noires, insolubles dans les acides concentrés, mais très-solubles dans l'eau pure, et reproduisant une dissolution trouble par réflexion et limpide par transparence.

Cette dissolution ne donne plus, avec les ferrocyanures, les réactions caractéristiques des sels de fer, et peut être précipitée de nouveau par les acides et le sulfate de soude en reproduisant de nouveau l'oxyde de fer soluble.

Cet oxyde a donné à la calcination des nombres qui se rapprochent

beaucoup de ceux du sesquioxyde de fer allotropique obtenu au moyen de l'acétate de fer.

Ainsi la chaleur exerce sur les azotates basiques une action analogue à celle qu'elle produit sur l'acétate de sesquioxyde de fer, à cette différence près que, tandis que l'acétate de sesquioxyde de fer est décomposé d'une manière complète en sesquioxyde de fer et en acide acétique, les azotates basiques sont décomposés en oxyde et azotate neutre, ce dernier sel résistant à la décomposition. L'oxyde qui se forme dans les deux cas est l'oxyde de fer allotropique.

La lumière exerce sur ces corps la même action que la chaleur.

Trois flacons convenablement bouchés et contenant les trois azotates solubles, ont été soumis à l'insolation pendant cinq mois. L'azotate neutre a conservé sa limpidité et sa composition primitive, tandis que les deux sels basiques ont été modifiés en grande partie.

(M. SCHEURER-KESTNER.)

#### SESQUIOXYDE DE FER MAGNÉTIQUE.

Le fer en poudre, étant complètement peroxydé par le grillage, ne perd pas la propriété d'être attiré par l'aimant. Cette observation avait déjà été faite par M. Pelouze et communiquée à M. Becquerel.

Mais, à côté de ces faits, où la corrélation du magnétisme et de l'état cristallin paraît manifeste, il y en a d'autres qui sont, séparés par une ligne de démarcation très-profonde.

Il existe des hydrates amorphes de peroxyde de fer, qui, tout en n'étant pas magnétiques par eux-mêmes, n'en laissent pas moins, après une légère calcination, un peroxyde de fer très-magnétique, tandis que d'autres sels et d'autres hydrates de fer ne donnent pas, par la calcination, du peroxyde de fer attirable à l'aimant.

Nous allons examiner les conditions où le chimiste doit se placer pour obtenir du peroxyde de fer magnétique ou non magnétique.

Toutes les fois qu'un carbonate ou un sel organique à base de protoxyde de fer est suffisamment chauffé à l'air pour qu'il y ait élimination complète de l'acide, le peroxyde de fer très-pur qui en résulte est toujours très-magnétique.

(M. MALAGUTI.)

Le protoxyde, séparé d'un protosel de fer quelconque par l'ammoniaque, passe, comme on sait, à l'état de peroxyde hydraté par l'exposition à l'air, en déterminant une formation d'ammoniaque qu'il fixe. Si l'on torréfie légèrement cet hydrate, dès que sa suroxydation est complète, on obtient un peroxyde de fer très-pur et très-magnétique.

La rouille ordinaire, dès qu'elle a été purifiée par un fort aimant et amenée à ne pas donner le moindre signe de magnétisme, est formée, ainsi qu'on le sait, de peroxyde de fer hydraté très-légèrement ammoniacal. Vient-on à la chauffer, le peroxyde de fer anhydre qu'elle laisse, sera fortement attirable à l'aimant.

On doit bien remarquer que ces peroxydes de fer magnétiques ne contiennent pas la plus petite trace de protoxyde de fer; car, outre que les réactifs les plus sensibles n'y accusent pas la présence de ce corps, leur magnétisme persiste même après qu'ils ont été déflagrés avec du chlorate de potasse.

Tous ces peroxydes de fer, attirables à l'aimant, perdent en outre leur magnétisme lorsqu'on les expose pendant longtemps à une très-haute température, ou lorsqu'on les dissout dans un acide. Il n'en est pas pour ces oxydes comme pour l'oxyde magnétique ordinaire, qui peut entrer en combinaison avec un acide et sortir de la combinaison sans que son magnétisme en soit nullement altéré et qui conserve encore son magnétisme après avoir subi l'influence prolongée d'une très-forte chaleur.

Ce que nous venons de dire montre comment on prépare le peroxyde de fer non magnétique. On n'a qu'à décomposer, par un alcali, un sel quelconque à base de peroxyde de fer; l'hydrate qui se déposera, ne sera magnétique, ni avant, ni après la calcination, et il en sera de même du peroxyde provenant de la suroxydation du protoxyde de fer combiné avec un acide minéral. Ainsi le dépôt qu'abandonne une dissolution de protosulfate ou de protochlorure de fer, et qui est composé presque entièrement de peroxyde de fer hydraté, ne peut pas devenir attirable à l'aimant.

Dans tous ces phénomènes, il y a quelque chose qui rappelle l'*activation*; car le peroxyde de fer amorphe n'est très-magnétique que lorsqu'il dérive d'un protoxyde préparé avec un fer qui a été combiné avec du carbone ou avec de l'azote.

La première de ces deux conditions pourrait seule servir à expliquer le phénomène.

En effet, en partant de ce fait que l'oxyde magnétique normal ou l'oxyde ferroso-ferrique ne perd pas son magnétisme lorsque, sous l'influence de la chaleur, il passe à l'état de peroxyde, on pourrait se demander si, pendant la calcination d'un sel organique à base de protoxyde de fer, il ne se formerait pas d'oxyde magnétique normal, qui conserverait ensuite son magnétisme malgré son passage à l'état de peroxyde; mais là où il n'y a primitivement que de l'hydrate de sesquioxyde de fer et des traces d'ammoniaque (tel est le cas de la rouille), comment pourrait-on supposer que, sous l'influence d'une légère torrification, et grâce au pouvoir réducteur d'une trace d'ammoniaque, il se formât assez d'oxyde ferroso-ferrique, pour communiquer, après s'être suroxydé, un magnétisme très-prononcé à la masse entière. (M. MALAGUTI.)

Des expériences récentes paraissent cependant conduire à des résultats opposés à ceux que nous venons d'indiquer.

Ainsi, on a observé que la chaleur décompose avec facilité le citrate de protoxyde de fer au contact de l'air et qu'on obtient, par une légère calcination, un résidu rougeâtre attirable à l'aimant, mais que si l'on

prolonge l'action de la chaleur et que l'on divise la matière au moyen d'un fil de platine, cette propriété magnétique disparaît peu à peu presque complètement. Lorsque ce résidu, calciné à l'air, n'est plus attirable à l'aimant, il est complètement changé en sesquioxyde de fer et il ne contient plus la moindre trace de protoxyde.

L'expérience a montré en outre que le carbonate de protoxyde de fer, exposé au contact de l'air et de l'humidité, devient d'un rouge vif en se transformant lentement en hydrate de sesquioxyde et que, dans ce dernier état, il est très-légèrement attirable à l'aimant lorsqu'il contient encore quelque trace de protoxyde de fer : cette propriété magnétique devient plus faible par la calcination et disparaît en prolongeant l'action de la chaleur.

Le carbonate de protoxyde de fer, non altéré, n'est pas attirable à l'aimant ; mais si on le chauffe hors du contact de l'air de manière à pouvoir recueillir les gaz qui se dégagent, on trouve, parmi ceux-ci, de l'oxyde de carbone qui a été caractérisé par son insolubilité dans une solution de potasse caustique et dans le pyrogallate de potasse, par sa solubilité dans le protochlorure de cuivre, et par la propriété dont il est doué de se changer complètement en acide carbonique lorsqu'on le fait détoner avec un excès d'oxygène.

Il est donc évident que, par l'action de la chaleur, l'acide carbonique du carbonate de protoxyde de fer s'est partiellement décomposé et qu'il a suroxydé le protoxyde : en effet, on constate dans le résidu la présence du protoxyde de fer, du sesquioxyde et de l'oxyde salin ; ce résidu est en outre attirable à l'aimant.

En faisant intervenir l'action de l'air sur ce résidu et en prolongeant l'action de la chaleur, la propriété d'être attirable à l'aimant diminue progressivement, tandis que la proportion de sesquioxyde qui se forme, augmente ; et lorsque toute la masse est changée en sesquioxyde de fer, elle cesse d'être sensible à l'aimant. Les dosages faits sur les gaz dégagés et sur le résidu qu'on obtient par la calcination du carbonate de protoxyde de fer, viennent à l'appui des faits énoncés. (M. DE LUCA.)

Nous devons toutefois faire observer que, en calcinant à l'air pendant longtemps, mais à une faible température, du citrate de protoxyde de fer, en faisant déflager le résidu avec du chlorate de potasse, en lavant et en desséchant, on obtient un résidu qui est très-attirable à l'aimant et dont la dissolution chlorhydrique, essayée immédiatement au moyen du prussiate rouge de potasse et du permanganate de potasse, ne paraît pas contenir de protoxyde de fer. (M. MALAGUTI.)

Nous venons d'exposer les faits qui se rapportent au magnétisme du sesquioxyde de fer. Des recherches nouvelles sont donc nécessaires pour lever les incertitudes que présente encore cette question.

Il paraît du reste que le peroxyde de fer magnétique perd cette propriété lorsqu'on l'expose à une température très-élevée : cette observation peut expliquer les contradictions dont nous venons de parler.

## FERRITES DE POTASSE ET DE SOUDE.

Le sesquioxyde de fer paraît se comporter comme un acide en présence des bases énergiques, comme la potasse et la soude; on peut alors lui donner le nom d'acide *Ferreux* qui produirait des ferrites en se combinant aux différentes bases. Il peut, sous l'influence de la chaleur, chasser l'acide carbonique des carbonates alcalins. On obtient facilement des combinaisons formées par la combinaison du sesquioxyde de fer avec la potasse ou la soude, en calcinant au contact de l'air les oxalates doubles de peroxyde de fer et de potasse ou de soude: il se forme un composé de potasse et de sesquioxyde de fer, d'un jaune verdâtre, qui se décompose au contact de l'eau et donne de l'oxyde de fer.

(M. MITSCHERLICH.)

On peut également produire une combinaison de sesquioxyde de fer et de potasse en chauffant au rouge un mélange de 1 partie de fer et 2 parties de nitre.

(M. FREMY.)

Le peroxyde de fer récemment précipité se dissout en très-petite quantité dans une dissolution concentrée de potasse caustique. (M. WÖHLER.)

FERRITE DE CHAUX.  $4\text{CaO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$ .

Le sesquioxyde de fer se combine avec la chaux et forme ainsi un composé représenté par la formule  $(\text{CaO})^4, \text{Fe}^2\text{O}^3$ .

Le *ferrite de chaux* est une poudre légère, amorphe, insoluble dans l'eau, d'une blancheur parfaite, bien qu'elle contienne 42 pour 100 d'oxyde de fer. Ce composé n'est pas altéré quand on le fait bouillir avec une dissolution de potasse caustique; mais il est décomposé par les acides, même les plus faibles, qui se combinent avec la chaux et l'oxyde de fer. L'acide carbonique et les carbonates alcalins transforment le ferrite de chaux en un mélange de sesquioxyde de fer et de carbonate de chaux; cette décomposition s'opère assez rapidement, au contact de l'air. L'eau pure ou l'eau sucrée n'enlèvent aucune trace de chaux au ferrite de chaux.

On obtient le ferrite de chaux en versant un excès de potasse dans une dissolution contenant du perchlorure de fer et du chlorure de calcium mélangés dans la proportion de 1 équivalent du premier pour 4 équivalents du second. Il se forme un précipité qui présente d'abord une couleur chamois, car une partie du peroxyde de fer s'est précipitée sans s'unir à la chaux; mais, au bout de quelque temps, la combinaison s'effectue complètement et le précipité devient parfaitement blanc, pourvu toutefois qu'on le préserve de l'action de l'acide carbonique qui le décomposerait. Lorsqu'on fait bouillir la liqueur, le précipité devient immédiatement blanc.

(M. PELOUZE.)

FERRITE DE MAGNÉSIE.  $MgO, Fe^2O^3$ .

Le ferrite de magnésie est obtenu de la manière suivante :

On fait un mélange grossier de magnésie compacte, fortement calcinée, et de sesquioxyde de fer, tous deux en petits grains enfermés dans la même nacelle, et on soumet ce mélange à l'action d'un courant lent et régulier d'acide chlorhydrique gazeux : on trouve deux matières distinctes comme résultat de cette opération, d'abord de la magnésie cristallisée (périclase) légèrement colorée par un peu de sesquioxyde de fer, puis des cristaux brillants, noirs, dont la poussière est aussi presque noire, et qui sont des octaèdres réguliers de  $109^\circ$ , dont les arêtes sont modifiées par des facettes du dodécaèdre rhomboïdal et dont la composition peut être représentée par la formule  $Fe^2O^3, MgO$ .

Le produit ainsi obtenu peut être considéré comme de la magnoferrite pure et exempté du mélange de fer oligiste que M. Rammelsberg y suppose avec raison. (M. H. DEVILLE.)

FERRITE DE ZINC.  $ZnO, Fe^2O^3$ .

Le ferrite de zinc se présente sous la forme de petits cristaux noirs, très-brillants, qui sont des octaèdres réguliers. Sa poussière est d'un brun foncé. L'acide chlorhydrique étendu et froid ne l'attaque pas sensiblement; mais le même acide concentré et bouillant le dissout complètement.

On obtient le ferrite de zinc en maintenant au rouge blanc pendant plusieurs jours un mélange de 1 partie de peroxyde de fer, 2 parties d'oxyde de zinc et 2 parties d'acide borique. La masse est mise en digestion avec de l'acide chlorhydrique étendu et froid qui dissout le borate de zinc et laisse déposer un sable noir et cristallin qui est du ferrite de zinc pur.

Le minéral connu sous le nom de *franklinite* présente les mêmes propriétés physiques que le ferrite de zinc; mais il contient une certaine quantité de manganèse. On peut le considérer comme un mélange de ferrite de zinc et de ferrite de protoxyde de manganèse. (EBELMEN.)

OXYDE DE FER MAGNÉTIQUE.  $Fe^3O^4, FeO, Fe^2O^3$ .

Fe <sup>3</sup> .....	1050,00	72,41
O <sup>3</sup> .....	400,00	27,59
	1450,00	100,00

On peut obtenir cet oxyde en faisant passer de la vapeur d'eau sur du fer porté au rouge, ou en chauffant dans un creuset un mélange de protochlorure de fer et de carbonate de soude. (MM. LIEBIG ET WÖHLER.)

Le protoxyde de fer hydraté, soumis à l'action de l'eau bouillante, dégage de l'hydrogène et se transforme en oxyde magnétique.

On prépare l'hydrate d'oxyde de fer magnétique en précipitant par l'ammoniaque un mélange à équivalents égaux de sulfates de protoxyde et de sesquioxyde de fer. Il est indispensable de verser le mélange des sels de fer dans l'ammoniaque ; car en faisant le contraire, comme il existe une différence entre l'affinité du protoxyde de fer et celle du peroxyde pour les acides, le sel de fer au maximum serait complètement précipité avant que le sel au minimum commençât à se décomposer : on aurait alors un mélange et non une combinaison des deux oxydes.

L'hydrate d'oxyde de fer magnétique est d'un vert très-foncé : quand on le soumet à la dessiccation, il se réduit en une poudre noire. A l'état hydraté, cet oxyde de fer est magnétique comme à l'état anhydre.

(M. ABICH.)

L'oxyde de fer magnétique est considéré généralement comme une combinaison de protoxyde et de sesquioxyde de fer ; il correspond à l'oxyde rouge de manganèse,  $MnO, Mn^2O^3$ , et constitue un véritable ferrite de protoxyde de fer,  $FeO, Fe^2O^3$ . On connaît du reste plusieurs autres oxydes doubles qui correspondent à l'oxyde de fer magnétique, et qui sont formés par la combinaison d'un protoxyde et d'un sesquioxyde.

Si l'oxyde de fer magnétique est mis en digestion dans un flacon bouché avec moins d'acide chlorhydrique qu'il n'en exige pour se dissoudre, le protoxyde de fer se dissout, et il reste du sesquioxyde de fer rouge.

L'hydrate de sesquioxyde de fer précipité par l'ammoniaque, bien lavé, mais non desséché, que l'on fait bouillir avec de l'eau et de la limaille de fer, produit un dégagement de gaz hydrogène : le fer s'oxyde et passe à l'état de protoxyde de fer, jusqu'à ce que le sesquioxyde de fer soit transformé en oxyde de fer magnétique.

Le sesquioxyde de fer a exercé ici la même action qu'un acide.

L'oxyde de fer magnétique ainsi formé se présente sous la forme d'une masse noire pulvérulente, qui contient de l'eau chimiquement combinée. On le sépare de l'excès de limaille de fer par suspension et lévigation ; quelques sels de protoxyde de fer, surtout l'arséniate et le phosphate, s'oxydent avec beaucoup de facilité, jusqu'à ce que la base ait passé à l'état d'oxyde de fer magnétique : la couleur de l'arséniate devient alors verte, et celle du phosphate, bleue. En versant de la potasse caustique, on obtient un oxyde noir magnétique. (MM. PREUSS ET WOHLER.)

L'oxyde de fer magnétique, qui porte aussi le nom d'*éthiops martial*, se prépare pour les usages de la pharmacie, en mêlant de la limaille de fer avec assez d'eau pour la bien humecter. Ce mélange, exposé à l'air dans un vase ouvert, produit une élévation de température ne dépassant pas + 49 degrés. (M. GUIBOURT.)

Le fer passant à l'état de protoxyde de fer dégage une petite quantité d'hydrogène et le reste du métal s'oxyde aux dépens de l'air.

## ÉTAT NATUREL.

L'*aimant naturel*, où oxyde de fer magnétique, constitue des dépôts plus ou moins considérables dans les terrains anciens, et ne se présente pas dans les terrains de sédiment. Il est ordinairement en masses compactes et forme quelquefois des montagnes entières, comme à Taberg, en Suède. Son aspect est métallique; il est très-magnétique et souvent même magnétipolaire; on le trouve cristallisé en octaèdres réguliers. Sa densité est 5,09.

Cet oxyde constitue un excellent minerai de fer, qui fait la principale richesse de la Suède et de la Norwége; le fer qu'on en extrait, est presque toujours pur.

## OXYDE DE FER DES BATTITURES.

$4\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$  (M. BERTHIER).

$6\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$  (M. MOSANDER).

Lorsqu'on frappe avec un marteau un morceau de fer que l'on a fait rougir pendant un certain temps, on en détache un oxyde noirâtre qui porte le nom de *battitures de fer*; cet oxyde, de même que l'oxyde magnétique, est formé par la combinaison du sesquioxyde de fer avec le protoxyde. L'oxyde des battitures, préparé dans des circonstances différentes, n'a pas présenté à l'analyse la même composition: on a trouvé que cet oxyde peut être représenté par 1 équivalent de sesquioxyde de fer combiné avec 4 équivalents de protoxyde (M. BERTHIER) ou avec 6 équivalents de protoxyde (M. MOSANDER). Il est probable que la composition de l'oxyde des battitures varie avec la durée de l'oxydation et la place même où on le prend; la partie qui est en contact avec le fer, doit contenir moins d'oxygène que celle qui se trouve à la surface.

Un morceau de fer qui avait séjourné pendant vingt-quatre heures dans un fourneau, se trouvait recouvert d'une croûte épaisse de 3 millimètres sur la tranche de laquelle on pouvait voir que la masse était partagé en deux couches distinctes.

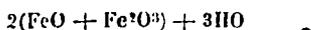
La couche interne était foncée en couleur, bulleuse, sans beaucoup d'éclat et légèrement attirable à l'aimant; la couche externe présentait sur le devant une légère couche de sesquioxyde de fer présentant une nuance rouge; sa cassure était dense, brillante et d'un gris de fer: elle était dure, tenace et plus attirable à l'aimant que la première.

L'analyse séparée de la couche externe et de la couche interne a fait voir que la quantité de sesquioxyde de fer diminuait de dehors en dedans et que, par conséquent, cette couche n'était pas composée d'une masse homogène, tandis que la couche interne l'était. (M. MOSANDER.)

M. Berthier ayant analysé les différentes couches que présentent les battitures de fer non pas séparément, mais ensemble, et s'étant servi de croûtes d'oxyde beaucoup plus minces, a trouvé dans ses expériences,

de 34 à 36 pour 100 de sesquioxyde de fer; d'où il conclut que cette masse constitue un nouveau degré d'oxydation du fer, dans lequel le métal se trouverait combiné avec une quantité d'oxygène qui serait à l'oxygène contenu dans le protoxyde de fer comme 7 est à 6.

En opérant par voie humide, on s'aperçoit que le protoxyde et le sesquioxyde de fer peuvent s'unir entre eux en deux proportions différentes, et fournir deux oxydes doubles hydratés; le premier, un oxyde basique ayant pour formule :



Le second, un oxyde indifférent qui se représente par



Ces deux oxydes sont noirs, attirables l'un et l'autre à l'aimant. Mais tandis que le premier forme avec les acides des sels particuliers, le second se dédouble dans les mêmes circonstances en sel de protoxyde et en sel de sesquioxyde de fer, qui cristallisent séparément.

Ces deux oxydes sont obtenus parfaitement purs en versant dans la potasse ou la soude bouillante en excès, une solution formée d'équivalents égaux de sulfates de protoxyde et de sesquioxyde de fer pour le premier, et de 6 équivalents de sulfate de protoxyde de fer pour un équivalent de sulfate de sesquioxyde de fer pour le second.

En faisant la précipitation au sein d'une liqueur bouillante, les précipités prennent une cohésion qui les rend inaltérables au contact de l'air au moment de leur formation. (M. LEFORT.)

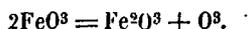
ACIDE FERRIQUE.  $\text{FeO}^3$ . — FERRATES.  $\text{MO,FeO}^3$ .

Fe .....	350,00	.....	53,84
$\text{O}^3$ .....	300,00	.....	46,16
	<hr/>		<hr/>
	650,00		100,00

On a découvert récemment une combinaison de fer et d'oxygène qui est plus oxygénée que le sesquioxyde, et qui a été nommée *acide ferrique* (1). (FREMY.) La découverte de l'acide ferrique, qui correspond par sa composition à l'acide manganique, est venue confirmer les analogies qui existaient déjà entre le fer et le manganèse.

L'acide ferrique n'est pas connu à l'état de liberté; il n'existe qu'en combinaison avec les bases et forme des sels qui sont représentés d'une manière générale par la formule  $\text{MO,FeO}^3$ .

Lorsqu'on cherche à isoler l'acide ferrique en traitant un ferrate par un acide, on le transforme en oxygène et en sesquioxyde de fer :



C'est en déterminant la quantité de sesquioxyde de fer qui se dépose,

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métalliques*.

et la quantité d'oxygène qui se dégage lorsqu'on traite un ferrate par un acide, que l'on a pu fixer la composition de l'acide ferrique.

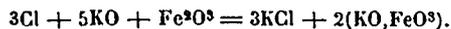
Le ferrate de potasse s'obtient par voie sèche ou par voie humide :

1° En chauffant au rouge blanc du fer avec du nitre. On peut aussi calciner 1 partie de peroxyde de fer avec 4 parties de nitre.

Pour préparer le ferrate de potasse par ce procédé, on mêle intimement de la limaille de fer très-fine, avec le double de son poids d'azotate de potasse sec. Le mélange ainsi formé est projeté par petites portions dans un creuset de Hesse légèrement rouge; il brûle, au bout de quelques instants, avec une faible détonation. Lorsque la déflagration est terminée, on retire la masse poreuse et gonflée et on la laisse refroidir sous une cloche de verre au-dessus de l'acide sulfurique. Le ferrate de potasse ainsi préparé renferme de l'azotite de potasse qui s'oxyde peu à peu aux dépens de l'acide ferrique; il se précipite alors du sesquioxyde de fer et la liqueur se décolore.

2° En calcinant un mélange de fer et de peroxyde de potassium.

3° En faisant passer un courant de chlore dans une dissolution très-concentrée de potasse qui tient en suspension du peroxyde de fer hydraté :



Pour préparer le ferrate de potasse par cette dernière méthode, on introduit 1 partie d'hydrate de peroxyde de fer récemment précipité dans un flacon qui contient une dissolution de 30 parties de potasse caustique dans 50 parties d'eau, et l'on y fait passer un courant de chlore : il faut avoir soin de maintenir dans la liqueur un grand excès d'alcali, et d'y ajouter à plusieurs reprises des fragments de potasse. Le ferrate de potasse, qui est insoluble dans un excès de potasse, se précipite au bout de quelque temps sous la forme d'une poudre noire, que l'on dessèche sur de la porcelaine déglouée : pour que l'opération soit terminée, il faut que le précipité ne contienne plus de peroxyde de fer et qu'il se dissolve entièrement dans l'eau en un colorant en rose. (FREMY.)

Si l'on décharge, au moyen d'un conducteur de fonte, une forte pile électrique au travers d'une solution de potasse caustique, la liqueur est colorée peu à peu en rouge par l'acide ferrique qui se produit, mais qui ne tarde pas à se décomposer. Le fer en barre ni l'acier ne peuvent former ainsi de l'acide ferrique par l'oxydation du fer. La cause en paraît résider dans la fonte employée, qui contient du carbone et du fer : le carbone et le fer s'oxydent pour se changer en acides; or le fer peut être considéré comme étant à l'état naissant au moment où il se sépare du carbone. (M. POGGENDORFF.)

Si la solution de potasse est concentrée, l'acide ferrique continue à se former sans se décomposer, pourvu qu'on ait la précaution de séparer par un diaphragme poreux la partie positive de la partie négative, dans la liqueur qui doit être décomposée par l'influence de l'électricité.

On obtient de cette façon un liquide rouge foncé : le fer se trouve même quelquefois tapissé de petits cristaux de ferrate de potasse.

La dissolution rouge foncée de ferrate de potasse dans laquelle on a fait dissoudre de l'hydrate de potasse jusqu'à saturation complète, laisse précipiter, sous forme de flocons rouges, du ferrate de potasse insoluble dans une liqueur fortement alcaline. L'acide ferrique est assez stable dans cette combinaison, tant que la liqueur est concentrée; mais, en étendant d'eau la dissolution, l'acide ferrique commence à se décomposer : il se précipite du sesquioxyde de fer avec dégagement de gaz oxygène. Chauffé jusqu'à l'ébullition dans une liqueur étendue, l'acide ferrique se décompose en peu d'instants. Le même phénomène se produit lorsqu'on sature l'alcali par un acide, de manière à éliminer l'acide ferrique. Mais la solution concentrée et fortement alcaline supporte l'ébullition, et lorsqu'elle est étendue de liqueurs saturées d'autres sels inorganiques, tels que le chlorure de potassium, elle ne se décompose pas par l'ébullition. Les sels ammoniacaux et tous les corps inorganiques ou organiques, susceptibles d'absorber de l'oxygène, réduisent l'acide ferrique en sesquioxyde de fer. (FREMY.)

Le ferrate de potasse a été obtenu également en saturant la potasse par un petit excès d'iode, évaporant à siccité, et chauffant au rouge dans un creuset de fer pour décomposer l'iodate de potasse; la dissolution aqueuse de la masse saline est rouge. (M. WALZ.)

Le ferrate de potasse est très-soluble dans l'eau; sa dissolution est d'un beau rouge. Un excès d'alcali le précipite, sans l'altérer, sous la forme de flocons noirs.

Ce sel est d'une grande instabilité; il est décomposé en potasse, en sesquioxyde de fer et en oxygène, par une simple évaporation dans le vide, par une légère chaleur, par la présence des corps divisés ou des matières organiques, par l'action des acides, même les plus faibles. Les alcalis et les hypochlorites donnent de la fixité au ferrate de potasse.

Une dissolution de ferrate de potasse paraît se décomposer plus rapidement sous le récipient d'une machine pneumatique qu'à la pression ordinaire. L'hydrogène sulfuré transforme une dissolution de ferrate de potasse en sulfo-ferrate de potasse; la dissolution devient verte, et produit des précipités roses avec le chlorure de baryum et le chlorure de magnésium. (M. WACKENRODER.)

Le *ferrate de soude* est soluble dans l'eau et présente de l'analogie avec le ferrate de potasse.

Le ferrate de soude n'a pas pu être obtenu par voie sèche en faisant réagir, dans un creuset de Hesse, du fer sur l'azotate de soude, car la soude devenue libre attaque le creuset.

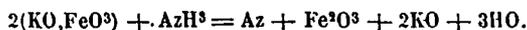
Il est obtenu avec facilité par voie humide, en faisant passer du chlore dans de la soude concentrée qui tient en suspension de l'hydrate de peroxyde de fer. Le ferrate de soude est soluble dans l'eau et donne une dissolution colorée en rouge, qui a beaucoup d'analogie avec celle du

ferrate de potasse : il est impossible cependant de la précipiter par un excès de soude.

Le *ferrate de baryte* se prépare en précipitant le ferrate de potasse par l'azotate de baryte ou le chlorure de baryum.

Ce sel est insoluble dans l'eau et paraît beaucoup plus fixe que les ferrates solubles ; on peut, en effet, le faire bouillir pendant quelque temps dans l'eau sans le décomposer. Les matières organiques exercent peu d'action sur lui. Les acides énergiques en dégagent de l'oxygène et forment des sels de baryte et de sesquioxyde de fer ; mais, lorsqu'on traite le ferrate de baryte par l'acide acétique étendu, il se dissout en donnant une dissolution d'un beau rouge ; cette coloration disparaît sous l'influence de la chaleur.

On ne connaît pas de combinaison d'acide ferrique et d'ammoniaque ; les ferrates solubles sont décomposés par l'ammoniaque ; il se dégage de l'azote, et l'hydrogène de l'ammoniaque transforme l'acide ferrique en sesquioxyde de fer :



On peut obtenir par double décomposition des *ferrates de strontiane, de chaux*, etc. Ces sels sont insolubles et colorés en rouge vif.

Les propriétés de l'acide ferrique et des ferrates présentent donc beaucoup d'analogie avec celles de l'acide manganique et des manganates.

## AZOTURE DE FER.

Le fer, chauffé au rouge sombre dans un tube de porcelaine et soumis pendant plusieurs heures à l'action d'un courant de gaz ammoniac, devient blanc, cassant, peu altérable à l'air (BERTHOLLET, THENARD). Il éprouve alors une augmentation de poids qui peut s'élever jusqu'à 12 pour 100 (MM. SAVART et DESPRETZ) et même jusqu'à 13 pour 100 (M. REGNAULT) de son propre poids. On admet généralement qu'il se forme dans cette réaction un azoture de fer ; mais la composition de ce corps n'a pas encore été déterminée ; quelques chimistes supposent même que ce composé renferme de l'hydrogène.

L'azoture de fer prend encore naissance lorsqu'on soumet l'oxyde de fer à l'action du gaz ammoniac.

L'azoture de fer peut être préparé très-facilement par la méthode suivante :

On introduit dans un tube de porcelaine 200 grammes environ de protochlorure de fer anhydre : on porte le tube au rouge vif et on fait passer sur le sel un courant de gaz ammoniac, desséché au moyen de longs tubes remplis de potasse caustique.

Sous l'influence du gaz ammoniac, le chlorure métallique est décomposé rapidement : il se dégage du chlorhydrate d'ammoniaque et un sel

amidé que l'eau décompose immédiatement en produisant de l'ammoniacque et de l'oxyde de fer.

Après l'opération, on trouve dans le tube une masse boursouflée et fondue en partie, quelquefois grise et souvent aussi métallique, blanche et brillante, qui est l'azoture de fer.

L'azoture de fer, provenant de la décomposition du protochlorure de fer par le gaz ammoniac, jouit de toutes les propriétés de l'azoture de fer obtenu en faisant arriver le gaz ammoniac sur le fer chauffé au rouge.

Cet azoture est facile à réduire en poudre; il est moins oxydable que le fer pur : il est attaqué très-lentement par l'acide azotique, et, au contraire, avec rapidité par les acides sulfurique et chlorhydrique.

L'azoture de fer, en se dissolvant dans les acides, produit des sels de fer et des sels ammoniacaux.

L'azoture de fer s'aimante facilement et d'une manière permanente à la manière de l'acier; mais cette propriété paraît moins développée que dans l'acier ordinaire.

L'azoture de fer est remarquable par sa fixité et se rapproche, sous ce rapport, de l'azoture de titane; il supporte, en effet, une chaleur rouge sans se décomposer. L'oxygène ne l'attaque qu'à une température élevée et le transforme en peroxyde de fer.

L'azoture de fer, chauffé dans une brasque de charbon, se transforme en une masse métallique présentant de l'analogie avec l'acier et acquérant comme lui une grande dureté par l'action de la trempe : si l'azote est resté dans ce nouveau composé, il ne s'y trouve plus au même état que dans l'azoture de fer, car lorsqu'on chauffe dans un courant d'hydrogène le produit cémenté, il ne se dégage pas de traces d'ammoniacque.

La réaction la plus remarquable de l'azoture de fer est celle que ce composé exerce sur l'hydrogène. Lorsqu'on le chauffe légèrement dans ce gaz, il se décompose immédiatement en donnant de l'ammoniacque et en laissant un résidu de fer pur.

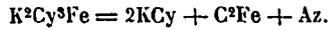
Cette combinaison directe de l'hydrogène avec l'azote contenu dans un azoture métallique, démontre que l'azoture de fer ne pourra manquer d'être employé pour donner de l'azote à d'autres composés.

C'est aussi l'action de l'hydrogène sur l'azoture de fer qui a permis d'analyser bien facilement ce composé. Pour déterminer la composition de l'azoture de fer, il suffit, en effet, d'apprécier la perte que ce corps éprouve quand on le chauffe dans l'hydrogène sec. On arrive ainsi à cette conclusion que l'azoture de fer, préparé par l'action du gaz ammoniac, soit sur le fer, soit sur le protochlorure de fer, contient environ 9,5 pour 100 d'azote et peut être représenté par la formule  $\text{Fe}^5\text{Az}$ . Il est du reste à présumer que le fer peut s'unir à l'azote en plusieurs proportions.

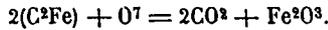
(M. FREMY.)

## CARBURE DE FER.

Le seul carbure de fer à proportions définies que l'on connaisse, est celui qui se forme lorsqu'on calcine au rouge le cyanoferrure de potassium ; ce sel dégage de l'azote et donne comme produit fixe un mélange de carbure de fer  $C^2Fe$ , et de cyanure de potassium :



En traitant par l'eau le produit de la calcination, le cyanure se dissout et le carbure de fer reste sous la forme d'une poudre noire. Ce corps est considéré par quelques chimistes comme un simple mélange de charbon et de fer ; il est insoluble dans l'eau, s'enflamme à l'air avec une grande facilité, et se transforme ainsi en peroxyde de fer et en acide carbonique :



Le meilleur moyen pour obtenir cette combinaison à l'état de pureté consiste à distiller dans une cornue du protocyanure de fer et d'ammoniaque. Il passe d'abord, en même temps que l'eau, du cyanhydrate d'ammoniaque, puis il se dégage du gaz azote. Si, vers la fin de l'opération, on fait rougir le carbure de fer restant, il prend feu et brûle avec rapidité.

Ce phénomène de lumière a la plus grande analogie avec celui qu'on observe quand on chauffe l'hydrate de sesquioxyde de fer ; il repose sur ce que le carbure de fer passe d'une modification isomérique à une autre.

Le bleu de Prusse, chauffé dans des appareils distillatoires, produit un peu de cyanhydrate d'ammoniaque et beaucoup de carbonate d'ammoniaque et il reste dans la cornue du carbure de fer qui produit un phénomène de lumière semblable à celui dont nous venons de parler. Ce carbure de fer contient 2 équivalents de fer et 3 équivalents de carbone. Il est représenté par la formule.



Nous ne ferons que signaler ici les carbures de fer qui portent les noms de *fontes* et d'*acièrs* ; leurs propriétés seront examinées avec détail en traitant de la métallurgie du fer.

HYDRURE DE FER.  $Fe^2H^2$ .

L'hydrure de fer se produit lorsqu'on fait réagir le protoiodure de fer sur le zinc-éthyle, il se forme de l'iodure de zinc, du gaz éthylène et de l'hydrure de fer.



Lorsqu'on ajoute du zinc-éthyle étendu de son volume d'éther à du protoiodure de fer placé dans un tube, sous une couche d'éther, il se manifeste aussitôt un vif dégagement d'un mélange gazeux qui renferme une portion notable d'éthylène. Ce qui reste après l'absorption de l'éthylène par l'acide sulfurique fumant, est un mélange d'éthyle, d'hydrure d'éthyle et d'hydrogène.

Le résidu qui reste dans le tube après la réaction, se présente sous l'aspect d'une poudre noire qui ressemble au fer métallique et qui dégage de l'hydrogène pur lorsqu'on la chauffe doucement. Cette poudre peut se conserver sans altération à l'abri de l'humidité, mais lorsqu'on y ajoute de l'eau, il se dégage immédiatement de l'hydrogène pur et il se forme du protoxyde de fer.

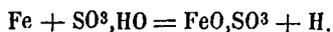
L'acide chlorhydrique décompose l'hydrure de fer avec dégagement d'hydrogène et formation de protochlorure de fer.

(MM. A. WANKLYN et L. CARIUS.)

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE FER.

Avant de donner les caractères des sels de fer au minimum, nous dirons comment on peut obtenir ces composés dans un état de pureté absolue.

Le meilleur procédé pour préparer un sel de fer au minimum à l'état pur consiste à introduire du fil de fer dans un flacon fermé par un bouchon percé, dans lequel s'engage un tube de verre effilé; on verse dans le flacon de l'acide sulfurique étendu, en ayant soin de laisser le fer en excès; il se forme alors du sulfate de protoxyde de fer et il se dégage de l'hydrogène :



Il faut remplir presque entièrement le flacon avec de l'eau acidulée, et, lorsqu'on emploie une certaine quantité de la dissolution, avoir soin de la remplacer par de l'eau distillée et bouillie; sans ces précautions, le sel absorberait de l'oxygène et serait mélangé à du sulfate de peroxyde de fer qui compliquerait les réactions. Du reste, lorsque le sulfate de protoxyde de fer s'est peroxydé, on le ramène facilement au minimum en faisant passer dans la dissolution un excès d'hydrogène sulfuré; on filtre pour séparer le dépôt de soufre qui s'est formé, et on chasse l'excès de gaz par l'ébullition.

Les sels de protoxyde de fer ont une saveur astringente et métallique. Lorsqu'ils sont hydratés, leur couleur est en général verdâtre, comme celle de leurs dissolutions; mais ils deviennent presque blancs quand on les déshydrate par l'action de la chaleur.

Ils ont une grande tendance à s'oxyder à l'air, et leurs dissolutions laissent déposer un précipité ocreux qui consiste en sels basiques de

peroxyde de fer. Les sels de protoxyde de fer se comportent de la manière suivante avec les différents réactifs :

*Potasse.* — Précipité blanc verdâtre, insoluble dans un excès de réactif, se transformant à l'air, d'abord en hydrate vert d'oxyde magnétique, et ensuite en hydrate jaune de sesquioxyde de fer.

*Soude.* — Même réaction.

*Ammoniaque.* — Précipité verdâtre, soluble dans un excès d'ammoniaque. La liqueur exposée à l'air se trouble et laisse déposer un précipité jaune de peroxyde de fer. La présence du chlorhydrate d'ammoniaque empêche la liqueur d'être précipitée.

*Carbonates alcalins, phosphates alcalins.* — Précipité blanc, verdissant à l'air.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc, devenant bleu à l'air au bout de quelque temps, et immédiatement sous l'influence du chlore.

*Cyanoferride de potassium.* — Précipité bleu.

*Tannin.* — Pas de précipité; la liqueur, exposée à l'air, devient d'un bleu noirâtre.

*Chlorure d'or.* — Précipité d'or métallique.

*Acide azotique.* — Coloration brune, surtout à l'aide de la chaleur; le sel se transforme en sel au maximum.

*Acide sulhydrique.* — Pas de précipité, si l'acide est énergique; en présence des acétates alcalins, il se forme un précipité noir de sulfure de fer.

*Permanganate de potasse.* — La dissolution de ce sel se décolore instantanément et le sel de protoxyde de fer se transforme en sel de fer au maximum.

*Sulphhydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir de sulfure de fer, insoluble dans un excès de réactif.

*Acide oxalique.* — Précipité jaune, ne se formant qu'à la longue, et soluble dans l'acide chlorhydrique.

*Succinate et benzoate d'ammoniaque.* — Pas de précipité.

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE SESQUIOXYDE DE FER.

Les sels neutres de sesquioxyde de fer sont d'une couleur jaune, qui devient plus foncée quand la proportion de base augmente. Leur dissolution rougit toujours la teinture de tournesol. Ils présentent avec les réactifs les caractères suivants :

*Potasse.* — Précipité brun d'hydrate de sesquioxyde de fer, insoluble dans un excès de réactif.

*Soude, ammoniaque.* — Même réaction.

*Carbonates et bicarbonates alcalins.* — Précipité d'hydrate de sesquioxyde de fer, accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité de bleu de Prusse.

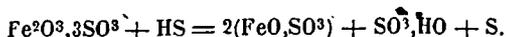
*Cyanoferride de potassium.* — Pas de précipité, légère coloration brun verdâtre.

*Sulfo-cyanure de potassium.* — Coloration d'un rouge intense. Ce réactif permet de découvrir les plus faibles traces d'un sel de fer au maximum.

*Tannin.* — Précipité noir bleu (encre).

*Sulphydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir. Si la quantité de sel de fer est très-faible et si le sulphydrate est employé en excès, la liqueur se colore d'abord en vert et laisse déposer le sulfure de fer au bout de quelque temps.

*Acide sulphydrique.* — Précipité blanc laiteux de soufre; le sel est ramené au minimum et la liqueur devient acide :



*Acide oxalique.* — Pas de précipité; la liqueur se colore en rouge.

*Succinate, benzoate d'ammoniaque.* — Précipité brun.

La présence des matières organiques, telles que l'albumine, l'acide tartrique, empêche souvent la précipitation des sels de fer par les différents réactifs et même par le sulphydrate d'ammoniaque; pour reconnaître, dans ce cas, la présence du fer, on détruit les matières organiques par une calcination au contact de l'air, et on redissout dans l'acide chlorhydrique le résidu qui consiste en oxyde de fer.

#### DOSAGE DU FER, DU PROTOXYDE DE FER, DU SESQUIOXYDE DE FER ET DE L'OXYDE DE FER INTERMÉDIAIRE (1).

Le fer peut exister dans une substance à analyser, à l'état de fer métallique, de protoxyde de fer, de sesquioxyde de fer ou d'oxyde de fer intermédiaire, mais on le détermine seulement à l'état de sesquioxyde de fer. Si la combinaison à analyser contient du fer métallique, du protoxyde de fer ou de l'oxyde de fer intermédiaire, elle doit être dissoute préalablement dans l'acide azotique ou dans l'eau régale; le fer se trouve alors ramené à l'état de sesquioxyde dans la dissolution. Si une liqueur contient du protoxyde de fer ou de l'oxyde intermédiaire de fer, elle est additionnée d'acide azotique, puis chauffée afin de faire passer le fer à l'état de sesquioxyde. Si la dissolution est étendue, l'oxydation complète ne se produit souvent au moyen de l'acide azotique qu'en chauffant la liqueur jusqu'à l'ébullition: l'oxydation peut aussi être opérée en faisant passer du chlore dans la liqueur, ou bien en y ajoutant du chlorate de potasse: dans le dernier cas cependant, il faut qu'il y ait dans la liqueur une quantité suffisante d'acide chlorhydrique et on doit chauffer pour que la décomposition du chlorate de potasse ait lieu. Si la quantité de protoxyde de fer est assez considérable, la liqueur, additionnée d'acide azotique et chauffée

(1) Pour tout ce qui concerne le dosage du fer et des autres métaux, nous avons puisé nos renseignements dans l'ouvrage si complet publié récemment par M. le professeur H. Rose, dont le mérite incontestable nous présentait de sûres garanties. Nous renvoyons à cet excellent traité tous les chimistes qui voudraient faire une étude spéciale de l'analyse.

convenablement, devient noire et presque opaque, sans qu'il se dépose aucun précipité; mais elle redevient bientôt claire. Tout le protoxyde est alors transformé en sesquioxyde. La couleur noire de la liqueur provient de la présence d'une certaine quantité de bioxyde d'azote qui se produit par la décomposition de l'acide azotique et qui est tenue en dissolution par le sel de protoxyde de fer non décomposé existant dans la dissolution.

Si une liqueur ne contient que du sesquioxyde et si on veut opérer la précipitation de ce sesquioxyde, on se sert d'ammoniaque. Le sesquioxyde de fer est ainsi complètement précipité : le précipité est rouge brun, très-volumineux, et se contracte légèrement sur le filtre même pendant le lavage; comme l'alumine, le sesquioxyde de fer précipité se contracte beaucoup par la dessiccation et forme, après la calcination, une masse dure, vitreuse, de couleur brun noir. Si on chauffe la liqueur après la précipitation, le précipité devient un peu plus compacte et un peu plus foncé : ce précipité, après avoir été desséché, est calciné : souvent, le précipité décrépité pendant la calcination; on doit donc opérer avec précaution dans le commencement de la calcination. Le sesquioxyde de fer ne perd pas d'oxygène lorsqu'on le calcine au-dessus d'une lampe, et le filtre peut même être calciné avec le sesquioxyde de fer sans qu'il se produise de réduction lorsque le courant d'air est convenable.

Le sesquioxyde de fer, précipité par l'ammoniaque, est, en raison de son volume, difficile à laver complètement. Le lavage du sesquioxyde de fer qui doit être opéré avec de l'eau chaude, devient plus facile lorsque, après avoir versé plusieurs fois de l'eau sur le précipité, on le laisse se dessécher au contact de l'air jusqu'à ce qu'il n'humecte plus le papier du filtre que par la pression : il est alors très-facile d'en opérer complètement le lavage.

Lorsqu'on a précipité le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque, on ne doit pas filtrer le précipité immédiatement après la précipitation, mais il faut d'abord le laisser se déposer complètement. Si la précipitation a été opérée dans une dissolution chaude, le précipité se dépose très-rapidement.

Lorsque le sesquioxyde de fer n'a pas été complètement lavé, et lorsque, notamment, il contient un peu de chlorure d'ammonium, il peut, par la calcination, se volatiliser un peu de fer à l'état de sesquichlorure de fer, ce qui déterminerait une perte.

On déduit du poids du sesquioxyde de fer la quantité de fer, de protoxyde de fer ou d'oxyde de fer intermédiaire lorsque le fer se trouvait à l'un de ces états dans la substance à analyser.

Le sesquioxyde de fer peut aussi être précipité complètement par l'hydrate de potasse; mais il est alors bien plus difficile à laver, et il contient toujours un peu de potasse : l'analyse donnerait alors une surcharge. Si on a précipité le sesquioxyde de fer par l'hydrate de potasse,

on doit, pendant que le précipité est encore humide, le redissoudre dans l'acide chlorhydrique et le précipiter de nouveau par l'ammoniaque.

Le sesquioxyde de fer est complètement précipité par le carbonate de potasse et le carbonate d'ammoniaque, lorsque la dissolution de sesquioxyde de fer est neutre : si la dissolution contient de l'acide libre, le bicarbonate alcalin qui se forme, retient en dissolution le sesquioxyde de fer qui ne se précipite complètement que lorsqu'on fait chauffer la liqueur pendant quelque temps.

Dans un très-grand nombre de cas, le sesquioxyde de fer est précipité à l'état de sulfure et séparé ainsi des autres substances. Dans ce but, la liqueur, lorsqu'elle est acide, est neutralisée par un excès d'ammoniaque; cet excès d'ammoniaque produit d'abord un précipité de sesquioxyde de fer. On ajoute ensuite du sulfure d'ammonium jusqu'à ce que tout le sesquioxyde de fer se soit transformé en sulfure de fer qui se sépare très-lentement sous forme d'un précipité noir, volumineux; le sulfure de fer précipité se dépose même plus lentement que le sesquioxyde de fer précipité par l'ammoniaque. Lorsque la liqueur qui le surnage est devenue jaunâtre par la présence de l'excès de sulfure d'ammonium, le sulfure de fer est filtré, en ayant soin de ne pas interrompre la filtration une fois qu'elle est commencée, et lavé avec de l'eau additionnée de sulfure d'ammonium.

Souvent la liqueur reste encore colorée en vert, après que le sulfure de fer s'est déposé. Cela a lieu surtout lorsque la liqueur contient de l'acide phosphorique ou des substances organiques, comme l'acide tartrique par exemple. La coloration provient de la présence d'une certaine quantité de sulfure de fer qui ne se dépose souvent qu'au bout de quelque temps. Il faut alors chauffer légèrement pendant quelque temps la liqueur colorée en vert avant de la filtrer, en ayant soin de la préserver du contact de l'air; le sulfure de fer se dépose alors complètement, et la liqueur qui passe au travers du filtre est de couleur jaunâtre. Pendant que la liqueur est encore chaude, on filtre, en ayant soin de couvrir l'entonnoir pour préserver le sulfure de fer du contact de l'air. Le sulfure de fer est ensuite lavé avec de l'eau chaude qui a été additionnée d'un peu de sulfure d'ammonium.

Lorsque de très-petites quantités de fer doivent être précipitées dans une dissolution par le sulfure d'ammonium, cette dissolution, surtout lorsqu'elle contient de grandes quantités de potasse ou de soude, ou bien de carbonate de potasse ou de soude, ou bien d'acide phosphorique et de substances organiques, reste d'abord claire et prend une couleur verdâtre par l'addition du réactif; c'est seulement au bout d'un temps très-long que le sulfure de fer se dépose. — Si la dissolution contient un excès considérable d'hydrate alcalin ou de carbonate alcalin, le sulfure de fer se précipite plus rapidement, lorsque, avant d'ajouter le sulfure d'ammonium, on neutralise d'abord la liqueur au moyen d'un acide.

Le sulfure de fer filtré s'oxyde très-rapidement sur le filtre même sur

lequel il est lavé et sa surface prend au bout de peu de temps une couleur brun rougeâtre pâle qui s'étend peu à peu à toute la masse. Il n'est donc pas possible de déduire du poids du sulfure de fer la quantité de sesquioxyde de fer ; il faut transformer le sulfure de fer en sesquioxyde de fer. Le sulfure de fer encore humide est mis avec le filtre dans un verre à expérience et traité par l'acide chlorhydrique qui le dissout en produisant un dégagement de gaz hydrogène sulfuré ; on chauffe légèrement le tout jusqu'à ce que l'odeur du gaz hydrogène sulfuré ait disparu. On filtre la liqueur, on lave le filtre, on ajoute à la liqueur filtrée de l'acide azotique ou du chlorate de potasse et on chauffe. Le fer qui se trouvait dans la liqueur à l'état de protoxyde de fer, est transformé en sesquioxyde par l'acide azotique et précipité par l'ammoniaque.

Le sulfure de fer ne doit pas être traité immédiatement avec le filtre par l'acide azotique ou par l'eau régale afin de transformer le fer du sulfure de fer en sesquioxyde. Il se produit par l'action de l'acide azotique ou de l'eau régale sur le papier, des substances organiques dont la présence s'oppose à la précipitation du sesquioxyde de fer par l'ammoniaque.

La quantité du fer peut être déterminée dans le sulfure de fer précipité par le sulfure d'ammonium, sans le dissoudre dans l'acide chlorhydrique ; dans ce but, ce sulfure de fer est mélangé avec un peu de soufre en poudre et le mélange est soumis au rouge intense dans un courant de gaz hydrogène, ce qui le transforme en sulfure de fer  $\text{FeS}$ . Le meilleur mode d'opérer est de laver le sulfure de fer précipité avec de l'eau qui contienne du sulfure d'ammonium et, lorsque le sulfure de fer est bien lavé, de le dessécher. Après la dessiccation, le précipité est mis dans le creuset de porcelaine, le filtre est incinéré séparément, la cendre du filtre est ajoutée au précipité et le tout est traité de la manière qui a été décrite, pour la calcination du sulfure de manganèse précipité par l'action du sulfure d'ammonium.

Lorsque la quantité du sulfure de fer obtenu n'est pas très-considérable, on n'a besoin que de calciner fortement le précipité dans un creuset de platine au contact de l'air pour le transformer complètement en sesquioxyde de fer. Mais une calcination plus prolongée est nécessaire pour séparer les dernières portions de l'acide sulfurique qui s'est formé. La volatilisation de l'acide sulfurique est beaucoup accélérée en introduisant dans le creuset de très-petits morceaux de carbonate d'ammoniaque et en chauffant fortement le tout au contact de l'air. Pour être sûr que le sulfure de fer est complètement transformé en sesquioxyde de fer, il faut que, après plusieurs calcinations, deux pesées successives donnent le même poids. — Mais comme, pour de plus grandes quantités de sulfure de fer, la transformation de ce sulfure en sesquioxyde ne s'effectue que difficilement, il vaut mieux opérer comme il a été indiqué précédemment pour doser le sulfure de fer, soit en le desséchant, en l'oxydant et en le déterminant à l'état de sesquioxyde de fer, soit en le mélan-

geant avec du soufre, en traitant le mélange par l'hydrogène à une température rouge intense et en déterminant le fer à l'état de sulfure de fer FeS (1).

Le sesquioxyde de fer peut être précipité par l'ébullition à l'état de sel basique dans certaines dissolutions, et spécialement dans la dissolution de sulfate neutre de sesquioxyde de fer et dans celle de sesquichlorure de fer ; dans ce dernier cas, la précipitation du sel basique n'a lieu que si la dissolution contient des sels alcalins. Du reste, le sesquioxyde de fer n'est complètement précipité de cette manière que lorsqu'on a préalablement ajouté un acétate alcalin à la dissolution. L'acétate de potasse, l'acétate de soude et même la dissolution neutre d'acétate d'ammoniaque conviennent très-bien ; dans le dernier cas, il reste quelquefois en dissolution de légères traces de sesquioxyde de fer. Le sesquioxyde de fer ainsi précipité peut être lavé avec de l'eau bouillante et même avec de l'eau froide. Mais, lorsque la précipitation a été opérée au moyen d'un acétate alcalin fixe, le sesquioxyde de fer précipité doit être dissous de nouveau dans l'acide chlorhydrique et précipité de la dissolution par l'ammoniaque, parce qu'il pourrait contenir de l'oxyde alcalin.

La quantité du sesquioxyde de fer contenu dans une dissolution ou celle du fer qui se trouve dans une substance à analyser peut être déterminée indirectement par une méthode qui s'appuie sur ce que le cuivre n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique à l'abri du contact de l'air, tandis que le sesquioxyde de fer, en se dissolvant dans cet acide, est en même temps transformé en protoxyde ; mais s'il y a en même temps du cuivre, ce dernier se transforme en protochlorure qui, se dissout entièrement dans l'acide chlorhydrique en excès, ou bien se dépose en partie à l'état de poudre blanche ; 2 atomes de cuivre dissous correspondent à 1 atome de sesquichlorure de fer ou à 2 atomes de fer.

La substance à analyser, préalablement réduite en poudre, est dissoute dans un assez grand excès d'acide chlorhydrique ; on peut, si cela est nécessaire, chauffer légèrement pour que la dissolution s'effectue plus facilement. Cette dissolution peut être opérée dans un ballon. S'il reste un résidu qui ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique, il n'est pas nécessaire de le séparer par filtration. Si une portion, ou même la totalité, du fer contenu dans la dissolution y existe à l'état de protochlorure, ce protochlorure doit être transformé complètement en sesquichlorure. Cette transformation ne doit pas être opérée au moyen de l'acide azotique, mais elle doit être effectuée, ou bien en faisant passer dans la dissolution un courant de gaz chlore, ou bien en y introduisant du chlorate de potasse cristallisé. On doit faire bouillir ensuite la dissolution jusqu'à ce que le gaz chlore se soit complètement dégagé. (M. FUCHS.)

La dissolution est étendue d'une quantité d'eau assez grande pour que

(1) Tous ces détails, ainsi que ceux qui suivent, sur le dosage du fer, sont extraits presque textuellement de l'ouvrage de M. H. Rose.

la liqueur remplisse plus de la moitié du ballon ; on y introduit une certaine quantité de cuivre en lames, bien décapé, exempt de fer, dont on a pris exactement le poids ; le ballon est fermé avec un bouchon dans lequel passe un tube de verre d'un petit diamètre ; le tout est porté jusqu'à l'ébullition qui est maintenue jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de modification dans la liqueur. Par l'action du cuivre ajouté, la liqueur devient d'abord brun foncé ; mais, au bout de quelque temps, elle s'éclaircit et devient d'un vert jaunâtre pâle ; la réduction du sesquioxyde de fer à l'état de protoxyde est alors complète. Lorsqu'on cesse de faire bouillir, on doit avoir soin de fermer complètement l'extrémité du tube de verre avec un petit tampon de cire.

Le ballon, après avoir subi un léger refroidissement, est rempli avec de l'eau chaude ; on décante la liqueur pour la séparer du cuivre qui ne s'est pas dissous et on répète encore une fois la même opération. Le cuivre qui ne s'est pas dissous, est enlevé et lavé rapidement, d'abord avec un peu d'acide chlorhydrique étendu et ensuite avec de l'eau froide, puis desséché dans un endroit un peu chaud ; on le pèse et, de la perte de poids que le cuivre a subie pendant l'analyse, on déduit la proportion de fer, de protoxyde de fer, de sesquioxyde de fer, etc., etc., qui était contenue dans la substance.

- Pour que ce mode d'analyse réussisse, il est nécessaire que le fer contenu dans la substance soit complètement dissous dans l'acide chlorhydrique ; il faut en outre employer un excès de cuivre qui ne soit pas trop faible et traiter par un excès d'acide chlorhydrique, afin que tout le protochlorure de cuivre formé y reste autant que possible dissous. On doit surtout avoir soin que l'air ne puisse pas exercer une action nuisible ; il faut, pour l'éviter, porter la liqueur à l'ébullition très-rapidement, après y avoir introduit le cuivre et continuer à la faire bouillir sans interruption. Le cuivre obtenu a ordinairement une surface brunâtre que l'on ne doit pas lui enlever.

La substance peut contenir, en outre, une grande quantité d'autres substances sans que cela ait de l'inconvénient pour le résultat de l'analyse, et notamment de l'acide carbonique, de l'acide silicique, de l'acide phosphorique, de l'acide sulfurique, de l'alumine, de la magnésie, de la chaux, ainsi que les autres bases terreuses, etc., etc. La présence de l'acide arsénique présente de l'inconvénient, parce que, dans ce cas, le cuivre se recouvre d'écaillés d'arséniure de cuivre, d'une couleur gris noirâtre. Tous les oxydes de manganèse peuvent au contraire être mélangés avec la substance, sans que cela ait de l'inconvénient pour le résultat de l'expérience ; il faut seulement, avant d'introduire le cuivre, faire bouillir avec de l'acide chlorhydrique pour transformer les oxydes du manganèse en protochlorure de manganèse.

Il est nécessaire que la substance qui contient du fer, se dissolve entièrement dans l'acide chlorhydrique. Si cela n'a pas lieu, on réduit la substance en poudre fine, on la fait fondre avec trois fois autant de car-

bonate de soude bien desséché et on dissout dans l'acide chlorhydrique la masse fondue ou simplement agrégée.

La proportion de fer que contiennent les minerais de fer, peut de cette manière être déterminée très-exactement.

La méthode précédente permet également de déterminer la proportion réelle du fer contenu dans les différentes modifications de fer métallique et dans les combinaisons du fer avec le carbone, le phosphore et le soufre. Le sulfure de fer et le phosphure de fer doivent être préalablement dissous par l'action du gaz chlore ou par l'action de l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse.

Cette méthode, autrefois très-généralement employée, a été remplacée par la méthode volumétrique au moyen de l'hypermanganate de potasse.

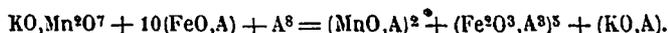
(M. MARGUERITTE.)

Dans cette méthode, d'une si grande importance pour la chimie analytique, la combinaison oxydée du fer que contient la substance ferrugineuse à analyser, doit être ramenée à l'état de protoxyde de fer. Cette réduction était opérée d'abord au moyen de l'acide sulfureux ; mais il vaut mieux se servir de zinc métallique. Lorsqu'on a employé l'acide sulfureux, on doit faire bouillir la dissolution jusqu'à ce que tout l'acide sulfureux libre soit chassé. On ajoute peu à peu à la dissolution une petite quantité d'une dissolution d'hypermanganate de potasse titrée. La couleur rouge de la dissolution d'hypermanganate de potasse disparaît immédiatement, tant qu'il y a encore du protoxyde de fer. Si, en ajoutant une nouvelle goutte de dissolution d'hypermanganate de potasse, la coloration de cette dernière ne disparaît plus et si la liqueur conserve ainsi une teinte rose rouge, cela indique que l'opération est terminée. La dissolution d'hypermanganate de potasse contient une quantité déterminée de ce sel ; du volume de la portion de dissolution employée, on déduit la quantité de fer contenue dans la dissolution à analyser.

Ce mode d'analyse s'applique à l'essai des minerais et des alliages de fer : il est d'une exécution facile et comporte plus d'exactitude que l'essai au creuset brasqué ; on peut aussi l'employer pour l'analyse des mélanges ou des combinaisons de protoxyde et de sesquioxyde de fer, tels que les battitures, les laitiers, etc. Il est fondé sur l'action des sels de protoxyde de fer sur le permanganate de potasse.

Lorsqu'on verse, dans une dissolution acide et très-étendue d'un sel de fer au minimum, une dissolution de permanganate de potasse, le fer se peroxyde immédiatement, en empruntant de l'oxygène au permanganate qu'il décolore. Tant qu'il reste du fer au minimum, le permanganate se décompose à mesure qu'on l'ajoute, et la liqueur prend une teinte jaune pâle très-faible, due au sel de sesquioxyde de fer qui s'est formé ; mais quand tout le fer s'est peroxydé, une seule goutte de permanganate suffit pour communiquer à la liqueur une couleur rose très-franche et facile à reconnaître. Ce changement de teinte indique que l'opération est terminée.

L'équation suivante rend compte de l'action du permanganate de potasse sur un sel de protoxyde de fer dont l'acide est représenté par A :



Un essai par le permanganate de potasse se compose des opérations suivantes :

1° On titre la liqueur normale de permanganate de potasse.

2° On dissout le minerai dans un acide, et on ramène au minimum tout le fer que contient la dissolution.

3° On détermine le volume de liqueur normale nécessaire pour faire passer le fer au maximum.

Pour préparer la liqueur normale de permanganate de potasse, on introduit dans un creuset de terre, et l'on maintient pendant une ou deux heures au rouge sombre, un mélange de 2 parties de bioxyde de manganèse, 1 partie de chlorate de potasse, et 3 parties de potasse à la chaux. La masse refroidie est grossièrement pulvérisée et agitée avec deux ou trois fois son poids d'eau ; on y ajoute, de l'acide azotique étendu de la moitié de son volume d'eau, jusqu'à ce que la liqueur soit d'un violet pur, et on la filtre ensuite sur du verre pilé ou sur de l'amianté, afin d'en séparer le bioxyde de manganèse qu'elle tient en suspension.

Pour déterminer le titre de cette liqueur, on pèse 1 gramme de fil de clavicin qu'on dissout dans 20 à 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant, et l'on étend la dissolution d'un litre d'eau environ. On introduit une partie de cette liqueur dans une burette graduée, dont chaque centimètre cube est divisé en dixièmes, et on la verse goutte à goutte dans la dissolution ferrugineuse à laquelle on imprime un mouvement gyrotoire. Le permanganate est décomposé, et l'on s'arrête lorsque la coloration rose caractéristique se manifeste. On note alors avec soin le nombre de divisions employées pour effectuer la suroxydation d'un gramme de fer. S'il a fallu 30 centimètres cubes de la liqueur pour faire passer au maximum 1 gramme de fer, il est évident qu'un poids égal de minerai de fer, dont le métal ramené au minimum après sa dissolution dans l'acide chlorhydrique aurait exigé pour se peroxyder 15 centimètres cubes de liqueur normale, contiendrait 50 pour 100 de fer métallique.

Voici comment s'exécute une analyse de ce genre :

On prend 1 gramme de minerai de fer réduit en poudre très-fine, on le dissout dans 20 à 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et fumant, dans un ballon d'un litre environ. On soumet le mélange à une ébullition modérée jusqu'à ce que le minerai soit entièrement attaqué.

On ajoute de l'eau jusqu'au tiers de la capacité du matras, et l'on ramène au minimum le sel de fer, en ajoutant à la liqueur 6 grammes de zinc exempt de fer, ou 4 grammes d'une dissolution concentrée de sulfite de soude. Après une ébullition de quelques minutes, dès que la liqueur a cessé de répandre l'odeur d'acide sulfureux, et qu'elle est devenue verdâtre ou presque incolore, tout le fer est passé à l'état de sel au minimum.

Après avoir étendu la dissolution d'une nouvelle quantité d'eau, de manière que son volume occupe à peu près un litre, on y verse goutte à goutte la liqueur normale de permanganate de potasse jusqu'à ce que la coloration rose se manifeste. L'expérience est alors terminée. Il ne reste plus qu'à lire sur la burette le nombre des divisions employées, et à le comparer au nombre même de divisions qui a suffi pour suroxyder 1 gramme de fer pur.

Supposons que, la liqueur normale étant au titre de 30 centimètres cubes pour 1 gramme de fer pur, il ait fallu 17 divisions de permanganate de potasse pour faire passer au maximum le fer provenant de 1 gramme de minerai ; nous établirons la proportion suivante :

$$30 : 1,000 :: 17 : x ;$$

$$x = 0,5666.$$

Le minerai analysé contiendrait donc, sur 100 parties, 56,66 de fer.

Le zinc, le manganèse, l'acide phosphorique, la chaux, l'alumine, la magnésie, la silice, ne s'opposent pas à l'exécution de cette méthode d'analyse. Si les minerais de fer contiennent de l'arsenic ou du cuivre, on les précipite de la dissolution acide au moyen du zinc, et comme ils agiraient sur le permanganate de potasse en s'oxydant, on les sépare par filtration et on les recueille sur un petit filtre qu'on lave avec soin ; ces liqueurs réunies aux eaux de lavage sont traitées par la méthode qui vient d'être décrite.

(M. MARGUERITTE.)

#### SÉPARATION DES OXYDES DU FER.

##### SÉPARATION DU SESQUIOXYDE DE FER ET DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

Lorsqu'une dissolution contient seulement de petites quantités de protoxyde de manganèse et lorsqu'elle contient en même temps de grandes quantités de sesquioxyde de fer, la séparation du sesquioxyde de fer et du protoxyde de manganèse y est opérée de la manière suivante : si la dissolution ne contient pas d'acide libre, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique ; si elle contient un acide libre, autre que l'acide chlorhydrique, on doit ajouter une petite quantité de cet acide. La liqueur est portée à l'ébullition ; de cette manière, tout le manganèse est à l'état de protoxyde. Pendant l'ébullition, la dissolution est saturée au moyen de l'ammoniaque et on continue à faire bouillir jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer aucune odeur d'ammoniaque. Le sesquioxyde de fer se précipite ainsi complètement exempt de protoxyde de manganèse et la liqueur filtrée contient la totalité de ce dernier. On ne doit cesser de faire bouillir que lorsque l'ammoniaque libre est complètement chassée et on doit, pendant l'ébullition, remplacer l'eau évaporée par de l'eau bouillante. Il n'est pas besoin, pendant la filtration, de se préserver aussi strictement du contact de l'air. Comme la liqueur, séparée du sesqui-

oxyde de fer, ne contient pas d'ammoniaque libre, il ne s'y forme pas de sesquioxyde de manganèse.

Si, au contraire, la proportion du protoxyde de manganèse est considérable, par rapport à celle du sesquioxyde de fer contenu dans la dissolution, il se précipite par l'action de l'ammoniaque, en même temps que le sesquioxyde de fer, une quantité de protoxyde de manganèse qui ne peut pas se dissoudre, même par une ébullition prolongée de la liqueur qui contient du chlorure d'ammonium. Dans ce cas, le sesquioxyde de fer précipité possède une couleur un peu plus foncée que celle qu'il a lorsqu'il est pur. On doit alors, sans laver complètement le sesquioxyde de fer, le dissoudre dans l'acide chlorhydrique. Même lorsque le sesquioxyde de fer contient une très-petite quantité de manganèse, il se produit, surtout par l'action d'une légère élévation de température, une odeur de chlore faible, mais nette. On chauffe la dissolution chlorhydrique pour transformer tout le sesquioxyde de manganèse en protoxyde, on fait bouillir de nouveau avec de l'ammoniaque et on continue à faire bouillir jusqu'à ce que l'ammoniaque libre soit chassée. Le sesquioxyde de fer ainsi précipité est, après avoir été lavé, exempt de toute trace de protoxyde de manganèse.

Cette méthode permet de séparer le sesquioxyde de fer du protoxyde de manganèse aussi exactement qu'en ajoutant un acétate alcalin et en faisant bouillir après avoir neutralisé par l'ammoniaque, si la liqueur était acide. La dissolution filtrée contient le protoxyde de manganèse.

La séparation du protoxyde de manganèse et du sesquioxyde de fer, surtout lorsque la dissolution contient de petites quantités du premier et de grandes quantités du dernier, s'opère très-exactement au moyen du succinate d'ammoniaque. Si les deux bases sont en dissolution dans un acide, dans l'acide chlorhydrique par exemple, la dissolution est additionnée de chlorure d'ammonium, surtout lorsque la proportion du protoxyde de manganèse est un peu grande par rapport à celle du sesquioxyde de fer, et saturée par l'ammoniaque. Si la liqueur est très-acide, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium, puisque, par la saturation au moyen de l'ammoniaque, il se produit une quantité suffisante d'un sel ammoniacal. La saturation par l'ammoniaque est surtout difficile lorsque la quantité de protoxyde de manganèse est considérable. Lorsque la liqueur est presque neutralisée, l'ammoniaque doit être ajoutée avec précaution; on se sert alors de préférence d'une dissolution ammoniacale étendue d'une grande quantité d'eau, qui est ajoutée goutte à goutte à la liqueur jusqu'à ce que la couleur de cette dernière devienne rouge foncé, ce qui indique la formation d'un sel basique de sesquioxyde de fer, ou jusqu'à ce qu'il se précipite une certaine quantité de sesquioxyde de fer qui ne se redissout plus par l'agitation. Le sesquioxyde de fer ainsi précipité se dissout souvent lorsqu'on laisse le tout pendant quelque temps en contact ou lors-

qu'on chauffe à une température peu élevée, à environ 40° ; on ajoute alors une très-petite quantité d'ammoniaque qui produit de nouveau un précipité. La liqueur qui surnage la petite quantité de sesquioxyde de fer précipité, doit cependant avoir aussi une couleur rouge foncé et tenir encore en dissolution la plus grande partie du sesquioxyde de fer. Si, en manquant de précaution, on a versé trop d'ammoniaque et si l'on a précipité ainsi tout le sesquioxyde de fer, on ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique étendu, pour redissoudre la plus grande partie du sesquioxyde de fer.

La liqueur ainsi obtenue est traitée par la dissolution d'un succinate neutre alcalin qui produit un précipité brun foncé de succinate de sesquioxyde de fer ; ce précipité est encore plus volumineux que le sesquioxyde de fer précipité par l'ammoniaque. La couleur du précipité est brun-cannelle, lorsque le sesquioxyde de fer s'est précipité à l'état de succinate de sesquioxyde de fer d'une basicité peu prononcée, ce que l'on doit éviter, parce que le sel, précipité dans ce cas, se dissout légèrement dans l'eau de lavage. Mais si l'on traite une dissolution basique de sesquioxyde de fer par un succinate alcalin neutre, il se précipite un succinate de sesquioxyde de fer fortement basique, ou un mélange de succinate de fer fortement basique et d'hydrate de sesquioxyde de fer qui n'est nullement dissous par l'eau de lavage, du moins lorsqu'elle est froide.

Lorsque, dans une dissolution qui n'est pas fortement basique, on a précipité le sesquioxyde de fer à l'état de succinate de sesquioxyde de fer, on doit, après la précipitation, faire bouillir le tout ; mais si la dissolution de sesquioxyde de fer est fortement basique, cela n'est pas utile.

Toutes ces précautions sont nécessaires pour que, avec le sesquioxyde de fer, il ne se précipite aucune trace de manganèse. Lorsque, avant l'addition du succinate alcalin, une petite quantité d'hydrate de sesquioxyde de fer était déjà précipitée à l'état d'hydrate, tandis que, au contraire, la plus grande partie du fer était restée dissoute et communiquait à la liqueur une couleur rouge, on peut être sûr qu'il ne s'est précipité avec le sesquioxyde de fer aucune trace de protoxyde de manganèse. Si, avant l'addition du succinate d'ammoniaque, la liqueur n'avait pas été convenablement saturée par l'ammoniaque, il peut rester des traces de succinate de sesquioxyde de fer en dissolution.

Pour précipiter le sesquioxyde de fer à l'état de succinate dans la dissolution d'un sel neutre de sesquioxyde de fer, on doit traiter également par une très-petite quantité d'ammoniaque avant d'ajouter le succinate alcalin, ou bien chauffer le tout après la précipitation.

Après le refroidissement complet, le succinate de sesquioxyde de fer est jeté sur un filtre et lavé avec de l'eau froide ; l'eau chaude pourrait, mais seulement lorsque la basicité du succinate de sesquioxyde de fer est peu prononcée, décomposer légèrement ce sel.

On peut, pour cette précipitation, se servir de succinate de soude cris-

tallisé qui peut toujours être obtenu à l'état neutre ; cependant le succinate neutre d'ammoniaque est employé ordinairement et, même dans un très-grand nombre de cas, le succinate neutre d'ammoniaque doit servir seul (surtout lorsque, dans la liqueur filtrée, on se propose de déterminer les oxydes alcalins). On doit employer, non le succinate d'ammoniaque cristallisé, parce qu'il est acide, mais l'ammoniaque étendue, exactement saturée d'acide succinique.

Le succinate de sesquioxyde de fer est lavé, desséché, puis calciné. Pendant la calcination dans le creuset de platine, on doit entretenir avec soin un courant d'air en introduisant dans le creuset un corps froid avec lequel la masse doit être agitée, pour que le charbon de l'acide succinique ne réduise pas une petite quantité de protoxyde de fer. Lorsqu'on n'opère que sur de petites quantités de succinate de sesquioxyde de fer, il est facile d'arriver à ce que, pendant la calcination, aucune trace de sesquioxyde de fer ne soit réduite à l'état de protoxyde ; pour de grandes quantités, cela est un peu plus difficile. On peut cependant, après le lavage du succinate de sesquioxyde de fer, en séparer la plus grande partie de l'acide succinique, en le traitant sur le filtre par l'ammoniaque étendue ; l'ammoniaque enlève ainsi au succinate une certaine quantité d'acide succinique, ce qui rend le volume du précipité plus faible et sa couleur plus foncée.

Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du succinate de sesquioxyde de fer, le protoxyde de manganèse peut être déterminé.

La séparation du sesquioxyde de fer et du protoxyde de manganèse par cette méthode ne présente aucune difficulté, lorsque la quantité du sesquioxyde de fer est très-considérable ; s'il n'y a que de petites quantités de sesquioxyde de fer, il devient difficile de neutraliser la liqueur par l'ammoniaque de manière que la plus grande partie du sesquioxyde de fer reste encore dissoute et qu'une petite portion seulement du sesquioxyde de fer soit précipitée ; en effet, par l'addition d'une goutte d'ammoniaque, la totalité du sesquioxyde de fer peut souvent être précipitée. La difficulté augmente encore lorsque, en même temps, la quantité du protoxyde de manganèse est très-grande ; en effet, l'air, par son contact avec la liqueur neutralisée, peut très-facilement exercer une action oxydante sur le protoxyde de manganèse qui y est contenu et former du sesquioxyde de manganèse qui se précipiterait avec le sesquioxyde de fer. Si, par suite, une dissolution ne contient qu'une petite quantité de sesquioxyde de fer et s'il s'y trouve en même temps une quantité très-considérable de protoxyde de manganèse, on opère de préférence de la manière suivante : on ajoute du chlorure d'ammonium à la dissolution et on précipite le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque. Si la liqueur est très-acide, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium. Le sesquioxyde de fer, précipité de cette manière, contient encore du manganèse. On dissout dans l'acide chlorhydrique, on chauffe la dissolution et on traite par le succinate d'ammoniaque la dissolution refroidie

pour précipiter le sesquioxyde de fer à l'état de succinate de sesquioxyde de fer, ce qui peut se faire très-facilement, puisque la dissolution contient une grande quantité de sesquioxyde de fer et une petite quantité de protoxyde de manganèse.

Dans la précipitation du sesquioxyde de fer à l'état de succinate, il est absolument nécessaire que la totalité du fer contenu dans la dissolution y soit à l'état de sesquioxyde de fer et qu'il n'y ait aucune trace de protoxyde de fer ; en effet, ce dernier forme avec l'acide succinique un sel soluble. Si l'on n'est pas sûr qu'il en soit ainsi, on doit chauffer la dissolution avec de l'acide azotique, ou bien y faire passer du gaz chlore, ou bien y ajouter du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique et chauffer ensuite le tout.

Le sesquioxyde de fer ne peut être précipité à l'état de succinate que lorsqu'il est en dissolution dans l'acide chlorhydrique, l'acide azotique ou l'eau régale. S'il y a, dans la liqueur, une très-grande quantité d'acide sulfurique ou de bisulfate de potasse, on ne peut pas la saturer par l'ammoniaque, ainsi que cela est nécessaire pour la précipitation du sesquioxyde de fer, parce qu'il se précipiterait une trop grande quantité de sulfate basique de sesquioxyde de fer. On précipite, dans ce cas, le sesquioxyde de fer et en même temps une petite quantité de protoxyde de manganèse par un excès d'ammoniaque; on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, sans le laver complètement, et on sépare le sesquioxyde de fer du protoxyde de manganèse par la méthode indiquée.

Il faut opérer comme nous venons de l'indiquer lorsque, pour rechercher les oxydes du fer et du manganèse dans la substance à analyser, on a été dans la nécessité de la faire fondre d'abord avec du bisulfate de potasse et de traiter la masse fondue par l'eau.

Au lieu des succinates alcalins, on peut se servir également des benzoates alcalins qui précipitent le sesquioxyde de fer aussi complètement que les succinates : il faut observer ici les mêmes précautions que dans la précipitation du succinate de sesquioxyde de fer. (M. HISINGER.)

Dans un grand nombre de cas, la séparation du sesquioxyde de fer et du protoxyde de manganèse peut être opérée au moyen du carbonate de baryte. Il faut que le fer, contenu dans la dissolution, y soit entièrement au maximum d'oxydation. Après avoir ajouté à la dissolution un excès de carbonate de baryte, on laisse reposer le tout à la température ordinaire pendant un quart d'heure ou une demi-heure, au plus, en ayant soin d'agiter fréquemment. On lave avec de l'eau à la température ordinaire, et, dans la liqueur filtrée, on précipite le protoxyde de manganèse, après avoir séparé la baryte au moyen de l'acide sulfurique. Le résidu lavé est dissous dans l'acide chlorhydrique : on en sépare au moyen de l'acide sulfurique la baryte dissoute et on précipite le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque.

Les oxydes du fer peuvent être séparés de ceux du manganèse en les transformant d'abord en sulfates de protoxyde. Si le manganèse est à

l'état de peroxyde et s'il est mélangé avec du sesquioxyde de fer, le mélange des deux oxydes est traité par un mélange d'acide oxalique et d'acide azotique qui les dissout; on ajoute ensuite de l'acide sulfurique et on chauffe le tout dans un creuset de platine taré jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfurique soit chassé. Le fer est oxydé au moyen de quelques gouttes d'acide azotique, de manière à être transformé en sesquioxyde, et le creuset est chauffé bien uniformément à une température peu élevée, jusqu'à ce qu'il ne se perde plus de poids. Il se forme ainsi un mélange de sesquioxyde de fer et de sulfate de protoxyde de manganèse qui est pesé et traité ensuite par l'eau qui dissout le sulfate de protoxyde de manganèse, tandis qu'elle laisse comme résidu insoluble du sesquioxyde de fer que l'on pèse après l'avoir calciné. La différence donne le sulfate de protoxyde de manganèse dont on peut aussi déterminer la quantité directement, en évaporant la dissolution jusqu'à siccité et en calcinant légèrement le résidu de la dessiccation.

Il paraît cependant difficile d'obtenir par cette méthode un résultat exact. D'après des expériences positives, le sesquioxyde de fer ne pourrait pas être obtenu ainsi exempt de manganèse. (M. H. DEVILLE.)

La séparation du fer et du manganèse peut être effectuée de la manière suivante :

La liqueur acide contenant le fer et le manganèse au maximum d'oxydation est saturée par l'ammoniaque de manière à ne former qu'un léger précipité que l'on redissout dans l'acide acétique. Cette liqueur acide est additionnée d'acétate d'ammoniaque et portée à l'ébullition. Tout le fer est précipité, il est recueilli sur un filtre, la liqueur filtrée contient tout le manganèse sans traces de fer. (Il faut avoir soin de filtrer bouillant.) Dans la liqueur filtrée neutralisée par l'ammoniaque on ajoute du brome en excès dans le but de faire passer le manganèse au maximum. L'excès de brome est saturé par l'ammoniaque et en chauffant la liqueur au bain-marie tout le manganèse se précipite à l'état de sesquioxyde. (M. PENNY.)

#### SÉPARATION DU PROTOXYDE DE FER ET DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

Lorsqu'une substance contient du protoxyde de fer et du protoxyde de manganèse et lorsqu'on veut opérer la séparation de ces deux oxydes, on transforme d'abord le protoxyde de fer en sesquioxyde, et on sépare ensuite les deux oxydes par les méthodes précédemment décrites. Pour effectuer l'oxydation du protoxyde de fer, on fait chauffer le mélange des deux oxydes avec l'acide azotique, ou mieux avec de l'eau régale, ou mieux avec de l'acide chlorhydrique, après avoir ajouté un peu de chlorate de potasse : l'oxydation peut aussi être opérée par l'action du chlore. Ces réactifs ne déterminent pas à froid l'oxydation du protoxyde de manganèse.

## SÉPARATION DU SESQUIOXYDE DE FER ET DE LA ZIRCONÉ.

Le sesquioxyde de fer peut être séparé de la zircone au moyen de l'acide tartrique et du sulfure d'ammonium. On étend la dissolution d'une grande quantité d'eau, on y ajoute de l'acide tartrique et on la sursature par l'ammoniaque : de cette manière, ni le sesquioxyde de fer, ni la zircone, ne sont précipités. On ajoute ensuite du sulfure d'ammonium qui produit un précipité noir de sulfure de fer, tandis que la liqueur qui surnage ce précipité, paraît jaunâtre. La séparation rapide du précipité volumineux de sulfure de fer, s'opère plus facilement si l'on chauffe la liqueur avant d'ajouter le sulfure d'ammonium. Lorsque le précipité s'est complètement déposé, il est filtré sans interruption : si la liqueur est restée verdâtre, on la fait digérer préalablement à une chaleur très-peu élevée à l'abri du contact de l'air, jusqu'à ce qu'elle soit devenue jaunâtre. On filtre pendant que la liqueur est encore chaude, on effectue aussi rapidement que possible le lavage complet du précipité, en se servant pour ce lavage d'eau chaude qui contienne du sulfure d'ammonium, et on transforme le sulfure de fer ainsi obtenu en sesquioxyde de fer ou en sulfure de fer.

Si la filtration a été interrompue et si l'entonnoir n'a pas été bien couvert pendant l'opération, l'eau de lavage qui passe au travers du filtre, a souvent une couleur noirâtre : il faut alors filtrer le tout une seconde fois. Dans tous les cas, il est bon, dans la filtration du sulfure de fer, de changer de vase lorsque la liqueur dans laquelle le sulfure de fer était en suspension, a complètement passé au travers du filtre, et de recevoir l'eau de lavage dans un autre vase afin que, si l'eau de lavage passe d'abord noire ou verte, on n'en ait pas une trop grande quantité à filtrer de nouveau.

Si la liqueur filtrée n'a pas une couleur jaune pure, mais si elle a une couleur très-faiblement verdâtre et si on laisse reposer quelque temps le tout à l'abri du contact de l'air, il s'y dépose une petite quantité de sulfure de fer. Il faut, dans ce cas, décantier la plus grande partie de la liqueur claire avant de séparer par filtration cette petite quantité de sulfure de fer.

On évapore jusqu'à siccité la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de fer, et on calcine le résidu de la dessiccation dans un creuset de platine à l'abri du contact de l'air, jusqu'à ce que le résidu soit devenu blanc. Cela présente quelque difficulté lorsque la quantité de substance est assez considérable, parce qu'il est difficile d'incinérer complètement le charbon de l'acide tartrique : si, cependant, on chauffe un peu fortement et si on peut employer un petit soufflet de forge, la combustion complète de ce charbon peut être facilement opérée. La zircone ainsi obtenue est pesée : si l'acide tartrique dont on s'est servi, était impur, et s'il contenait, par exemple, de la chaux, on retrouve, après l'expérience, cette dernière

avec la zircone.

La séparation de la zircone et du sesquioxyde de fer peut encore être effectuée de la manière suivante : les deux oxydes sont précipités par l'ammoniaque de leur dissolution ; le précipité est lavé, calciné et réduit en poudre : on pèse une certaine quantité de la poudre et on la met dans une nacelle de porcelaine, tarée d'avance, qui est introduite dans un tube de porcelaine placé dans un fourneau à réverbère et chauffé à une température rouge intense en faisant passer dans le tube un courant d'hydrogène bien sec. Après avoir laissé complètement refroidir le tout sans cesser de faire passer de l'hydrogène, on pèse la nacelle de porcelaine. La perte de poids indique la quantité d'oxygène qui était combinée au fer dans le sesquioxyde de fer. On peut déduire de la quantité d'oxygène la quantité de sesquioxyde de fer qui était contenue dans le mélange : en effet, la zircone ne subit aucune modification lorsqu'on la calcine dans un courant d'hydrogène. On ne doit pas recueillir l'eau qui se produit par la réduction du sesquioxyde de fer, en adaptant un tube à chlorure de calcium pesé d'avance à la portion du tube à combustion par laquelle le gaz se dégage : la détermination de l'eau par ce moyen ne donnerait pas, dans tous les cas, des résultats très-exacts. Un contrôle bien plus exact, qui est surtout très-nécessaire lorsque la quantité de sesquioxyde de fer mélangée à la zircone est peu considérable, est de laisser digérer pendant vingt-quatre heures à la température ordinaire avec de l'acide azotique très-étendu le mélange préalablement refroidi et pesé. On doit employer, dans ce cas, de l'acide azotique ordinaire d'une pesanteur spécifique de 1,2, étendu d'au moins 30 parties d'eau : mais il vaut mieux encore traiter le mélange par un acide azotique encore plus étendu, ou bien verser de l'eau pure sur ce mélange et y ajouter de temps en temps un peu d'acide azotique, pour obtenir un dégagement de gaz très-lent. De cette manière, on dissout complètement le fer sans attaquer la zircone. On filtre pour séparer la zircone : cette dernière est desséchée, calcinée, puis pesée immédiatement : on chauffe la dissolution pour y transformer le protoxyde de fer en sesquioxyde de fer qui est précipité par l'ammoniaque. (M. Rivor.)

Un mode de détermination très-facile et très-sûr du sesquioxyde de fer, lorsqu'il est en combinaison avec la zircone, est sans contredit la méthode volumétrique. La détermination s'opère alors comme pour la séparation du sesquioxyde de fer et de l'alumine, ainsi que cela sera indiqué plus loin. La combinaison de la zircone et du sesquioxyde de fer est calcinée, pesée et rendue soluble dans l'eau, de préférence en la faisant chauffer avec de l'acide sulfurique concentré.

#### SÉPARATION DU SESQUIOXYDE DE FER ET DES OXYDES DU CÉRIUM, DU LANTHANE ET DU DIDYME.

Le sesquioxyde de fer est séparé des oxydes du cérium, du lanthane et du didyme au moyen du sulfate de potasse. Il est cependant néces-

saire d'observer ici que les sels doubles que ces oxydes forment en se combinant avec le sulfate de potasse, peuvent être mélangés de sulfate de sesquioxyde de fer lorsque la dissolution est trop concentrée et ne contient pas une petite quantité d'acide libre, spécialement d'acide chlorhydrique. (M. SCHEERER.)

La séparation du sesquioxyde de fer et des oxydes que nous venons d'indiquer, peut être opérée également au moyen de l'acide oxalique; mais, pour cela, il faut avoir soin que le fer existe dans la liqueur à l'état de sesquioxyde et non à l'état de protoxyde.

#### SÉPARATION DU SESQUIOXYDE DE FER ET DE L'YTTRIA.

L'yttria est ordinairement séparée du sesquioxyde de fer en sursaturant exactement par l'ammoniaque la dissolution des deux substances, en précipitant dans cette dissolution le sesquioxyde de fer par le succinate d'ammoniaque, en filtrant la liqueur pour en séparer le succinate de sesquioxyde de fer et en y ajoutant une plus grande quantité d'ammoniaque qui en précipite l'yttria. Il faut cependant observer ici que la dissolution doit être étendue; que, après la séparation du sesquioxyde de fer par le succinate d'ammoniaque, on doit chauffer le tout et qu'on doit filtrer le précipité de sesquioxyde de fer immédiatement après le refroidissement. En effet, le succinate d'yttria est peu soluble: il ne se précipite cependant pas immédiatement, mais seulement au bout de quelque temps, même dans les dissolutions concentrées. Le succinate d'yttria, après qu'il s'est précipité, se redissout difficilement dans l'eau froide, mais plus facilement dans l'eau chaude.

La séparation du sesquioxyde de fer et de l'yttria peut aussi être opérée au moyen du carbonate de baryte qui ne précipite pas l'yttria à la température ordinaire.

L'yttria peut être séparée du sesquioxyde de fer au moyen de l'acide oxalique, mais il faut que le fer soit contenu dans la dissolution à l'état de sesquioxyde.

#### SÉPARATION DU SESQUIOXYDE DE FER ET DE LA THORINE.

La séparation du sesquioxyde de fer et de la thorine est opérée au moyen du sulfate de potasse ou bien au moyen de l'acide oxalique.

#### SÉPARATION DU SESQUIOXYDE DE FER ET DE LA GLUCINE.

La séparation du sesquioxyde de fer et de la glucine peut être effectuée au moyen du carbonate de baryte qui ne précipite pas la glucine de ses dissolutions à la température ordinaire, mais précipite le sesquioxyde de fer.

La glucine peut être séparée complètement à la température ordinaire de la manière suivante: les deux bases sont dissoutes dans l'acide

chlorhydrique : la dissolution est additionnée d'une quantité d'ammoniaque assez grande pour que les deux bases soient partiellement précipitées, puis de carbonate d'ammoniaque : de cette manière, la glucine est dissoute, mais il se dissout en même temps une quantité considérable de sesquioxyde de fer. Plus le carbonate d'ammoniaque contient d'acide carbonique, plus la quantité d'oxyde de fer dissoute est considérable. Lorsque, cependant, on laisse reposer le tout pendant quelque temps à la température ordinaire, il se dépose peu à peu du sesquioxyde de fer. On peut ensuite ajouter une goutte de sulfure d'ammonium pour précipiter à l'état de sulfure de fer le sesquioxyde de fer qui pourrait être encore en dissolution. On filtre la liqueur pour la séparer du sesquioxyde de fer, on la rend acide au moyen de l'acide chlorhydrique et on y précipite la glucine par l'ammoniaque.

La glucine peut également être séparée du sesquioxyde de fer au moyen de l'acide tartrique et du sulfure d'ammonium.

Dans la combinaison de la glucine et du sesquioxyde de fer, on opère très-bien la détermination de la quantité de sesquioxyde de fer par la méthode volumétrique en opérant ainsi qu'il sera indiqué pour la détermination du sesquioxyde de fer, dans la combinaison de l'alumine et du sesquioxyde de fer.

On peut séparer encore la glucine du sesquioxyde de fer, de la même manière que la zircone, en réduisant le sesquioxyde de fer au moyen du gaz hydrogène et en dissolvant le fer métallique au moyen de l'acide azotique très-étendu dans lequel la glucine n'est pas soluble lorsqu'elle a été très-fortement calcinée. (M. Rivot.) La séparation de la glucine et du sesquioxyde de fer par cette méthode peut quelquefois ne pas être aussi exacte que celle de la zircone et du sesquioxyde de fer ; en effet, il peut arriver que le courant d'hydrogène entraîne mécaniquement une petite quantité de glucine.

Lorsque, par l'action du courant de gaz hydrogène sur le mélange de sesquioxyde de fer et de glucine, le sesquioxyde de fer a été réduit à l'état métallique, on peut, dans le mélange, séparer le fer de la glucine au moyen du gaz acide chlorhydrique par une méthode qui sera indiquée plus loin, lorsqu'il sera question de la séparation du fer et de l'alumine.

#### SÉPARATION DU SESQUIOXYDE DE FER ET DE L'ALUMINE.

La séparation du sesquioxyde de fer et de l'alumine peut être opérée au moyen de l'hydrate de potasse. Pour cela, on évapore la dissolution jusqu'à un petit volume dans une capsule d'argent ou de platine, on la mélange avec une dissolution d'hydrate de potasse pure et on la fait bouillir légèrement. L'alumine et le sesquioxyde de fer sont d'abord précipités, mais si la quantité de potasse est suffisante, l'alumine se redissout. A mesure que l'alumine se dissout, la portion insoluble qui finit par être composée uniquement de sesquioxyde de fer, prend une cou-

leur brune plus foncée. On filtre, on lave le sesquioxyde de fer qui reste sur le filtre, et, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sesquioxyde de fer, on précipite l'alumine en sursaturant cette liqueur par l'acide chlorhydrique et en précipitant l'alumine par le carbonate d'ammoniaque ou mieux par le sulfure d'ammonium : dans ce dernier cas, il faut préalablement saturer la dissolution par l'ammoniaque.

Si la quantité de sesquioxyde de fer qui était combinée à l'alumine, était très-peu considérable, et s'il ne s'en trouvait qu'environ 1 pour 100 dans la masse employée à l'expérience, un seul traitement par l'hydrate de potasse suffit pour séparer complètement l'alumine du sesquioxyde de fer. Mais si la quantité du sesquioxyde de fer est considérable, on peut être convaincu que le sesquioxyde de fer qui ne s'est pas dissous, contient encore de l'alumine. Le sesquioxyde de fer doit être enlevé du filtre pendant qu'il est encore légèrement humide ; le filtre doit être traité par l'acide chlorhydrique pour en séparer tout le sesquioxyde de fer ; le sesquioxyde de fer encore humide, qui a été enlevé du filtre et qui se dissout ordinairement dans cette liqueur, doit être ajouté à la liqueur encore acide et la dissolution doit être traitée de nouveau par une dissolution d'hydrate de potasse. La dissolution, filtrée et sursaturée par l'acide chlorhydrique, donne souvent encore par le carbonate d'ammoniaque ou par le sulfure d'ammonium un précipité très-considérable d'alumine. Cette opération doit être recommencée jusqu'à ce que la liqueur, séparée du sesquioxyde de fer, ne donne plus de précipité d'alumine. Pour des quantités très-considérables de sesquioxyde de fer, on est obligé de traiter le sesquioxyde de fer par l'hydrate de potasse à trois ou quatre reprises de la manière indiquée. — Des expériences répétées ont démontré que, même pour des quantités considérables de sesquioxyde de fer, on peut séparer du sesquioxyde de fer la totalité de l'alumine en versant goutte à goutte dans la dissolution chlorhydrique des deux bases une dissolution bouillante d'hydrate de potasse qui ne soit pas trop étendue, et en ayant soin de bien agiter le mélange des deux dissolutions.

Comme le sesquioxyde de fer ainsi obtenu contient de petites quantités de potasse, on doit le dissoudre de nouveau dans l'acide chlorhydrique et le précipiter de cette dissolution par l'ammoniaque.

La couleur brun foncé de la liqueur qui tient du sesquioxyde de fer en dissolution, peut induire en erreur. C'est seulement lorsqu'on a filtré et lorsqu'on a séparé ainsi du sesquioxyde de fer insoluble l'alumine dissoute dans la potasse, que l'on peut s'assurer qu'on a employé une quantité suffisante de potasse, en ajoutant une goutte d'acide chlorhydrique à la liqueur alcaline. Si, par l'action de l'acide chlorhydrique, il se forme un léger nuage, provenant de la séparation d'une certaine quantité d'alumine, qui disparaît par l'agitation, cela indique qu'il y avait un excès de potasse. Si la quantité d'alumine qui était combinée avec le sesquioxyde de fer, est très-faible, cet essai ne donne pas un résultat exact.

Lorsque, dans un mélange d'alumine et de sesquioxyde de fer, on veut

séparer les deux bases l'une de l'autre, on ne doit pas, lorsqu'il a été calciné, traiter le mélange par la dissolution d'hydrate de potasse; en effet, l'alumine calcinée ne se dissout pas dans l'hydrate de potasse. Il faut alors faire fondre le mélange avec de l'hydrate de potasse dans un creuset d'argent au-dessus d'une lampe. La masse verte résultant de la fusion est traitée par l'eau chaude : de cette manière, l'aluminate de potasse se dissout complètement, tandis que le sesquioxyde de fer reste comme résidu insoluble. On dissout ce dernier dans l'acide chlorhydrique et on le précipite de la dissolution par l'ammoniaque, parce qu'il contient une très-petite quantité de potasse dont on le sépare ainsi. Cette méthode a cependant l'inconvénient que le sesquioxyde de fer peut contenir une très-petite quantité d'oxyde d'argent, qui reste comme résidu insoluble lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique, surtout lorsqu'on étend d'eau la dissolution. Il suffit de faire fondre une seule fois avec l'hydrate de potasse la combinaison d'alumine et de sesquioxyde de fer pour en opérer la décomposition complète, bien que la quantité de sesquioxyde de fer qui était combinée avec l'alumine, soit considérable. Même dans le cas où les deux bases existent dans une dissolution et où elles ont été précipitées de cette dissolution par l'ammoniaque, on doit conseiller d'opérer ainsi. On peut faire fondre avec de l'hydrate de potasse le précipité préalablement desséché.

On peut encore opérer la séparation de l'alumine et du sesquioxyde de fer par la méthode qui a été indiquée pour la séparation de la zirconite et du sesquioxyde de fer. (M. Rivot.) Il peut se produire ici une perte très-légère qui provient de ce que le courant de gaz hydrogène peut entraîner mécaniquement une quantité excessivement petite d'alumine.

La séparation du fer et de l'alumine peut aussi être opérée avec exactitude en exposant à l'action réductrice du gaz hydrogène le mélange de sesquioxyde de fer et d'alumine placé préalablement dans une nacelle de porcelaine, comme dans la méthode précédente, et en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur le mélange de fer et d'alumine ainsi obtenu, que l'on a soin de maintenir à une température rouge intense : le fer se transforme ainsi en chlorure de fer et se volatilise. Après que le fer s'est volatilisé, on fait passer de nouveau un courant de gaz hydrogène dans lequel on laisse refroidir le tout. Le fer se volatilise ainsi complètement et l'alumine reste comme résidu à l'état pur. Elle est pesée et la quantité de sesquioxyde de fer peut être obtenue par différence. Si l'on veut cependant doser directement le sesquioxyde de fer, on doit dissoudre dans l'eau et séparer le chlorure de fer qui s'est sublimé et condensé dans le tube : pour cela, on fait bouillir l'acide chlorhydrique et on fait passer les vapeurs dans l'appareil légèrement incliné.

(M. H. DEVILLE.)

On a proposé, pour la séparation du sesquioxyde de fer et de l'alumine, l'emploi de l'hyposulfite de soude qui, à la température de l'ébullition, précipite l'alumine, tandis que le sesquioxyde de fer est réduit à l'état de prot-

oxyde et reste dissous. On opère de la manière suivante : on dissout les deux oxydes dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique étendu, on sursature presque complètement par le carbonate de soude l'acide libre de la dissolution, et on étend la liqueur d'une quantité d'eau assez considérable pour qu'il existe une partie d'oxyde pour 500 parties de dissolution. La dissolution qui doit être froide, est additionnée d'un petit excès d'hyposulfite de soude : lorsque la coloration brun rouge qui se produit d'abord, a entièrement disparu et lorsque la dissolution est entièrement décolorée, on la chauffe jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer aucune odeur d'acide sulfureux. On lave l'alumine précipitée et on la calcine pour la séparer du soufre qui s'est précipité en même temps. La liqueur filtrée et l'eau de lavage sont réunies, concentrées par évaporation, de manière à les ramener à un petit volume, et additionnées d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse pour y transformer le protoxyde de fer en sesquioxyde de fer : après avoir séparé par la filtration le soufre qui s'est déposé, on précipite le fer au moyen de l'ammoniaque à l'état de sesquioxyde de fer.

(M. CHANCEL.)

Lorsqu'on emploie cette méthode, il est difficile de précipiter complètement l'alumine. Même par une ébullition prolongée, il reste ordinairement en dissolution une quantité d'alumine qui est loin d'être peu considérable, et il se dissout dans la liqueur une quantité d'alumine encore plus grande lorsque le tout reste en contact pendant quelque temps, sans que l'on opère la filtration.

Le moyen le plus facile et le plus rapide de doser le sesquioxyde de fer lorsqu'il est combiné avec l'alumine, est sans contredit la méthode volumétrique : cette méthode donne du reste des résultats exacts. On dissout dans l'acide chlorhydrique une quantité pesée de la combinaison ; on ajoute du zinc métallique à la dissolution pour y réduire le sesquioxyde de fer à l'état de protoxyde de fer et on détermine au moyen de l'hyper-manganate de potasse la quantité de protoxyde de fer. L'inconvénient de l'emploi de cette méthode est qu'il devient difficile de doser ensuite directement l'alumine : elle est déduite par différence. En outre, lorsque la combinaison a été calcinée, la dissolution dans l'acide chlorhydrique ne s'opère que difficilement et exige souvent beaucoup de temps. On peut, du reste, lorsque la combinaison a été calcinée, la rendre soluble dans l'eau en la faisant chauffer avec de l'acide sulfurique concentré ou en la faisant fondre avec du bisulfate de potasse.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DU SESQUIOXYDE DE FER ET DE LA MAGNÉSIE.

La magnésie est séparée du sesquioxyde de fer presque de la même manière que le protoxyde de manganèse, ou bien en chauffant le mélange avec une dissolution de chlorure d'ammonium, ou bien en faisant bouillir la dissolution après y avoir ajouté de l'acétate alcalin : la séparation peut aussi être opérée au moyen d'un succinate alcalin ou au moyen du car-

bonate de baryte. Par toutes ces méthodes, la magnésie est en général séparée du sesquioxyde de fer d'une manière plus sûre et plus complète que le protoxyde de manganèse : en outre, pour la magnésie, il est bien moins à craindre que pour le protoxyde de manganèse que le sesquioxyde de fer précipité ne soit mélangé avec une certaine quantité de l'autre base, parce que l'oxygène de l'air n'exerce pas d'action sur la magnésie. Pour ce qui concerne la séparation de la magnésie et du sesquioxyde de fer par l'ébullition avec le chlorure d'ammonium, elle réussit bien mieux que la séparation de la magnésie et de l'alumine, parce que le sesquioxyde de fer se sépare à un état dans lequel il peut être facilement lavé. Lorsque, autrefois, on cherchait à séparer à la température ordinaire ou même à chaud le sesquioxyde de fer de la magnésie au moyen de l'ammoniaque dans une dissolution acide ou dans une dissolution qui contenait du chlorure d'ammonium, le sesquioxyde de fer précipité contenait toujours de la magnésie qui était séparée en redissolvant le précipité et en précipitant le sesquioxyde de fer à l'état de succinate. Mais si, après avoir ajouté de l'ammoniaque, on fait bouillir jusqu'à ce que l'ammoniaque libre soit chassée, on peut, lorsqu'il existe une quantité suffisante de chlorure d'ammonium, opérer une séparation complète.

Dans certains cas, la séparation de la magnésie et du sesquioxyde de fer peut être opérée comme celle de l'alumine et de la magnésic en ajoutant de l'acide tartrique, en sursaturant par l'ammoniaque et en ajoutant du phosphate de soude. Ce mode de séparation présente ici l'avantage que, après la séparation du phosphate ammoniaco-magnésien, le sesquioxyde de fer peut être précipité par le sulfure d'ammonium, tandis que l'alumine ne peut pas être précipitée par le sulfure d'ammonium dans les mêmes circonstances. Il faut cependant observer ici que le sulfure de fer précipité peut contenir un peu d'acide phosphorique qui, lorsqu'on transforme le sulfure de fer en sesquioxyde de fer, reste mélangé avec ce dernier.

Pour opérer la séparation du sesquioxyde de fer et de la magnésie lorsque les deux bases sont en petite quantité, le mode de séparation le plus facile est de neutraliser la dissolution par l'ammoniaque, d'y ajouter du sulfure d'ammonium et de précipiter la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de fer, sans décomposer le sulfure d'ammonium en excès. Il faut observer ici que le sulfure d'ammonium employé doit être aussi exempt d'ammoniaque que possible, parce que, sans cela, il pourrait se précipiter un peu de magnésie avec le sulfure de fer. (M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DU SESQUIOXYDE DE FER, DE LA CHAUX ET DE LA STRONTIANE.

Le sesquioxyde de fer peut être séparé de la chaux et de la strontiane au moyen de l'ammoniaque qui ne précipite pas les deux oxydes terreux; on filtre pour séparer ces deux derniers du sesquioxyde de fer qui s'est pré-

cipité, et on les détermine dans la liqueur filtrée. Il faut avoir soin de ne pas trop concentrer la dissolution, de filtrer et de laver très-rapidement le précipité de sesquioxyde de fer, et de préserver autant que possible, pendant la filtration, le précipité du contact de l'air atmosphérique, parce que, sans cela, ce précipité pourrait contenir du carbonate de chaux ou du carbonate de strontiane. Après que le sesquioxyde de fer a été calciné et pesé, on doit du reste s'assurer de la présence ou de l'absence des carbonates terreux.

Il n'est cependant pas nécessaire d'observer ces précautions lorsque, après la précipitation du sesquioxyde de fer, on a soin de faire bouillir le tout et de continuer à chauffer jusqu'à ce que l'ammoniaque libre se soit volatilisée; il faut qu'il existe ici une quantité d'un sel ammoniacal assez grande pour que les traces des oxydes alcalino-terreux qui pourraient exister dans le sesquioxyde de fer à l'état d'hydrates ou à l'état de carbonates et qui se sont transformés en carbonates par l'action de l'air, puissent se dissoudre lorsqu'on chauffe le tout. Si, avant la saturation par l'ammoniaque, les dissolutions étaient seulement un peu acides, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium.

Mais si le mélange du sesquioxyde de fer avec la chaux ou avec le carbonate de chaux a été exposé à la température du rouge blanc, la séparation ne s'opère que par une ébullition prolongée avec une dissolution de chlorure d'ammonium qu'il faut même répéter plusieurs fois, en sorte que ce mode de séparation ne peut pas être employé dans ce cas pour une analyse quantitative. Les mélanges de carbonate de chaux et de sesquioxyde de fer que l'on rencontre dans la nature, ne peuvent également être décomposés qu'avec difficulté par l'ébullition avec une dissolution de chlorure d'ammonium.

Lorsqu'une dissolution contient de petites quantités de chaux et de grandes quantités de sesquioxyde de fer, on ne peut pas plus précipiter la chaux que le sesquioxyde de fer à l'état de tartrate en ajoutant de l'acide tartrique et en sursaturant par l'ammoniaque. Si la chaux existe seule dans une dissolution et s'il n'y a pas en même temps du sesquioxyde de fer, la chaux est cependant précipitée à l'état de tartrate de chaux, lorsqu'on ajoute de l'acide tartrique à la dissolution et lorsqu'on sature par l'ammoniaque; si la chaux est en petite quantité, la précipitation ne s'opère qu'au bout de quelque temps. Dans certains cas, la propriété que possède la chaux, de ne pas être précipitée à l'état de tartrate de chaux en présence de l'oxyde de fer, peut être utilisée pour séparer le sesquioxyde de fer d'une petite quantité de chaux (et de magnésie). Après avoir ajouté de l'acide tartrique et avoir sursaturé par l'ammoniaque, on peut séparer la chaux au moyen de l'acide oxalique et la magnésie au moyen du phosphate de soude à l'état de phosphate ammoniacomagnésien et précipiter ensuite le sesquioxyde de fer au moyen du sulfure d'ammonium.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DU SESQUIOXYDE DE FER ET DE LA BARYTE.

Pour séparer la baryte du sesquioxyde de fer, on précipite la baryte au moyen de l'acide sulfurique et, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfate de baryte, on précipite le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque.

La séparation du sesquioxyde de fer et de la baryte peut aussi être opérée par l'ébullition avec une dissolution de chlorure d'ammonium, comme celle du sesquioxyde de fer et des autres bases alcalino-terreuses.

## SÉPARATION DU SESQUIOXYDE DE FER, DE L'ALUMINE, DU PROTOXYDE DE MANGANESE, DE LA MAGNÉSIE ET DE LA CHAUX.

La séparation de ces bases peut se présenter fréquemment ; beaucoup de silicates naturels contiennent tous ces oxydes. Il ne faut pas, pour opérer la séparation de ces bases, sursaturer de suite par l'ammoniaque la dissolution chlorhydrique de la combinaison à analyser, faire bouillir jusqu'à ce que l'ammoniaque libre soit chassée pour séparer ainsi en même temps l'alumine et le sesquioxyde de fer, et faire passer dans la liqueur filtrée un courant de gaz chlore pour transformer le protoxyde de manganèse en sesquioxyde de manganèse afin de le séparer ainsi de la magnésie et de la chaux. Il vaut mieux étendre la dissolution chlorhydrique d'une quantité d'eau suffisante, transformer immédiatement le protoxyde de manganèse en sesquioxyde au moyen du gaz chlore, sursaturer par l'ammoniaque la dissolution acide, faire bouillir et précipiter ainsi ensemble l'alumine, le sesquioxyde de manganèse et le sesquioxyde de fer. Le précipité est lavé, puis dissous dans l'acide chlorhydrique et la dissolution est chauffée ; en sursaturant par l'ammoniaque et en faisant bouillir, on peut séparer le protoxyde de manganèse du sesquioxyde de fer et de l'alumine, lorsqu'il n'est pas en quantité considérable.

On ne peut pas séparer le protoxyde de manganèse de l'alumine et du sesquioxyde de fer au moyen d'un succinate alcalin parce que le succinate d'alumine n'est pas aussi insoluble que le succinate de sesquioxyde de fer ; mais on peut opérer cette séparation au moyen du carbonate de baryte.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DU SESQUIOXYDE DE FER ET DES OXYDES ALCALINS.

La séparation du sesquioxyde de fer et des oxydes alcalins est opérée au moyen de l'ammoniaque. De cette manière, le sesquioxyde de fer est précipité et, si on filtre, les oxydes alcalins se trouvent dans la liqueur filtrée ; on évapore cette liqueur à siccité, on calcine le résidu de la dessiccation et on obtient ainsi les oxydes alcalins.

Lorsque, dans une dissolution nitrique, on veut séparer le sesquioxyde de fer des oxydes alcalins en évaporant la dissolution, en calcinant le résidu de la dessiccation après avoir ajouté de l'acide oxalique et en transfor-

mant ainsi les oxydes alcalins en carbonates, il peut arriver que, dans la séparation ultérieure du sesquioxyde de fer et des carbonates alcalins au moyen de l'eau, le sesquioxyde de fer retienne un peu d'oxyde alcalin qui ne puisse pas être séparé même par un lavage prolongé avec de l'eau chaude. (M. H. ROSE.)

SÉPARATION DU SESQUIOXYDE DE FER, DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE, DE L'ALUMINE, DE LA MAGNÉSIE, DE LA CHAUX ET DES OXYDES ALCALINS.

Le meilleur mode de séparation de ces substances est le suivant : on étend la liqueur d'une quantité d'eau suffisante et on transforme au moyen du gaz chlore le protoxyde de manganèse en sesquioxyde de manganèse ; on sursature par l'ammoniaque, on fait bouillir et on précipite ainsi le sesquioxyde de fer, le sesquioxyde de manganèse et l'alumine. Dans cette précipitation, on doit avoir soin que la dissolution contienne une quantité suffisante de sel ammoniacal afin que, lorsqu'on fait bouillir, les bases fortes restent dissoutes. Dans la dissolution filtrée, on précipite d'abord la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, on filtre et on sépare dans la liqueur ainsi obtenue la magnésie des oxydes alcalins, de préférence au moyen du carbonate neutre d'ammoniaque. (M. H. ROSE.)

DOSAGE D'UN MÉLANGE DE SESQUIOXYDE DE FER ET DE PROTOXYDE DE FER.

Le dosage du sesquioxyde de fer et du protoxyde de fer, lorsqu'ils se trouvent ensemble, présente quelques difficultés à cause de la grande tendance du protoxyde de fer à passer à un degré supérieur d'oxydation. Les difficultés sont encore plus grandes lorsque la substance à analyser contient un grand nombre d'autres substances.

Si l'on doit analyser des combinaisons qui, comme la pierre d'aimant naturelle ou les différentes espèces de battitures qui se produisent lorsqu'on chauffe le fer à l'air libre jusqu'au rouge, ne contiennent que du protoxyde et du sesquioxyde de fer et qui sont solubles dans les acides, on dissout un certain poids de la substance dans l'acide chlorhydrique, on ajoute à la dissolution ainsi obtenue de l'acide azotique ou du chlorate de potasse et on chauffe pour transformer le protoxyde de fer en sesquioxyde de fer. La liqueur est étendue d'eau et le sesquioxyde de fer en est précipité par l'ammoniaque ; le précipité est lavé, desséché, calciné, puis pesé ; la quantité d'oxygène que la substance a dû s'assimiler, pour que le protoxyde de fer qu'elle contenait, ait pu se transformer en sesquioxyde, est déduite du poids du sesquioxyde de fer obtenu. De la quantité d'oxygène ainsi déterminée, on déduit la quantité de protoxyde de fer que la substance contenait. Lorsqu'on a trouvé la quantité de protoxyde de fer, on obtient la quantité de sesquioxyde de fer contenue dans la substance par la différence entre la quantité de la substance employée dans l'expérience et celle du protoxyde de fer trouvé par le calcul.

On comprendra facilement que, dans cette analyse, on doit opérer avec la plus grande exactitude. En effet, dans les combinaisons du sesquioxyde de fer avec le protoxyde de fer, la quantité du sesquioxyde de fer est très-considérable en comparaison de celle du protoxyde; l'excès de poids que l'on obtient lorsqu'on transforme complètement la substance en sesquioxyde, est par suite très-faible, et lorsque, dans la détermination de cet excès de poids, on a fait seulement une petite faute, l'erreur qui en résulte pour le dosage du protoxyde de fer, est considérable.

Si la substance à analyser contient de petites proportions de substances étrangères qui soient insolubles dans l'acide chlorhydrique, de petites quantités d'acide silicique par exemple, comme cela se présente presque toujours dans les pierres d'aimant aussi bien que dans les différentes espèces de battitures, on filtre pour séparer la dissolution du résidu insoluble; on détermine le poids de ce résidu et on le retranche de celui de la substance à analyser.

Dans une combinaison solide qui contient du sesquioxyde et du protoxyde de fer, comme la pierre d'aimant, les battitures de fer, etc., les quantités relatives des deux degrés d'oxydation peuvent être déterminées au moyen de l'analyse indirecte, en plaçant dans une nacelle de porcelaine une certaine quantité de la combinaison préalablement pesée, en introduisant cette nacelle dans un tube de porcelaine chauffé au rouge intense et en maintenant la substance exposée à cette température dans une atmosphère de gaz hydrogène bien sec, pendant une heure, ou jusqu'à ce qu'il ne se condense plus de vapeur d'eau dans le tube de verre qui est adapté à l'extrémité du tube de porcelaine par lequel le gaz se dégage. Lorsqu'on s'est convaincu de cette manière que la réduction est complète, on laisse refroidir le tube en ayant soin de continuer à faire passer du gaz hydrogène jusqu'à ce que le refroidissement soit complet. La nacelle de porcelaine est pesée; de la perte de poids, on déduit la quantité d'oxygène contenue dans les deux degrés d'oxydation du fer, et en même temps, on obtient directement la quantité totale du métal contenu dans la substance à analyser.

Dans cette réduction, il est nécessaire que le fer réduit soit exposé à une chaleur considérable, parce que, même après le refroidissement complet, le fer absorbe facilement l'oxygène lorsqu'il est mis en contact avec l'air. Si la chaleur à laquelle le fer a été exposé pendant cette réduction, a été aussi faible que possible, le fer réduit peut, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer en traitant des propriétés du fer, être pyrophorique au contact de l'air.

Cette expérience peut être modifiée afin de pouvoir peser la quantité d'eau qui se produit, en la faisant absorber par un tube à chlorure de calcium pesé d'avance; ce qui donne le moyen de contrôler le poids de l'oxygène obtenu par différence. De nombreuses expériences ont cependant démontré qu'il est excessivement difficile d'arriver à une grande

concordance entre le poids de l'oxygène que l'on obtient par différence et celui que l'on déduit de la quantité d'eau recueillie.

Pour doser directement les deux oxydes contenus dans la combinaison, ou effectue la séparation de ces deux oxydes au moyen du carbonate de baryte. Mais, pour effectuer par cette méthode la séparation des deux oxydes du fer, il faut opérer avec bien plus de précaution que pour les autres séparations au moyen du carbonate de baryte. Le protoxyde de fer, lorsqu'il est dans une dissolution aussi neutre que possible comme celle qui se produit par la saturation au moyen du carbonate de baryte, absorbe très-rapidement l'oxygène de l'air, se sépare de la dissolution sous forme de sesquioxyde de fer et augmente la quantité du sesquioxyde de fer précipité. On dissout la combinaison dans l'acide chlorhydrique et, afin que la liqueur soit préservée autant que possible du contact de l'air, on opère la dissolution dans un flacon qui peut être bien fermé et que l'on remplit d'acide carbonique en ajoutant, pendant que la dissolution s'opère, un peu de carbonate de baryte ou de carbonate de soude à l'acide chlorhydrique qui sert à opérer la dissolution. Lorsque la dissolution de la substance est complètement opérée, on met dans le flacon du carbonate de baryte en excès et on ferme le flacon, de manière cependant à laisser encore dégager de l'acide carbonique, puis on le ferme hermétiquement. Après que le sesquioxyde de fer et l'excès de carbonate de baryte se sont déposés, on filtre la liqueur autant que possible à l'abri du contact de l'air et on lave rapidement la partie insoluble avec de l'eau froide préalablement bouillie. Dans la dissolution filtrée, on sépare d'abord au moyen de l'acide sulfurique la baryte dissoute ; on transforme ensuite en sesquioxyde le protoxyde de fer en le chauffant avec de l'acide azotique, ou bien en le traitant par l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse et on précipite le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque. — On dissout dans l'acide chlorhydrique le résidu préalablement lavé et, après avoir séparé la baryte au moyen de l'acide sulfurique, on précipite également le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque.

La méthode la plus facile et en même temps la plus positive est la méthode volumétrique. On dissout dans l'acide chlorhydrique à l'abri du contact de l'air une quantité connue de la combinaison et on détermine dans la dissolution au moyen de l'hypermanganate de potasse la quantité de protoxyde de fer qui s'y trouve. Après avoir fait dissoudre dans l'acide chlorhydrique une autre portion de la combinaison, on y réduit le sesquioxyde de fer au moyen du zinc métallique et on détermine également au moyen de l'hypermanganate de potasse la totalité du protoxyde (par conséquent la totalité du fer contenu dans la combinaison). Si l'on retranche la quantité de fer provenant du protoxyde de la totalité du fer, on obtient la quantité du fer qui était à l'état de sesquioxyde.

(M. MARGUERITE.)

Pour exécuter par ce procédé une analyse d'un mélange de protoxyde

et de peroxyde de fer, on prend, par exemple, 1 gramme du composé contenant les deux oxydes, on le dissout dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant; on étend la dissolution de 1 litre environ, et on y verse du permanganate de potasse jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte rose. Supposons que la dissolution de permanganate soit titrée à 30 centimètres cubes pour 1 gramme de fer pur, et qu'il faille en employer 10 centimètres cubes; il est évident qu'on aura la quantité de fer qui se trouve à l'état de protoxyde en établissant la proportion suivante :

$$30 : 100 :: 10 : x;$$

$$x = 33,33.$$

Le mélange analysé contenait donc 33,33 pour 100 de fer à l'état de protoxyde. On calcule ensuite la quantité de protoxyde de fer que cette quantité de métal peut produire :

$$350 : 450 :: 33,33 : x;$$

$$x = 42,8.$$

33,33 de fer correspondent donc à 42,8 de protoxyde de fer.

On évalue la proportion de peroxyde dans une seconde expérience. On dissout à cet effet un nouveau poids de 1 gramme du composé à analyser dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique; on ramène le fer au minimum par l'action du zinc ou d'un sulfite alcalin, et on détermine par la méthode ordinaire la quantité de fer contenue dans la liqueur.

Supposons que cette seconde expérience donne 60 pour 100 de fer. On retranche de cette quantité les 33,33 parties de ce métal qui étaient au minimum, dans l'oxyde soumis à l'expérience, et le reste 26,67 indique la quantité de fer qui se trouvait au maximum d'oxydation.

Cette quantité représente 38,1 de sesquioxyde. 100 parties du composé soumis à l'analyse contenaient donc :

Protoxyde de fer.....	42,8
Sesquioxyde de fer.....	38,1
Matières étrangères.....	19,1
	<hr/>
	100,0

La séparation des deux oxydes de fer peut encore être basée sur ce que le protochlorure de fer ne peut pas céder de chlore au cuivre, tandis que le sesquichlorure de fer jouit de cette propriété. On dissout une portion déterminée de la substance à analyser dans l'acide chlorhydrique à l'abri du contact de l'air et on traite la dissolution par le cuivre métallique.

On dissout dans l'acide chlorhydrique une autre quantité de la combinaison, puis on l'oxyde au moyen du chlore ou du chlorate de potasse, et, après avoir séparé avec beaucoup de soin l'excès de chlore par une ébul-

lition prolongée, on traite cette dissolution par le cuivre métallique de la même manière. Dans le premier essai, on détermine la quantité de sesquioxyde de fer par la perte de poids du cuivre ; dans le second essai, on obtient la totalité du fer qui était contenu dans la substance et que l'on détermine à l'état de sesquioxyde. La quantité du sesquioxyde obtenu dans le premier essai est retranchée de la quantité obtenue dans le second, et la quantité de protoxyde de fer que contenait la substance à analyser, est déduite de la différence.

On emploie cette méthode avec avantage lorsque la substance à analyser contient, outre les oxydes du fer, d'autres substances.

Outre les méthodes indiquées, il en existe encore plusieurs autres qui permettent de déterminer dans une substance la quantité du sesquioxyde de fer et celle du protoxyde qui peuvent y être contenus, et que l'on emploie avec avantage dans certains cas.

Pour trouver la quantité de sesquioxyde de fer contenue dans une substance à analyser, on peut se servir de la méthode suivante : on introduit un certain poids de la substance dans un flacon spacieux qui peut être fermé hermétiquement avec un bouchon de verre. Lorsque la substance est soluble dans l'acide chlorhydrique, on peut l'employer en morceaux : si elle n'y est pas soluble, on la pulvérise avant de la peser. On remplit le flacon de gaz acide carbonique au moyen d'un tube de verre qui pénètre jusqu'au fond du flacon, sans cependant arriver au contact de la substance à analyser. Lorsque l'acide carbonique, qui est plus lourd que l'air atmosphérique, a chassé ce dernier du flacon, on enlève du flacon le tube de verre ; on verse rapidement dans le flacon la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour opérer la dissolution et on ferme hermétiquement.

Lorsque la dissolution de la substance est complètement opérée, on ouvre le flacon et on le remplit rapidement avec de l'eau qui tient en dissolution autant d'hydrogène sulfuré qu'il est possible. Cette dissolution d'hydrogène sulfuré doit être préparée peu de temps avant d'être employée, doit être complètement claire et ne doit pas contenir de soufre en suspension. On referme immédiatement le flacon. La liqueur qu'il contient, devient laiteuse ; mais, au bout de quelques jours, il s'en dépose du soufre et la liqueur s'éclaircit de nouveau. En même temps que le soufre s'est séparé, l'hydrogène de l'hydrogène sulfuré est devenu libre et il a réduit à l'état de protoxyde le sesquioxyde de fer qui se trouvait dans la dissolution. Si, par l'addition de l'hydrogène sulfuré, la dissolution n'est pas devenue laiteuse et s'il ne s'est pas séparé de soufre, cela indique que la substance ne contenait pas de sesquioxyde de fer, mais contenait seulement du protoxyde de fer.

Lorsque le soufre s'est déposé, on décante la liqueur claire, de préférence au moyen d'un siphon, et on filtre aussi rapidement que possible sur un petit filtre pesé d'avance sur lequel on recueille le soufre qui doit être lavé. Pendant la filtration, on doit se préserver autant que

possible du contact de l'air, afin qu'il ne se sépare pas de soufre provenant d'une décomposition de l'hydrogène sulfuré qui était dissous. Le soufre est desséché sur le filtre même en le chauffant très-légèrement, puis pesé. Après l'avoir pesé, on en opère la combustion pour voir s'il est pur. Si la substance contient des substances étrangères qui ne se dissolvent pas dans l'acide chlorhydrique, de petites quantités d'acide silicique par exemple, ces substances restent comme résidu après la combustion du soufre : on en détermine le poids et on le retranche de celui du soufre. Si la substance à analyser contient de grandes quantités d'acide silicique, on détermine le poids du soufre en le transformant en acide sulfurique et en dosant l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. — Du poids du soufre, on déduit la quantité du sesquioxyde de fer qui était contenu dans la substance à analyser.

Dans cette analyse, il est important d'employer la quantité convenable de dissolution d'hydrogène sulfuré. Il faut que, lorsqu'on ouvre le flacon, la liqueur sente encore nettement l'hydrogène sulfuré : s'il n'en est pas ainsi, cela indique que la quantité de sesquioxyde de fer contenue dans la substance à analyser était trop grande par rapport à celle de la dissolution d'hydrogène sulfuré.

On doit éviter toute élévation de température, parce que, à une température élevée, le sesquioxyde de fer pourrait oxyder en partie le soufre de l'hydrogène sulfuré et le transformer en acide sulfurique : il se produirait alors une perte de soufre et l'essai serait inexact.

Une autre méthode par laquelle on peut doser la quantité de sesquioxyde de fer, est la suivante : on introduit la substance dans un flacon qui peut être fermé hermétiquement ; on chasse du flacon l'air atmosphérique au moyen du gaz acide carbonique et on introduit dans le flacon de l'acide chlorhydrique pour dissoudre la substance. Une légère élévation de température accélère la dissolution : lorsqu'il reste un léger résidu insoluble, on décante la liqueur claire et on lave rapidement le résidu insoluble avec de l'eau bouillante qui ne contient pas d'air. On introduit la totalité de la liqueur dans un flacon qui contient un poids déterminé d'argent métallique en poudre et, en outre, de l'eau bouillie qui ne contient pas d'air et dont on remplit la partie du flacon qui est restée vide : on ferme ensuite immédiatement le flacon.

Le meilleur moyen d'obtenir l'argent en poudre tel qu'on doit l'employer dans cette expérience, est de verser sur du chlorure d'argent fondu de l'eau qui a été rendue légèrement acide et d'y ajouter un morceau de zinc qui doit y séjourner jusqu'à ce que tout l'argent soit réduit. Après avoir enlevé le zinc, on lave avec de l'acide chlorhydrique l'agglomérat d'argent ainsi obtenu, on le réduit en poudre en l'écrasant entre les doigts, on fait bouillir la poudre avec de l'eau et on la dessèche sans la chauffer fortement. On fait digérer à une température de près de 100 degrés l'argent en poudre ainsi obtenu avec la liqueur qui contient la substance à analyser, en ayant soin d'agiter fréquemment. L'argent, comme

le cuivre, réduit tout le sesquichlorure de fer à l'état de protochlorure de fer et forme du chlorure d'argent. Lorsque la liqueur est devenue incolore, ce qui n'arrive quelquefois qu'après une digestion de vingt-quatre heures, on décante la partie claire, on jette l'argent sur un filtre, on le lave, on le dessèche et on en détermine le poids. L'augmentation de poids de l'argent provient d'une certaine quantité de chlore que ce métal a enlevée au sesquichlorure de fer. De cette quantité de chlore, on déduit la quantité de sesquioxyde de fer que contenait la substance. (BERZELIUS.)

On peut, dans une combinaison des deux oxydes du fer, déterminer la quantité de protoxyde de fer de la manière suivante : on introduit un poids déterminé de la combinaison, comme cela a été indiqué pour les méthodes précédentes, dans un flacon qui puisse être fermé hermétiquement avec un bouchon de verre et, après avoir rempli le flacon d'acide carbonique, on y verse de l'acide chlorhydrique qui dissout la substance. Le flacon ne doit pas être aussi grand que dans le cas où l'on veut déterminer la quantité du sesquioxyde de fer au moyen d'une dissolution d'hydrogène sulfuré. Lorsque la dissolution est opérée et lorsque le tout est complètement refroidi, on verse rapidement dans le flacon une dissolution de chlorure d'or et de potassium ou de chlorure d'or et de sodium ; on ferme le flacon et on laisse reposer pendant quelque temps à la température ordinaire. L'or est réduit par le protoxyde de fer qui se trouve dans la dissolution et en même temps ce protoxyde de fer est transformé en sesquioxyde de fer. S'il ne s'effectue aucune réduction d'or, cela indique que la substance ne contenait pas de protoxyde de fer. On peut s'en assurer encore plus facilement en ajoutant à la dissolution d'une autre portion de la substance une dissolution de cyanoferride de potassium au moyen de laquelle on peut reconnaître, par le précipité bleu qui se produit, les plus petites traces de protoxyde de fer dans une liqueur qui contient une grande quantité de sesquioxyde de fer.

L'or métallique est filtré quelque temps après qu'il s'est déposé ; on le lave, on le calcine légèrement, on détermine son poids et on en déduit la quantité de protoxyde de fer. Il est nécessaire ici, lorsqu'on dissout la substance dans l'acide chlorhydrique, d'éviter autant que possible le contact de l'air, parce que, sans cela, le protoxyde pourrait être transformé en sesquioxyde avant que l'on ait ajouté la dissolution d'or.

Au lieu d'une dissolution de chlorure double d'or et de potassium ou de chlorure double d'or et de sodium, il ne faut pas employer une dissolution de sesquichlorure d'or ; en effet ce dernier contient souvent de petites quantités de protochlorure d'or et, même lorsque le sesquichlorure d'or a été préparé avec soin, l'or de ce sel se réduit par des circonstances accidentelles plus facilement que celui du chlorure d'or et de potassium ou du chlorure d'or et de sodium ; on obtient par conséquent des résultats incertains au moyen d'une dissolution de sesquichlorure d'or.

Si la substance contient de petites quantités de substances étrangères

qui soient insolubles dans les acides, on dissout dans l'eau régale l'or réduit; les substances étrangères restent comme résidu. Elles sont filtrées, lavées, calcinées et pesées; en retranchant leur poids du poids de l'or réduit, on obtient la quantité exacte d'or réduit.

On peut déterminer, par cette méthode, la quantité de protoxyde de fer dans beaucoup de cas dans lesquels on ne peut pas employer les méthodes dans lesquelles on détermine la quantité de sesquioxyde de fer.

Les méthodes que nous avons décrites, ne peuvent pas être employées lorsque la substance à analyser est insoluble dans l'acide chlorhydrique. Dans ce dernier cas, on doit, suivant le procédé d'*Hermann*, réduire la substance en poudre fine et la mélanger intimement avec quatre fois autant de borax anhydre; le mélange est placé dans un petit creuset de platine, recouvert d'une couche de borax anhydre et fermé avec un couvercle qui s'y adapte bien. On place le creuset dans un creuset plus grand muni également d'un couvercle, qui puisse le fermer hermétiquement. On remplit de carbonate de magnésie l'espace vide qui se trouve entre les deux creusets. Il est bon de placer encore le tout dans un troisième creuset de platine. On chauffe le creuset au-dessus d'une lampe, d'abord lentement, puis fortement; on élève peu à peu la température jusqu'au rouge intense au moyen d'un chalumeau à gaz; le tout est maintenu à cette température pendant environ une demi-heure et refroidi rapidement. Après le refroidissement, on pèse le creuset intérieur et, pendant que le verre qui s'est produit, est bien fluide, on en enlève une quantité aussi grande qu'il est possible sans endommager le creuset. On pulvérise grossièrement le verre qui a été ainsi enlevé et on en prend, pour l'analyser, un poids déterminé qui contient une certaine quantité de la substance à analyser dont le poids est déterminé par le calcul. On met dans un flacon rempli d'acide carbonique la portion de verre grossièrement pulvérisé qui a été ainsi déterminée, on y verse de l'eau bouillie et de l'acide chlorhydrique pour la dissoudre et on détermine dans la dissolution par la méthode volumétrique les quantités respectives de protoxyde et de sesquioxyde de fer, ou bien on sépare les deux oxydes au moyen du carbonate de baryte, ou bien on les détermine et on les sépare par un autre moyen quelconque.

Au lieu d'employer le borax, on peut aussi faire fondre la substance avec de l'acide borique anhydre; on la décompose également ainsi dans la plupart des cas et même à une température moins élevée; la masse entre alors plus facilement en fusion.

Dans quelques cas, notamment lorsqu'on opère sur des silicates ou sur d'autres combinaisons qui ne peuvent pas être décomposées par les acides, on peut déterminer, dans les oxydes de fer qui s'y trouvent, la quantité d'oxygène en réduisant un poids déterminé de la substance au moyen d'un courant de gaz hydrogène. La perte donne la quantité d'oxygène des oxydes de fer qui se trouvaient dans la combinaison, lorsque cette combinaison ne contenait aucun autre oxyde facilement réductible.

On doit, du reste, observer ici que, dans quelques combinaisons de cette espèce, les oxydes du fer ne sont réduits par le gaz hydrogène qu'à une température incomparablement plus élevée que lorsqu'ils ne sont pas partie d'une combinaison de ce genre.

On admet ordinairement que, lorsque, dans l'analyse d'une substance qui contient du fer et qui n'est pas décomposable ou qui n'est que difficilement décomposable par les acides, la somme des poids des parties constituantes trouvées par l'analyse ne dépasse pas le poids de la substance qui a servi à cette analyse, le fer y est contenu à l'état de sesquioxyde, et que, lorsque la somme des poids trouvés dépasse le poids de la substance analysée, cela indique que la substance contient du protoxyde. Cela est exact lorsqu'on a opéré avec soin et lorsque le fer est la partie constituante principale de la substance à analyser ; mais s'il n'en est pas ainsi, on doit chercher à déterminer dans la substance le degré d'oxydation qui y est contenu, par la fusion avec le borax ou avec l'acide borique.

La couleur que possède une combinaison qui contient du fer et qui n'est pas décomposable par les acides, peut souvent donner des indications tout à fait erronées, lorsqu'on veut en déduire le degré d'oxydation auquel le fer s'y trouve : cependant on admet ordinairement qu'une couleur verte ou noire est déterminée par le protoxyde de fer et qu'une couleur rouge, jaune ou blanche, est au contraire un indice de la présence du sesquioxyde de fer. Si la substance a une couleur noire et si surtout elle agit fortement sur l'aiguille aimantée, cela indique bien la présence du protoxyde de fer ; mais il y a ordinairement alors en même temps une grande quantité de sesquioxyde de fer. Du reste, il existe des combinaisons salines du fer d'une couleur verte qui ne contiennent que du sesquioxyde, et il en existe d'une couleur jaune qui ne contiennent que du protoxyde de fer.

(M. H. ROSE.)

#### CHLORURES DE FER.

On connaît deux chlorures de fer qui correspondent par leur composition au protoxyde et au sesquioxyde.

##### PROTOCHLORURE DE FER. FeCl.

Fe. . . . .	330,00	. . . . .	41,12
Cl. . . . .	443,20	. . . . .	55,88
	<u>773,20</u>		<u>100,00</u>

Le protochlorure de fer est connu à l'état anhydre et à l'état hydraté. Le protochlorure de fer anhydre est solide, volatil, légèrement jaunâtre, très-soluble dans l'eau, également soluble dans l'alcool. Il est réduit par l'hydrogène sous l'influence de la chaleur, et forme de l'acide chlorhydrique et du fer pur cristallisé en cubes.

(M. PÉLIGOT.)

Le protochlorure de fer hydraté fond à une température élevée dans son eau de cristallisation : si l'application de la chaleur a lieu à l'abri du contact de l'air, l'eau se dégage et laisse déposer une masse saline blanche, mais si l'accès de l'air n'est pas interdit, il se forme du perchlorure de fer qui se dégage avec l'eau et il reste une masse saline contenant un sel basique vert foncé, fusible et cristallisé en écailles. Le sel ainsi obtenu est décomposé par l'eau : le protochlorure de fer se dissout, et il reste du protoxyde de fer qui s'oxyde très-rapidement, et passe successivement à l'état d'oxyde vert et à celui d'oxyde jaune hydraté.

Les dissolutions de protochlorure de fer attirent peu à peu l'oxygène de l'air, déposent un sous-chlorure de protoxyde de fer rouge jaunâtre, prennent insensiblement une couleur jaune foncé et contiennent alors une combinaison de protochlorure et de sesquichlorure de fer.

PRÉPARATION. — Le protochlorure de fer s'obtient par voie humide, en dissolvant le fer dans l'acide chlorhydrique. La liqueur, légèrement acide, étant soumise à l'évaporation, laisse déposer des cristaux verdâtres qui dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique, et contiennent quatre équivalents d'eau ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

Le protochlorure de fer anhydre se prépare en faisant passer de l'acide chlorhydrique sur du fer porté au rouge ; ce corps se volatilise sous la forme de petites paillettes blanches cubiques.

Dans cette préparation, il se dégage de l'hydrogène et un sel blanc se dépose en petits cristaux cubiques sur le fer, ou quand la chaleur est très-forte, le protochlorure de fer ainsi formé se sublime contre les parties les moins chaudes de l'appareil.

Le protochlorure de fer peut aussi être obtenu en chauffant un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de limaille de fer très-fine.

Le protochlorure de fer se combine avec le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque. Ce dernier sel double est décomposé quand on fait bouillir sa dissolution avec du zinc ; il se dépose du fer métallique sur le zinc et sur les métaux qui sont mis en contact avec lui. La réaction devient plus facile quand la dissolution contient du sulfate double d'ammoniaque et de protoxyde de fer. On a utilisé cette propriété pour obtenir des dépôts cohérents de fer sur différents métaux.

(M. BÖTTGER.)

Le protochlorure de fer et le protoxyde d'azote s'unissent et forment, à l'état dissous, un liquide contenant, sur 100 parties de chlorure, 10,7 parties d'oxyde d'azote. On n'a pas essayé de produire ce composé à l'état solide, bien qu'il soit probable que le sel cristallisé absorberait le protoxyde d'azote.

#### PROTOCHLORURE DE FER ET DE POTASSIUM. $\text{KCl} + \text{FeCl}_2$ .

Le protochlorure de fer et de potassium s'obtient en mêlant ensemble les dissolutions concentrées et chaudes des deux sels et laissant la liqueur

se refroidir, ou en la concentrant davantage à une douce chaleur. On produit ainsi des cristaux d'un bleu vert clair, qui contiennent de l'eau.

#### PROTOCHLORURE DE FER ET D'AMMONIAQUE. $AzH^3Cl + FeCl$ .

Le protochlorure de fer et d'ammoniaque se prépare en faisant bouillir une dissolution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque avec de la limaille de fer.

Dans cette opération, il se dégage de l'hydrogène et les vapeurs d'eau entraînent de l'ammoniaque.

Le protochlorure de fer et d'ammoniaque ainsi obtenu ressemble au sel de potasse correspondant.

#### PROTOCHLORURE DE FER AMMONIACAL.

Le protochlorure de fer anhydre absorbe le gaz ammoniac, se boursoufle et se transforme en une poudre blanche, qui abandonne l'ammoniaque par l'action de la chaleur. A l'air libre, le sel se décompose en absorbant de l'eau et de l'oxygène; après la réaction, il reste un mélange de sous-chlorure de fer et de protochlorure de fer et d'ammoniaque.

#### SESQUICHLORURE DE FER. $Fe^2Cl^3$ .

Fe <sup>2</sup> .....	700,00	.....	34,57
Cl <sup>3</sup> .....	1329,60	.....	65,43
	<hr/>		<hr/>
	2029,60		100,00

Ce composé correspond au sesquioxyde de fer; il est solide, volatil; il se dissout très-facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther; quand la dissolution du perchlorure de fer dans l'éther est exposée à la radiation solaire, elle se décolore et laisse précipiter du protochlorure de fer.

Si l'on agite un mélange d'éther et d'une dissolution concentrée de sesquichlorure de fer dans l'eau, l'éther s'empare d'une partie du sel de fer et devient d'un jaune d'or. A la lumière directe du soleil, il perd sa couleur, mais il la reprend à l'ombre.

Le perchlorure de fer en dissolution étherée se décompose par l'action de la lumière du soleil. Il se précipite du protochlorure de fer dans la solution concentrée, où le sel cristallise ensuite.

La solution ne se rétablit pas dans l'obscurité, mais l'éther se colore en jaune par suite de l'action décomposante du chlore. La liqueur devient acide et la coloration jaune est due à la production d'un nouveau sel. Si l'action du soleil a été suffisamment prolongée, la liqueur ne contient plus de fer.

La solution alcoolique subit la même altération dans des circonstances semblables; mais comme le protochlorure de fer y est soluble, il ne se dépose pas.

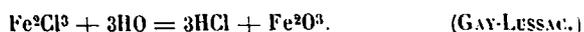
Lorsque le protochlorure de fer récemment formé se trouve dans un certain rapport avec le perchlorure de fer non décomposé, la liqueur prend une coloration bleue, qui disparaît à mesure que ce rapport change.

Une dissolution de protochlorure de fer, maintenue à l'air pendant quelque temps laisse déposer un précipité de sesquichlorure de fer basique : ce chlorure se présente sous la forme d'une poudre rouge jaune qui, après la dessiccation, ressemble à l'hydrate de peroxyde de fer ; sa composition est inconnue.

Une combinaison basique soluble peut être obtenue en mêlant une solution de sesquichlorure de fer avec de l'hydrate de peroxyde de fer récemment précipité, jusqu'à ce que celui-ci cesse de se dissoudre. Le liquide rouge foncé qui se produit, n'est pas transparent à l'état concentré ; il n'est troublé ni par la dilution, ni par l'ébullition, mais il suffit d'y faire dissoudre un sel ou d'y ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour y occasionner un précipité. Ce sel perd sa solubilité par la dessiccation.

Le sesquichlorure de fer obtenu par voie sèche se présente sous la forme de belles lames violacées, qui attirent rapidement l'humidité de l'air ; sa dissolution aqueuse est brune.

Lorsqu'on fait passer du sesquichlorure de fer et de la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, ces deux corps se décomposent mutuellement et forment de l'acide chlorhydrique et du peroxyde de fer : cet oxyde se dépose en paillettes miroitantes, qui ressemblent au *fer spéculaire* ou sesquioxyde de fer cristallisé, que l'on trouve dans les cratères des volcans et qui s'est formé peut-être par une réaction semblable :



**PRÉPARATION.** — On prépare le sesquichlorure de fer par voie sèche en faisant passer un excès de chlore sec sur du fer porté au rouge.

L'expérience se fait ordinairement dans un tube de porcelaine ; lorsque le chlore ne se dégage pas avec rapidité, on obtient un mélange de protochlorure et de sesquichlorure de fer.

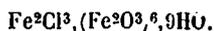
On produit le sesquichlorure de fer par voie humide, en dissolvant le sesquioxyde de fer dans l'acide chlorhydrique, en faisant bouillir du protochlorure de fer avec de l'acide azotique ou en traitant le fer par l'eau régale ; il se dépose par évaporation des lames rhomboédriques d'un beau jaune, qui contiennent 6 équivalents d'eau. (M. WITTSTEIN.)

Les cristaux de sesquichlorure de fer hydraté attirent l'humidité de l'air avec la plus grande facilité.

Le sesquichlorure de fer officinal peut aussi être préparé en dissolvant le sesquioxyde de fer naturel, appelé hématite, dans de l'acide chlorhydrique concentré.

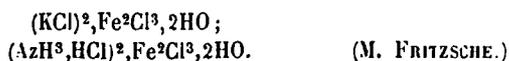
La liqueur laisse déposer par une évaporation lente des cristaux de sesquichlorure de fer. (M. MOHR.)

La dissolution de sesquichlorure de fer, abandonnée à elle-même, laisse précipiter sous la forme d'une poudre brune un oxychlorure qui a pour formule :



On forme encore un oxychlorure de fer,  $\text{Fe}^2\text{Cl}^3, (\text{Fe}^2\text{O}^3)^3, \text{HO}$ , en calcinant légèrement le sesquichlorure de fer hydraté.

Le sesquichlorure de fer se combine avec le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque, et donne de beaux cristaux rouges, qui ont pour formules :



Lorsqu'on dissout dans l'eau ces deux sels, ils se décomposent. Par l'évaporation de la liqueur, la plus grande partie du chlorure alcalin cristallise d'abord, une petite quantité du sel double se dépose ensuite, et il ne reste que du sesquichlorure de fer dans l'eau mère.

Le chlorhydrate d'ammoniaque qui cristallise dans une liqueur contenant un peu de sesquichlorure de fer, absorbe souvent une portion du sel double.

Il se forme ainsi de beaux cristaux cubiques, de couleur rouge-rubis, qui, malgré l'intensité de leur couleur, contiennent tout au plus 2 pour 100 de sesquichlorure de fer.

Un sel jaune peut être obtenu au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque et de la limaille de fer; le mélange humecté est exposé pendant quelques jours à l'action de l'air, puis séché et sublimé dans un matras de verre.

Ce sel consiste principalement en une combinaison double de protochlorure de fer et d'ammoniaque, mais il contient en même temps une portion de sesquichlorure de fer qui le colore en jaune. On l'appelle *sel ammoniac martial*.

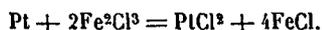
Le sesquichlorure de fer anhydre absorbe le gaz ammoniac avec lequel il produit une masse rouge, qui se dissout dans l'eau sans se troubler. Cette masse se décompose par la chaleur, en un sel double, neutre, qui se sublime, et en protochlorure de fer qui reste.

Elle contient 9,66 pour 100 d'ammoniaque.

Le sesquichlorure de fer ne se combine pas avec le gaz hydrogène phosphoré; ces corps se décomposent mutuellement, et l'on obtient du phosphore de fer et de l'acide chlorhydrique.

Le perchlorure de fer est ramené à l'état de sel de protoxyde par la lumière en présence de l'acide tartrique. Cette propriété est utilisée en photographie. (M. POITEVIN.)

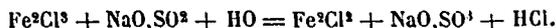
Le platine réduit le perchlorure de fer à l'état de protochlorure et se dissout lui-même dans la liqueur à l'état de bichlorure.



Le platine se dissout d'autant plus difficilement dans le sesquichlorure de fer qu'il est moins divisé ou plus dense.

ACTION DE L'ACIDE SULFUREUX ET DES SULFITES ALCALINS SUR LE  
SESQUICHLORURE DE FER.

Un équivalent de sesquichlorure de fer pur chimiquement neutre, traité par un équivalent de sulfite de soude, produit au moment du mélange une coloration rouge de sang d'une grande intensité. Cette coloration disparaît au bout de quelque temps et il ne reste plus que la nuance verte caractéristique des sels de fer au minimum.



Si, avant d'ajouter le sulfite de soude, on mêle des quantités variables d'acide chlorhydrique, le phénomène de coloration est de moins en moins marqué et la réduction n'est plus obtenue d'une manière complète.

La proportion de perchlorure de fer qui échappe à la réduction, est d'autant plus grande que la quantité d'acide ajouté est elle-même plus considérable.

La couleur rouge qui se manifeste, est due à la formation d'un sulfite de fer  $\text{Fe}^2\text{O}^3, 3(\text{SO}^2)$ . Le même phénomène se produit en effet lorsque l'on fait agir directement l'acide sulfureux sur l'hydrate de sesquioxyde de fer.

Si l'on mêle du perchlorure de fer et du sulfite alcalin à la température d'un bain de glace, ce qui donne un peu plus de stabilité au composé rouge produit, le mélange ne renferme, au moment même où il vient d'être produit, ni acide sulfurique, ni sulfate de protoxyde de fer.

Le sulfite de protoxyde de fer se forme directement par l'action de l'acide sulfureux sur le sesquioxyde de fer hydraté; il perd sa couleur rouge et se réduit en équivalents égaux de sulfate et de sulfite de protoxyde de fer; en même temps, un équivalent d'acide sulfureux devient libre.



BROMURES DE FER.

Il existe deux bromures de fer qui correspondent aux chlorures, et qui ont pour formules :



On obtient ces deux corps dans les mêmes circonstances que les chlorures, en remplaçant le chlore par le brome.

PROTOBROMURE DE FER.  $\text{FeBr}$ .

Le protobromure de fer se prépare en traitant le brome par un excès de fer, soit par voie humide, soit par voie sèche. A l'état anhydre, ce sel est d'un jaune clair, très-fusible, cristallin et lamelleux après le refroidissement ; il se dissout dans l'eau en produisant une teinte verdâtre peu sensible. Une partie du fer s'oxyde sous l'influence de l'air, et la dissolution dépose du sesquibromure de fer basique, sous forme d'une poudre jaune.

SESQUIBROMURE DE FER.  $\text{Fe}^2\text{Br}^3$ .

Le sesquibromure de fer s'obtient en faisant passer de la vapeur de brome sur du fer chaud. Le sel se sublime en cristaux d'un rouge foncé. On peut aussi l'obtenir en soumettant le fer, par la voie humide, à l'action d'un excès de brome. En versant dans cette dissolution une quantité d'ammoniaque insuffisante pour précipiter tout le fer, il s'en sépare du sesquibromure de fer basique.

## IODURES DE FER.

Le *protoiodure de fer*,  $\text{FeI}$ , correspond au protochlorure ; on l'obtient en chauffant avec de l'eau un mélange d'iode et de limaille de fer.

Dans cette préparation, le mélange s'échauffe et devient d'abord brun par le sesquiodure de fer qui s'est formé, et qui, absorbant une quantité de fer de plus en plus grande, passe à l'état de protoiodure de fer. La dissolution de protoiodure de fer s'oxydant facilement, il faut évaporer la liqueur dans une cornue tubulée, au travers de laquelle on fait passer un courant d'hydrogène afin que le sel ne soit pas souillé de sous-sesquiodure de fer.

Lorsque le protoiodure de fer est pur et parfaitement sec, il est blanc et se présente sous la forme d'une poudre très-fine ; si, au contraire, il contient quelques traces d'eau, il acquiert avec le temps une teinte verdâtre bien prononcée et un aspect cristallin. Par l'action de la chaleur, l'iodure blanc dégage des vapeurs violettes d'iode et laisse un résidu qui est très-attirable à l'aimant ; l'iodure verdâtre, en se décomposant de même par l'action de la chaleur, dégage d'abord de la vapeur d'eau, puis de l'iode, et laisse un résidu qui possède aussi la propriété d'être attiré par l'aimant. Le protoiodure de fer, au contact de l'air humide, se colore de plus en plus et devient déliquescant ; mais, avec quelques précautions, on peut le conserver sans altération dans des ampoules de verre fermées aux deux extrémités, et on peut même introduire dans une ampoule une quantité déterminée de protoiodure de fer.

(MM. DE LUCA ET FAVILLI.)

La dissolution aqueuse d'iodure de fer le laisse déposer, par l'évapora-

tion, en cristaux verdâtres contenant 4 équivalents d'eau. Traité par un carbonate alcalin, il donne des iodurés alcalins et peut servir ainsi à la préparation de ces composés. Il est employé en pharmacie.

Le *sesquiodure de fer*  $\text{Fe}^2\text{I}_3$  est soluble dans l'eau ; sa dissolution est brune. On le prépare en dissolvant l'hydrate de sesquioxyde de fer dans l'acide iodhydrique, ou en traitant la limaille de fer par un excès d'iode.

#### FLUORURES DE FER.

Le *protofluorure de fer*  $\text{FeF}$  est peu soluble dans l'eau et s'obtient en dissolvant le fer dans l'acide fluorhydrique.

Dans cette préparation, à mesure que l'acide se sature, le sel se dépose en petits cristaux blancs qui, exposés à l'air, deviennent d'un jaune pâle et paraissent former des tables carrées. Le protofluorure de fer renferme de l'eau combinée, et se décompose quand on le chauffe rapidement jusqu'au rouge ; mais si on le dépouille préalablement de son eau, il ne se décompose plus.

Le *sesquifluorure de fer*  $\text{Fe}^2\text{F}_3$  se prépare en dissolvant le sesquioxyde de fer dans l'acide fluorhydrique ; il est cristallin, jaunâtre, et se dissout lentement dans l'eau.

L'ammoniaque décompose le sesquifluorure de fer, et produit dans sa dissolution un précipité jaune de sesquifluorure de fer basique, auquel un excès d'ammoniaque n'enlève pas le fluor. En se desséchant, ce sel devient d'un jaune rouge et pulvérulent.

#### PROTOFLUORURE DE FER ET DE POTASSIUM. $\text{KF} + \text{FeF}$ .

Le protofluorure de fer et de potassium forme un sel soluble qui cristallise, pendant l'évaporation, en cristaux grenus ayant une teinte verdâtre à peine sensible.

#### SESQUIFLUORURE DE FER ET DE POTASSIUM.

Deux sels doubles différents peuvent prendre naissance suivant que l'on verse goutte à goutte le sesquifluorure de fer dans le sesquifluorure de potassium, ou bien réciproquement. Ces deux sels sont incolores, cristallins, et solubles dans l'eau jusqu'à un certain degré. Dans le sel qui se forme, quand le mélange des dissolutions contient un excès de fluorure de potassium, le fer et le potassium contiennent la même quantité de fluor =  $3\text{KF} + \text{Fe}^2\text{F}_3$ , tandis que, dans le sel qui a pris naissance dans une liqueur contenant un excès de fluorure de fer, le fer contient une fois et demie autant de fluor que le potassium =  $2\text{KF} + \text{Fe}^2\text{F}_3$ .

#### PROTOFLUORURE DE SILICIUM ET DE FER. $3\text{FeF} + 2\text{SiF}_3$ .

Le protofluorure de silicium et de fer se prépare en dissolvant de la limaille de fer dans l'acide hydrofluosilicique et laissant évaporer lente-

ment la liqueur au contact de l'air. Ce sel est si soluble et son point de cristallisation est si près de la dessiccation complète, qu'il est difficile d'obtenir des cristaux si l'on n'opère pas sur de grandes masses. Les cristaux obtenus sont d'un vert bleuâtre et présentent la forme de prismes hexagonaux réguliers.

#### SESQUIFLUORURE DE SILICIUM ET DE FER. $\text{Fe}^2\text{F}^{13} + 2\text{SiF}^{13}$ .

Le sesquifluorure de silicium et de fer s'obtient en saturant l'acide hydrofluosilicique par l'hydrate de peroxyde de fer. La dissolution est peu colorée, et donne, quand on l'évapore, une gelée jaunâtre qui se transforme, par la dessiccation complète, en une masse gommeuse, demi-transparente, tirant sur la couleur de chair; cette masse se redissout complètement dans l'eau.

#### CYANURES DE FER.

Les cyanures de fer correspondent aux oxydes de fer; ils sont représentés par les formules suivantes :

Protocyanure.....	$\text{FeCy}$ .
Sesquicyanure.....	$\text{Fe}^2\text{Cy}^3$ .
Cyanure magnétique.....	$\text{Fe}^3\text{Cy}^4 = \text{FeCy}, \text{Fe}^2\text{Cy}^3$ .

On connaît encore d'autres cyanures de fer qui peuvent être considérés comme des combinaisons de protocyanure et de sesquicyanure. Ainsi le *bleu de Prusse* a pour formule  $\text{Fe}^7\text{Cy}^9, 9\text{HO} = (\text{FeCy})^3, (\text{Fe}^2\text{Cy}^3)^2, 9\text{HO}$ .

#### PROTOCYANURE DE FER. $\text{FeCy}$ .

Fe.....	350,00	.....	51,97
Cy.....	325,00	.....	48,03
	<hr/>		<hr/>
	675,00		100,00

Le protocyanure de fer est jaune, insoluble dans l'eau; il s'altère très-rapidement et bleuit au contact de l'air. On l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau qui tient en suspension du bleu de Prusse récemment précipité, ou encore en précipitant à l'abri de l'air un sel de fer au minimum par le cyanoferrure de potassium. Le protocyanure de fer se produit également en soumettant à une calcination modérée le ferrocyanhydrate d'ammoniaque, le bleu de Prusse, ou bien le cyanure de fer magnétique; mais alors il n'est jamais pur.

Le précipité blanc qu'on obtient en traitant la solution d'un sel de peroxyde de fer par le cyanoferrure de potassium, renferme toujours en combinaison une certaine quantité de cyanure de potassium.

SESQUICYANURE DE FER.  $\text{Fe}^2\text{Cy}^3$ .

Fe <sup>2</sup> .....	700,00 .....	41,79
Cy <sup>3</sup> .....	975,00 .....	58,21
	1675,00	100,00

Le sesquicyanure de fer se prépare en versant dans une dissolution de cyanoferride de potassium une dissolution de fluorure de silicium et de fer, jusqu'à ce que tout le potassium soit précipité à l'état de fluorure double de silicium et de potassium.

Le sesquicyanure de fer est d'un brun jaunâtre, soluble dans l'eau. Le sesquicyanure de fer paraît exister sous une autre modification; il est alors verdâtre et insoluble dans l'eau. (M. POSSELT.)

Les propriétés de ce corps sont à peine connues.

Le sesquicyanure de fer sous la modification verte s'obtient en faisant bouillir longtemps une solution d'acide ferricyanhydrique; il se dégage de l'acide cyanhydrique et des vapeurs d'eau. Le sesquicyanure se précipite sous forme d'une poudre verte, très-légère.

CYANURE DE FER MAGNÉTIQUE.  $\text{FeCy}, \text{Fe}^2\text{Cy}^3, 3\text{HO}$ .

Ce composé correspond à l'oxyde de fer magnétique  $\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$ ; il se prépare en faisant passer du chlore en excès dans une dissolution de cyanoferrure ou de cyanoferride de potassium. La liqueur, portée à l'ébullition, dégage du chlore et des composés cyanurés qui n'ont pas été examinés, et laisse précipiter une poudre d'un vert sale qu'on traite par l'acide chlorhydrique bouillant, pour lui enlever le bleu de Prusse et l'oxyde de fer qu'elle contient. Un dernier lavage à l'eau pure et une dessiccation dans le vide laissent le cyanure magnétique à l'état de pureté.

Le précipité qu'on obtient d'abord en faisant bouillir une solution de cyanoferrure de potassium saturée de chlore, paraît être une combinaison de cyanure magnétique vert avec le sesquioxyde de fer, dont ce dernier peut être séparé par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique. Si l'on ne le traite pas par l'acide chlorhydrique, il ne tarde pas à bleuir à l'air. A + 180°, il perd de l'eau et du cyanogène, et devient d'un bleu violet magnifique.

Ce corps se présente sous la forme d'une poudre verte, sans odeur ni saveur: il est insoluble dans l'eau; les alcalis le transforment aisément en oxyde de fer intermédiaire, et en un mélange de cyanoferrure et de cyanoferride de potassium.

A la température de 180°, le cyanure de fer magnétique laisse dégager du cyanogène mêlé d'une petite quantité d'acide cyanhydrique et de vapeur d'eau, et donne un résidu de *bleu de Prusse*.

Sous l'influence de la lumière, il bleuit en perdant du cyanogène.

La cendre du cyanure de fer magnétique n'est pas alcaline ; ce composé ne retient donc pas de potassium. Si l'on expose cette cendre au contact de l'air, lorsqu'elle est à peine chaude, elle s'y enflamme avec la même vivacité que le fer pyrophorique. (M. PELOUZE.)

#### COMBINAISONS DES CYANURES DE FER AVEC LES AUTRES CYANURES.

Les cyanures alcalins se combinent facilement avec la plupart des autres cyanures, pour former un grand nombre de cyanures doubles que l'on peut comparer aux sulfures doubles (sulfosels), aux chlorures doubles (chlorosels), etc. Le cyanure de potassium dissout les cyanures de platine, de palladium, d'or, d'argent, de nickel, de zinc, de cuivre, et forme des composés, souvent cristallisables, dans lesquels les propriétés générales des métaux qui constituent ces cyanures, peuvent être constatées facilement : ainsi les propriétés du cyanure double de potassium et d'argent participent à la fois de celles du cyanure de potassium et de celles du cyanure d'argent ; ce composé a une réaction alcaline, il est décomposable par les acides faibles, vénéneux, comme le cyanure de potassium, et précipitable par l'acide chlorhydrique et les chlorures, comme tous les sels d'argent solubles.

Les deux cyanures de fer  $\text{FeCy}$  et  $\text{Fe}^2\text{Cy}^3$ , en se combinant avec les autres cyanures, forment des composés particuliers dans lesquels les propriétés caractéristiques des cyanures et des sels de fer se trouvent complètement masquées. On a été ainsi amené à considérer ces combinaisons comme sortant de la classe des cyanures doubles, dont ils ne présentent pas les caractères.

Les corps qui sont formés par la combinaison du protocyanure de fer avec les autres cyanures, sont appelés *cyanoferrures* : traités par les acides en présence de l'eau, ils donnent un acide qui a reçu le nom d'*acide ferrocyanhydrique*.

Les composés qui résultent de l'union du sesquicyanure de fer avec les autres cyanures sont nommés *cyanoferrides* ; lorsqu'on les décompose par un acide hydraté, ils produisent un acide que l'on appelle *acide ferricyanhydrique*.

Les cyanures de manganèse, de cobalt, forment, avec les autres cyanures, des composés qui présentent beaucoup d'analogie avec les cyanoferrures et les cyanoferrides, et sont représentés par des formules semblables.

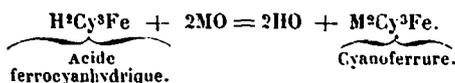
#### ACIDE FERROCYANHYDRIQUE. $\text{Cy}^3\text{FeH}^2$ .

Cy <sup>3</sup> .....	975,00	.....	72,23
Fe.....	350,00	.....	25,92
H <sup>2</sup> .....	25,00	.....	1,85
	<hr/>		<hr/>
	1350,00		100,00

Cet acide a été découvert par Porrett et étudié par Robiquet, qui l'a obtenu le premier sous la forme de cristaux incolores.

L'acide ferrocyanhydrique est solide et cristallisable ; il a une saveur franchement acide, qui ne rappelle pas celle de l'acide cyanhydrique. Il décompose les carbonates en produisant une vive effervescence. L'eau et l'alcool le dissolvent en quantité considérable ; il est précipité de ces dissolutions par l'éther : cette propriété permet de l'isoler facilement. Il se conserve sans altération à l'abri de l'air et de l'humidité et supporte une température de 100° sans se décomposer ; mais il s'altère au contact de l'air et laisse un résidu de bleu de Prusse. Quand on fait bouillir pendant longtemps sa dissolution aqueuse, on le décompose en acide cyanhydrique et en cyanure de fer.

L'acide ferrocyanhydrique, versé dans les dissolutions métalliques, reproduit aussitôt des cyanoferrures, et se distingue ainsi facilement des autres acides. On doit le regarder comme un acide bibasique ; en effet, lorsqu'il agit sur les oxydes métalliques, il échange 2 équivalents d'hydrogène contre 2 équivalents de métal. L'action de l'acide ferrocyanhydrique sur un oxyde métallique est représentée par la formule suivante :

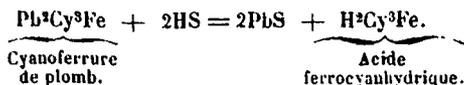


Quelques chimistes considèrent l'acide ferrocyanhydrique comme une combinaison de protocyanure de fer et d'acide cyanhydrique ; en effet :  $\text{H}^2\text{Cy}^3\text{Fe} = \text{FeCy}, 2\text{HCy}$ .

Mais on s'accorde généralement à regarder l'acide hydroferrocyanique comme formé par la combinaison de 2 équivalents d'hydrogène avec un radical hypothétique,  $\text{Cy}^3\text{Fe}$ , appelé indifféremment *cyanofer* ou *ferrocyanogène*. C'est ce radical qui, en se combinant avec 2 équivalents d'hydrogène, forme l'acide ferrocyanhydrique, et qui, avec 2 équivalents des différents métaux, constitue les cyanoferrures. (GAY-LUSSAC.)

Dans cette hypothèse, on comprend que les cyanoferrures ne présentent plus les propriétés générales des cyanures et des sels de fer, puisqu'ils contiennent un radical particulier dans lequel les éléments du cyanogène ont formé avec le fer un groupement complexe.

PRÉPARATION. — On obtient l'acide ferrocyanhydrique en dissolution en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans de l'eau qui tient en suspension du cyanoferrure de plomb :



On peut aussi employer la méthode suivante : on fait bouillir séparément, et on laisse refroidir à l'abri du contact de l'air, de l'acide chlor-

hydrique et une dissolution de cyanoferrure de potassium. On mêle ensemble les liqueurs froides et privées d'air, et on y ajoute quelques gouttes d'éther. L'acide ferrocyanhydrique se précipite presque aussitôt en petits cristaux blancs, ou en une masse épaisse, si les dissolutions sont concentrées. Ces cristaux sont jetés sur un filtre, comprimés et dissous dans une très-petite quantité d'alcool à laquelle on ajoute assez d'acide sulfurique pour précipiter le sel de potasse qui aurait pu échapper à la réaction. La dissolution est mêlée de nouveau avec de l'éther qui précipite l'acide ferrocyanhydrique : il ne reste plus qu'à laver le précipité avec de l'alcool mêlé d'éther, et à le dessécher dans le vide au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique. (M. POSSELT.)

L'acide ferrocyanhydrique évaporé dans le vide reste sans indice de cristallisation ; il a l'apparence d'une terre blanche. A cet état, il se dissout en bien plus grande quantité dans l'alcool.

En évaporant une dissolution concentrée à une douce chaleur dans une capsule plate, on peut l'obtenir en petits cristaux incolores de forme prismatique.

L'acide ferrocyanhydrique est obtenu sous la forme de belles paillettes blanches et nacrées, en décomposant le cyanoferrure de potassium par l'acide sulfurique, et en agitant la dissolution avec son volume d'alcool concentré, qui dissout l'acide ferrocyanhydrique et laisse un résidu de sulfate de potasse. La dissolution alcoolique, mêlée d'un peu d'éther, laisse bientôt déposer de beaux cristaux d'acide ferrocyanhydrique.

L'acide ferrocyanhydrique peut aussi se préparer en traitant une solution concentrée de cyanoferrure de potassium par l'acide hydrofluosilicique, qui précipite le potassium et cède son hydrogène au cyanogène qui se trouvait combiné avec le potassium.

#### CYANOFERRURES. — FERROCYANURES.

Les cyanoferrures alcalins et terreux sont tous solubles dans l'eau. Ils possèdent une couleur jaune plus ou moins foncée. Ils n'exercent aucune action sur le tournesol. Ils sont sans odeur et n'agissent pas sensiblement sur l'économie animale ; ils diffèrent donc sous ce rapport des cyanures simples. Les cyanoferrures de potassium et de sodium, par exemple, peuvent être administrés sans danger à la dose de 30 à 40 grammes et agissent seulement comme purgatifs peu énergiques.

Les cyanoferrures ne sont décomposés par les acides qu'avec lenteur. On peut les faire bouillir avec de l'eau sans les décomposer. L'air ne les altère pas. Lorsqu'on soumet un cyanoferrure alcalin à l'action de la chaleur rouge, le cyanure de fer qu'il contient, est seul détruit, tandis que le cyanure alcalin résiste à la décomposition et peut souvent être obtenu à l'état de pureté en traitant par l'eau la masse calcinée.

La présence du fer ne peut être démontrée dans les cyanoferrures que par les réactifs qui les décomposent complètement.

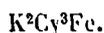
Les cyanoferrures solubles peuvent se combiner entre eux ; aussi, lorsqu'on verse une dissolution de cyanoferrure de potassium dans une dissolution concentrée d'un sel de chaux, de baryte, de strontiane, de magnésie, on obtient un précipité blanc, cristallin, peu soluble, formé par la combinaison d'équivalents égaux de cyanoferrures de calcium, de barium, etc., et de cyanoferrure de potassium. Cette réaction est utile à connaître dans les analyses, car elle pourrait faire confondre les sels terreux avec certains sels des métaux des quatre dernières sections qui forment des cyanoferrures blancs et insolubles. Aussi, pour éviter la production des cyanoferrures doubles, a-t-on soin d'étendre les dissolutions salines d'une grande quantité d'eau, lorsqu'on cherche à reconnaître au moyen du cyanoferrure de potassium la nature du métal que ces dissolutions contiennent.

Le cyanoferrure de potassium s'unit au chlorure de potassium et forme ainsi un composé que l'on rencontre quelquefois en cristaux dans les usines où l'on fabrique le cyanoferrure de potassium. Il est probable que les autres cyanoferrures peuvent également s'unir aux chlorures.

Le ferrocyanhydrate d'ammoniaque se combine avec le chlorhydrate d'ammoniaque et produit ainsi de grands cristaux jaunes, inaltérables à l'air, formés d'équivalents égaux des deux sels.

Les cyanoferrures formés par les métaux des quatre dernières sections sont en général insolubles ; ils sont décomposés par la chaleur, dégagent de l'azote et laissent des carbures métalliques ou des mélanges en proportions définies de carbone et de différents métaux.

## CYANOFERRURE DE POTASSIUM. — FERROCYANURE DE POTASSIUM,



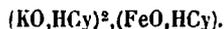
K <sup>2</sup> .....	977,86	.....	42,47
Cy <sup>3</sup> .....	975,00	.....	42,34
Fe.....	350,00	.....	15,19
	<hr/>		<hr/>
	2302,86		100,00

Ce composé est connu dans le commerce sous les noms de *prussiate de potasse*, *prussiate ferruré de potasse*.

Le cyanoferrure de potassium cristallise avec une grande facilité en prismes à quatre pans raccourcis ou en tables dont la forme primitive est l'octaèdre. Sa saveur, qui est d'abord sucrée, devient bientôt amère et salée. Il est inaltérable à l'air. L'eau froide en dissout le quart de son poids et l'eau bouillante peut en prendre jusqu'à la moitié de son poids : il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite de sa dissolution aqueuse.

Lorsqu'on expose le cyanoferrure de potassium à l'action d'une température qui ne dépasse pas 200°, il se déshydrate complètement et perd 12,82 pour 100 d'eau ; cette perte correspond exactement à 3 équivalents d'eau. La formule du cyanoferrure cristallisé est donc  $K^2Cy^3Fe, 3HO$ .

En supposant que l'hydrogène de cette eau est combiné avec le cyanogène, et que l'oxygène est uni au potassium et au fer, le cyanoferrure de potassium peut être considéré comme un cyanhydrate anhydre de potasse et de protoxyde de fer :



Si, au lieu de chauffer le cyanoferrure de potassium entre 100 et 200°, on le porte au rouge, on le décompose en cyanure de potassium, en azote et en carbure de fer ou en un mélange de charbon et de fer.

Le cyanoferrure de potassium, chauffé seul dans un vase fermé, se décompose en cyanure de potassium, en carbure de fer et en gaz azote. Mais lorsqu'on le laisse en contact avec l'air pendant qu'on le fait chauffer, les produits de la décomposition sont très-différents.

Le cyanure de potassium absorbe l'oxygène de l'air et se convertit en cyanate de potasse, tandis que le cyanure de fer se décompose, et que le fer se change en oxyde.

L'absorption de l'oxygène est causée par la présence du cyanure de fer, car le cyanure de potassium, chauffé seul au contact de l'air, ne se change pas en cyanate de potasse.

Le sel double de potasse et de chaux, exposé à l'action de la chaleur, se comporte absolument comme le cyanoferrure de potassium seul. Bien séché et placé sur le feu, il continue à brûler jusqu'à ce que les cyanures alcalins et terreux soient convertis en cyanates et le fer en oxyde.

Le sel double de potasse et de chaux qui a été chauffé et exposé à l'air, se dissout dans l'eau en donnant naissance à une liqueur qui possède la propriété remarquable de devenir rouge aux rayons du soleil et de redevenir ensuite incolore à l'obscurité. On ne connaît pas bien la cause qui détermine ce phénomène. La dissolution doit être alcaline et il est probable que la présence d'un cyanoferrure est également nécessaire. L'air n'exerce aucune influence sur ces changements; ils ont également lieu dans des vases fermés. Une température de 50 degrés détruit la couleur; mais en laissant refroidir le liquide et en l'exposant de nouveau au soleil, la couleur reparait; on obtient, par son évaporation au soleil, un sel rouge.

On n'est pas parvenu à isoler la substance colorante. (M. CAMPBELL.)

Il existe un autre exemple d'une couleur rouge fugitive qui se produit dans un composé de cyanogène. Le cyanoferrure de potassium, chauffé légèrement avec de l'acide azotique concentré, produit un dégagement de cyanogène gazeux; lorsqu'on ne l'expose pas à une trop forte chaleur, on ne remarque aucune production d'acide cyanhydrique, ni d'acide azoteux. La masse devient noire et est complètement soluble dans l'eau. Si l'on ajoute à cette solution un excès de potasse, puis quelques gouttes de sulfure de potassium, la solution devient d'une belle couleur rouge, qui disparaît au bout de quelques secondes.

Le cyanoferrure de potassium peut être plus ou moins complètement transformé en cyanoferride de potassium, quand on le traite par le peroxyde de plomb, le peroxyde de manganèse ou l'acide chromique. D'autre part, le cyanoferride peut être réduit à l'état de cyanoferrure par des métaux électro-positifs, tels que le fer et le zinc. Par l'action du fer, il se forme du bleu de Prusse qui part du fer sous forme de fils qui vont surnager à la surface; le zinc donne lieu à une combinaison blanche insoluble de cyanozincure de potassium. L'arsenic, l'antimoine, le bismuth, l'étain et le plomb, produisent aussi une réaction, mais elle est plus faible. Le palladium, le platine et l'or n'occasionnent aucun changement. (M. SCHOENBEIN.)

Certains corps oxydants, tels que le chlore et l'acide azotique, changent le cyanoferrure en cyanoferride de potassium.

L'oxygène, l'air, le bioxyde de manganèse, etc., transforment, au rouge sombre, le cyanure de potassium contenu dans le cyanoferrure, en cyanate de potasse.

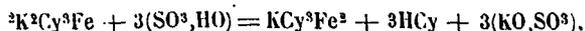
L'acide sulfurique concentré décompose à chaud le cyanoferrure de potassium, en produisant un dégagement d'oxyde de carbone pur; on obtient un résidu formé de sulfates de potasse, de fer et d'ammoniaque.

Si le dégagement s'arrête un peu et si l'on chauffe plus fortement le mélange, le protoxyde de fer du sel passe à l'état de sesquioxyde aux dépens de l'acide sulfurique; il se dégage de l'acide sulfureux, et il se dépose dans le liquide une poudre saline blanche, qui est de l'alun de sesquioxyde de fer.

Cette réaction permet de préparer l'oxyde de carbone avec facilité. (FOWNES.)

L'acide sulfurique concentré et froid paraît contracter une véritable combinaison avec le cyanoferrure de potassium.

Lorsqu'on fait chauffer du cyanoferrure de potassium avec de l'acide sulfurique très-étendu, il se dégage de l'acide cyanhydrique et on obtient pour résidu une masse verdâtre qui peut être représentée par  $KCy^3Fe^2$  :



Ce composé serait donc du cyanoferrure de potassium  $K^2Cy^3Fe$  dans lequel 1 équivalent de fer remplacerait 1 équivalent de potassium. On peut aussi le considérer comme une combinaison de protocyanure de potassium et de protocyanure de fer :



Ce composé, traité par l'acide azotique étendu de 20 fois son volume d'eau, se transforme en un produit d'une belle teinte violette dont la composition correspond à la formule  $KCy^6Fe^4$ , qui représente du cyano-

ferride de potassium  $K^3Cy^6Fe^2$  dans lequel 2 équivalents de potassium ont été remplacés par 2 équivalents de fer.

Une ébullition prolongée avec l'acide azotique étendu transforme ce composé en un cyanure de fer intermédiaire, d'une belle couleur verte, qui retient encore une petite quantité de potassium et qu'on peut représenter par



(M. WILLIAMSON.)

Le cyanoferrure de potassium forme avec les dissolutions des sels de protoxyde de fer une combinaison qui a été généralement regardée comme du protocyanure de fer, contenant du potassium qui ne peut être enlevé par un excès d'acide. (PROUST.)

Si l'on fait chauffer du cyanoferrure de potassium avec du bioxyde de mercure, il se forme de la potasse, du peroxyde de fer qui se précipite, et du cyanure de mercure qui se dépose par le refroidissement de la liqueur.

L'iode se dissout en grande quantité dans une dissolution de cyanoferrure de potassium; si l'on chauffe cette dissolution, elle dégage de l'iodure de cyanogène en abondance. (M. PREUSS.)

PRÉPARATION. — Le cyanoferrure de potassium peut être obtenu de la manière suivante :

Lorsqu'on verse du cyanure de potassium dans une dissolution de sulfate de fer, il se forme d'abord un précipité jaune de protocyanure de fer qui disparaît dans un excès de cyanure de potassium, et l'on obtient, par l'évaporation de la liqueur, du sulfate de potasse et du cyanoferrure de potassium :



Le cyanoferrure peut encore être préparé comme il suit : après avoir réduit le bleu de Prusse en poudre fine, on le fait bouillir avec du carbonate de potasse ou de la potasse. Le bleu de Prusse, qui est une combinaison de protocyanure et de sesquicyanure de fer, est alors décomposé. Le fer du sesquicyanure s'oxyde aux dépens de la potasse, et cède son cyanogène au potassium, tandis que le protocyanure de fer se combine avec le cyanure de potassium produit. Le bleu de Prusse doit être ajouté à la liqueur en ébullition jusqu'à la saturation complète de la potasse. La dissolution évaporée laisse déposer des cristaux jaunes de cyanoferrure de potassium.

On produit encore du cyanoferrure de potassium :

- 1° En décomposant le bleu de Prusse par la potasse;
- 2° En calcinant légèrement le cyanoferride de potassium;
- 3° En traitant par l'acide cyanhydrique, ou le cyanhydrate d'ammoniaque un mélange de potasse et d'oxyde de fer;
- 4° En décomposant au rouge, par le carbonate de potasse, et en pré-

sence du fer, les matières azotées d'origine animale ou les charbons azotés provenant de la calcination de la fibrine, de la gélatine, etc.;

5° En faisant passer de l'air sur un mélange de charbon et de carbonate de potasse, et en traitant le produit qui résulte de cette réaction par de l'oxyde ou du carbonate de fer.

Ces deux derniers procédés sont employés dans les arts; nous les examinerons avec quelques détails.

#### FABRICATION DU CYANOFERRURE DE POTASSIUM AVEC LES MATIÈRES ANIMALES.

L'opération s'exécute dans des cornues de fer ou de fonte à peu près semblables à celles qui servent à préparer le gaz d'éclairage. Ces cornues s'altèrent rapidement, car elles fournissent une partie du fer qui doit entrer dans la composition du cyanoferrure. Quelques fabricants, afin de ménager leurs cornues, ajoutent du fer au mélange de matières animales, de charbon azoté et de carbonate de potasse.

Lorsqu'au bout de trois ou quatre heures de calcination, la masse s'est ramollie, on la retire des cornues et on l'enferme dans des étouffoirs où elle se refroidit; on la soustrait ainsi à l'action de l'air humide qui altère rapidement les cyanures et forme de l'ammoniaque à leurs dépens.

La masse calcinée ne contient pas de cyanoferrure de potassium, la température à laquelle elle a été exposée étant plus que suffisante pour détruire ce composé; mais elle renferme une grande quantité de cyanure de potassium mêlée à du fer très-divisé ou à du carbure de fer, à une proportion considérable d'un charbon plus ou moins azoté, et à du carbonate de potasse.

Si on lessivait cette masse avec de l'eau froide, elle ne donnerait que du cyanure de potassium et ne donnerait pas de cyanoferrure; mais, en la chauffant pendant plusieurs heures avec de l'eau, au contact de l'air, elle absorbe rapidement l'oxygène, se colore en jaune et contient alors beaucoup de cyanoferrure de potassium. On peut expliquer ce fait en admettant que le cyanure de potassium, en présence du fer métallique, absorbe l'oxygène de l'air, donne naissance à de la potasse, tandis que le cyanogène se porte sur le fer et le dissout pour former du cyanoferrure.

(M. DE LIEBIG.)

En l'absence de l'air, l'eau serait décomposée, et l'oxydation du cyanure de potassium aurait lieu par l'oxygène de l'eau, tandis que l'hydrogène se dégagerait.

Les liqueurs sont soumises à l'évaporation, et le cyanoferrure de potassium se dépose lorsqu'elles sont suffisamment concentrées; le sel est purifié par plusieurs cristallisations successives. Pour faciliter la production du cyanoferrure, il est bon d'introduire dans la masse, après la calcination, une certaine quantité de fer, ou bien de précipiter par du sulfate de fer le tiers du cyanure de potassium produit, et d'ajouter à ce mélange les deux autres tiers du cyanure mis en réserve: on évapore

les liqueurs; il se sépare d'abord du sulfate de potasse, et ensuite du cyanoferrure de potassium. (M. LIEBIG.) Toutefois l'emploi du sulfate de fer présente l'inconvénient de transformer en sulfate de potasse une quantité équivalente de carbonate alcalin, ce qui constitue une perte pour le fabricant.

Les cristaux qui ont été obtenus par ce procédé, contiennent ordinairement beaucoup de sulfate de potasse. On peut les purifier de la manière suivante : La dissolution de cyanoferrure de potassium est traitée par le chlorure de baryum : il se forme un précipité de sulfate de baryte qui est séparé par filtration. La liqueur filtrée est évaporée pour obtenir des cristaux ou bien précipitée par l'alcool.

L'addition du fer a aussi pour objet de décomposer et de transformer en sulfure de fer le sulfure de potassium qui se forme, soit par l'action du soufre contenu dans les matières animales sur le carbonate de potasse, soit par la réduction du sulfate de potasse sous l'influence du charbon : la présence du sulfure alcalin s'opposerait à la cristallisation du cyanoferrure.

100 parties de carbonate de potasse fournissent 15 à 20 parties de cyanoferrure de potassium.

Lorsque les eaux mères provenant de plusieurs opérations successives contiennent trop de corps étrangers pour qu'elles puissent servir de nouveau à la fabrication du cyanoferrure de potassium, on les utilise dans les savonneries.

Le cyanoferrure de potassium peut être préparé en faisant passer les gaz provenant de la calcination des os sur un mélange de charbon, de fer et de carbonate de potasse chauffé au rouge. (M. JACQUEMÏNS.)

#### FABRICATION DU CYANOFERRURE DE POTASSIUM AU MOYEN DE L'AZOTE DE L'AIR.

L'azote libre s'unit directement au carbone pour produire du cyanogène, lorsqu'on le fait passer, à une température rouge, sur un mélange de charbon et de carbonate de potasse. Cette observation importante, faite par M. Desfosses, est devenue la base d'une nouvelle méthode de fabrication du cyanoferrure de potassium.

MM. Possoz et Boissière sont parvenus à produire industriellement les cyanures, en remplaçant les matières animales par l'air atmosphérique. Leurs procédés de fabrication sont arrivés à un tel degré de perfection, qu'un même poids de carbonate de potasse fournit, avec l'azote de l'air, plus de cyanure de potassium qu'avec les matières animales.

M. Possoz a établi à Newcastle une usine où l'on fabrique chaque jour 1 000 kilogrammes environ de cyanoferrure de potassium par ce nouveau procédé.

L'air, avant d'arriver sur le mélange de charbon de bois et de carbonate de potasse, doit être porté à une température très-élevée; il traverse d'abord une couche de coke incandescent, où la plus grande par-

tie de son oxygène se change en oxyde de carbone. De là, il est porté par des appareils d'aspiration sur le mélange de charbon et de carbonate de potasse que l'on nomme *charbon potassé* et qui est placé dans des carneaux de briques chauffés au rouge-orangé sur une longueur de plus de 3 mètres. Le courant d'air est maintenu pendant dix heures. L'opération est continue, et chaque appareil est chargé toutes les demi-heures avec une mesure représentant 15 kilogrammes de charbon de bois sec, contenant en moyenne 26 pour 100 de potasse supposée pure et anhydre. On retire, après chaque demi-heure, une quantité de charbon cyanuré correspondant à la proportion de charbon potassé qu'on a introduite dans l'appareil; on le chauffe dans un réservoir de fer, avec de l'eau et du fer spathique (carbonate de fer natif) réduit en poudre. Les charbons lessivés rentrent dans la fabrication; les liqueurs, décantées ou filtrées, donnent, par l'évaporation et le refroidissement, du cyanoferrure de potassium d'une grande pureté. Chaque cristalliseur contient de 5 à 8 000 kilogrammes de ce sel.

En vingt-quatre heures, chaque appareil est chargé avec 720 kilogrammes de charbon potassé sec, contenant 460 kilogrammes de charbon de bois et 260 kilogrammes de carbonate de potasse. Pendant l'opération, plus de la moitié du charbon disparaît par oxydation et cyanuration.

Il reste dans les eaux mères une quantité considérable de carbonate de potasse qu'on fait rentrer dans la préparation du charbon potassé.

720 kilogrammes de charbon potassé produisent 70 kilogrammes de cyanoferrure de potassium; mais la mise en feu, les interruptions de travail, les déchets, etc., ne permettent pas de compter sur une production nette de plus de 50 kilogrammes par jour. Aussi, pour une production de 1 000 kilogrammes par vingt-quatre heures, on a établi vingt-quatre appareils, dont vingt sont toujours en plein travail, deux prêts à fonctionner, et deux en réparation.

Voici le compte de revient de l'usine de Newcastle, en 1846, pour 1 000 kilogrammes de cyanoferrure de potassium revenant à 1 fr. 86 c. le kilogramme :

7000 kilogr. de charbon de bois concassé à 2 fr. 50 c. les 100 kilogr. . . . .	175 fr.
1000 kilogr. de potasse d'Amérique à 50 fr. les 100 kilogr. . . . .	500
30 tonnes de coke à 8 fr. . . . .	240
20 tonnes de houille à 2 fr. 50 c. . . . .	50
1 tonne de carbonate de fer pulvérisé . . . . .	25
Main-d'œuvre, 120 hommes et enfants. . . . .	375
Entretien et usé du matériel, frais généraux et intérêts. . . . .	500
	—
	1865 fr.

(M. Possoz.)

Le coke potassé produit beaucoup moins de cyanure que le charbon de bois. On peut substituer le carbonate de soude au carbonate de potasse,

mais il faut une température beaucoup plus élevée pour obtenir les mêmes résultats.

La présence de la vapeur d'eau ne favorise pas la formation des cyanures; l'azote pur produit au contraire, avec le charbon potassé, de grandes quantités de cyanure de potassium. (MM. Possoz et Boissière.)

Quand on considère que la fabrication du prussiate de potasse emploie en France 3 millions de kilogrammes de matières animales, et que les besoins sans cesse croissants de la teinture tendent à augmenter encore cette consommation, on ne peut s'empêcher d'être frappé des avantages que l'agriculture pourra retirer de la belle application industrielle de MM. Possoz et Boissière; il sera possible désormais d'employer à la production des engrais les matières animales que consomme le procédé ordinaire de fabrication du cyanoferrure de potassium: nous ferons observer cependant que la consommation de charbon étant très-considérable dans la fabrication du cyanoferrure de potassium au moyen de l'air, ce procédé n'est économique que dans les localités où le combustible est à bon marché.

FABRICATION DU CYANOFERRURE DE POTASSIUM AU MOYEN DU SULFURE DE CARBONE  
ET DU SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.

Un succès définitif paraît devoir être assuré dans l'avenir à une source nouvelle de production des cyanures dans les localités surtout où, comme en Angleterre, certains produits accessoires de la fabrication du gaz de la houille dépassent les besoins actuels de la consommation; de temps à autre, ils sont livrés à bas prix, dans des circonstances qui se représentent périodiquement et qu'il est utile de connaître: ce sont surtout les produits ammoniacaux qui se trouvent accumulés dans les magasins. Les compagnies ainsi encombrées font vendre alors ces produits aux enchères; les acheteurs qui se présentent, n'ont pas ordinairement le placement immédiat de ces marchandises, mais ils les achètent souvent à des prix fort inférieurs aux cours habituels, puis attendent une occasion favorable pour les revendre. C'est une spéculation qui permet d'obtenir le sulfate d'ammoniaque à 25 francs les 100 kilogrammes, quelquefois au-dessous. On comprend donc le succès probable d'une industrie fondée sur les cours périodiquement favorables des produits ammoniacaux, dont on pourrait sans peine s'assurer un approvisionnement régulier; on profiterait d'ailleurs du prix de revient très-bas de la houille en certaines localités. Cette circonstance se rencontre fréquemment en Angleterre: elle permettra de se procurer à bon marché le sulfure de carbone, autre matière première de la même fabrication. Quant au soufre, l'une des trois substances qui concourent à la production du cyanogène, il se trouve sans cesse régénéré dans les opérations. Son action peut être comparée au rôle que remplit l'acide azotique dans la production de l'acide sulfurique. De même, en effet, que le bioxyde d'azote est, en définitive, l'inter-

médiaire qui transporte l'oxygène de l'air sur l'acide sulfureux, de même le soufre est un agent intermédiaire entre le carbone et l'azote, qui, par leur union, doivent former le cyanogène.

Le nouveau procédé s'appuie sur les transformations suivantes : en mélangeant à froid le sulfure de carbone et le sulfhydrate d'ammoniaque dans un vase clos muni d'un agitateur, on obtient aisément du sulfocarbonate de sulfure d'ammonium. Ce sel, traité par du sulfure de potassium à la température de 100° dans un vase distillatoire (à double fond, où la vapeur d'eau circule, et à retour de l'eau condensée), laisse dégager des vapeurs de sulfhydrate de sulfure d'ammonium et d'acide sulfhydrique ; ces vapeurs, recueillies par condensation et saturées d'ammoniaque, serviront pour l'opération suivante. Quant au résidu fixe, formé de sulfocyanure de potassium, il suffit de le dessécher et de le traiter à la température du rouge sombre par le fer, puis de le soumettre à une lixiviation pour en obtenir d'une part du sulfure de fer insoluble et de l'autre, une solution de cyanoferrure de potassium qu'une simple concentration amène à l'état convenable, pour donner par le refroidissement le cyanoferrure de potassium cristallisé, livrable au commerce ou très-facilement transformable en bleu de Prusse par les sels de fer et les moyens usuels.

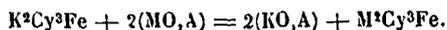
(M. GÉLIS.)

#### USAGES.

Le cyanoferrure de potassium sert à préparer l'acide cyanhydrique médicinal, le cyanure de mercure, le cyanoferride de potassium, l'urée artificielle, etc. La teinture en bleu dit *bleu de France*, la fabrication du bleu de Prusse et la dorure galvanique en consomment de grandes quantités.

Le cyanoferrure de potassium est un des réactifs les plus utiles dans l'analyse. Il sert à reconnaître les métaux et à les distinguer les uns des autres.

Lorsqu'on verse du cyanoferrure de potassium dans les différentes dissolutions métalliques, il se forme des cyanoferrures insolubles, dont la couleur est souvent caractéristique. Ces cyanoferrures correspondent, par leur composition, au cyanoferrure de potassium employé pour la précipitation ; le potassium est remplacé par le métal qui est précipité. L'équation suivante exprime d'une manière générale la décomposition des sels des quatre dernières sections par le cyanoferrure de potassium, A représentant un acide quelconque :



On voit que, dans cette double décomposition du cyanoferrure de potassium, le potassium est le seul élément qui se déplace.

Plusieurs métaux, tels que le fer, le cobalt, produisent, avec le cyanoferrure de potassium, des réactions spéciales qui seront examinées plus loin.

Le tableau suivant indique les couleurs des précipités formés par le cyanoferrure de potassium dans les dissolutions métalliques.

COULEURS DES PRÉCIPITÉS FORMÉS PAR LE CYANOFERRURE DE POTASSIUM  
DANS LES DISSOLUTIONS MÉTALLIQUES.

*Magnésium, calcium, strontium, baryum.* — Précipité blanc cristallin, dans des liqueurs très-concentrées; pas de précipité dans des liqueurs étendues.

*Yttrium.* — Précipité blanc; pas de précipité avec l'acétate d'yttria.

*Cérium.* — Précipité blanc.

*Lanthane.* — Blanc.

*Thorium.* — Blanc.

*Zirconium.* — Jaune-serin, soluble dans un excès de réactif.

*Manganèse.* — Blanc, devenant ensuite rose.

*Protoxyde de fer.* — Blanc, bleuissant à l'air.

*Peroxyde de fer.* — Bleu foncé.

*Étain.* — Blanc.

*Zinc.* — Blanc.

*Cadmium.* — Blanc.

*Cobalt.* — Vert d'herbe.

*Nickel.* — Vert-pomme.

*Chrome.* — Vert gris.

*Molybdène.* — Brun foncé.

*Vanadium.* — Jaune tirant sur le vert.

*Antimoine.* — Blanc.

*Titane.* — Rouge brun, soluble dans un excès de réactif.

*Uranium.* — Couleur de sang.

*Bismuth.* — Blanc.

*Protoxyde de cuivre.* — Blanc.

*Bioxyde de cuivre.* — Brun pourpré.

*Plomb.* — Blanc.

*Bioxyde de mercure.* — Blanc, se décomposant rapidement en bichlorure de mercure soluble, et protocyanure de fer qui bleuit à l'air.

*Argent.* — Blanc à l'air.

*Palladium.* — Olive.

*Or.* — Blanc.

CYANOFERRURE DE SODIUM.  $\text{Na}^2\text{Cy}^3\text{Fe}, 12\text{H}_2\text{O}$ .

Le cyanoferrure de sodium se prépare comme le cyanoferrure de potassium; il cristallise en prismes à quatre pans terminés par des pointements dièdres et contenant 12 équivalents d'eau; il est jaune et s'effleurit dans l'air sec.

Le cyanoferrure de sodium, préparé rapidement et en grande quantité, forme des cristaux plus gros à plusieurs facettes, et qui ne présentent pas

d'indices de rainures. Ce composé est soluble dans 4 parties 1/2 d'eau froide, et dans beaucoup moins d'eau bouillante.

FERROCYANHYDRATE D'AMMONIAQUE.  $(\text{AzH}^3, \text{HCy})^2, \text{FeCy}, 11\text{O}$ .

Le ferrocyanhydrate d'ammoniaque est peu stable, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; quand on évapore sa dissolution au contact de l'air, elle dégage du cyanhydrate d'ammoniaque, et forme un dépôt de protocyanure de fer qui se change ensuite en bleu de Prusse.

Le ferrocyanhydrate d'ammoniaque s'obtient en saturant une solution d'acide ferrocyanhydrique par l'ammoniaque, ou en faisant digérer du bleu de Prusse avec un excès d'ammoniaque caustique. En évaporant la dissolution, on obtient des cristaux brillants, d'un jaune paille et d'une forme octaédrique régulière. Quelquefois, la couleur de ces cristaux est verte, et, d'autres fois, il est impossible de faire cristalliser la dissolution.

La méthode la plus sûre pour obtenir le sel pur, est de précipiter un sel de plomb par une dissolution de protocyanure de fer et de potassium. Le précipité, bien lavé, est décomposé par le carbonate d'ammoniaque.

Le ferrocyanhydrate d'ammoniaque et le chlorure d'ammonium s'unissent pour former un sel cristallisable. Pour préparer ce sel, on dissout des parties égales de cyanoferrure de potassium et de sel ammoniac dans trois fois leur poids d'eau. La dissolution bouillante filtrée laisse déposer par le refroidissement des cristaux jaunes, réguliers, transparents, dont la forme fondamentale est un rhomboèdre aigu. Ce sel est inaltérable à l'air, mais, lorsqu'on le dissout, il se décompose comme le ferrocyanhydrate d'ammoniaque. La composition de ce sel paraît être :



CYANOFERRURE DE BARYUM.  $\text{Ba}^2\text{Cy}^2\text{Fe}, 6\text{HO}$ .

Le cyanoferrure de baryum est obtenu par la digestion de l'hydrate de baryte avec du bleu de Prusse. On filtre la liqueur bouillante, et on épuise la masse non dissoute par l'ébullition avec l'eau, pour enlever la combinaison peu soluble. Par le refroidissement, la liqueur donne de petits prismes rhomboïdaux jaunes d'acide ferrocyanhydrique. La dissolution de ces cristaux est saturée par du carbonate de baryte. La plus grande partie du sel se dépose à l'état cristallin; mais, par la dissolution dans l'eau bouillante et le refroidissement lent, on peut l'obtenir cristallisé en prismes rectangulaires à quatre pans, dont deux côtés sont plus larges, et à sommet obliquement tronqué sur un de ces côtés. Ce sel exige pour sa dissolution 100 parties d'eau bouillante, et 1920 parties d'eau froide.

Le cyanoferrure de baryum se combine avec le cyanoferrure de potassium, et produit un sel formé de cristaux réguliers d'un jaune citrin, et doués d'un grand éclat.

Il exige, pour se dissoudre, 36,38 parties d'eau à 14°, et seulement 11,85 parties à 100°. (M. MOSANDER.)

CYANOFERRURE DE STRONTIUM.  $\text{SrCy} + \text{FeCy}$ .

Le cyanoferrure de strontium peut être préparé en traitant le bleu de Prusse par l'hydrate de strontiane. Il est obtenu plus pur en saturant une solution d'acide ferrocyanhydrique par du carbonate de strontiane.

Le cyanoferrure de strontium contient 15 équivalents d'eau ; il s'effleurit à l'air en perdant 8 équivalents d'eau ; à la chaleur du bain-marie, il perd encore 6 équivalents d'eau.

Il se dissout dans 2 parties d'eau froide et dans moins d'une partie d'eau bouillante.

Les cristaux sont des prismes rhomboïdaux, jaune pâle, à arêtes et à sommet tronqués ; ils sont ordinairement à quatre pans, dont deux côtés sont si larges, qu'ils forment des tables. (M. BÈTE.)

Ce composé est soluble dans l'eau ; il cristallise en prismes rectangulaires à quatre pans qui s'effleurissent au contact de l'air. Il se combine avec le cyanoferrure de potassium, et forme ainsi un composé représenté par la formule :  $(\text{K}^2\text{Cy}^3\text{Fe})$ ,  $(\text{Sr}^2\text{Cy}^3\text{Fe})$ ,  $6\text{HO}$ . (MM. DUFLOS et MOSANDER.)

CYANOFERRURE DE CALCIUM.  $\text{Ca}^2\text{Cy}^3\text{Fe}$ ,  $12\text{HO}$ .

Le cyanoferrure de calcium s'obtient en saturant l'acide ferrocyanhydrique par le carbonate de chaux, ou en faisant bouillir le bleu de Prusse avec de l'hydrate de chaux et de l'eau. Ce cyanure double se dissout très-facilement dans l'eau. La dissolution laisse déposer par une évaporation lente de gros cristaux d'un jaune pâle.

Le cyanoferrure de calcium se précipite sous forme de combinaison avec le cyanoferrure de potassium, lorsqu'on ajoute le sel de potasse à la dissolution concentrée d'un sel de chaux. Il se forme une poudre blanche cristalline, qui ne renferme point d'eau combinée, et exige pour se dissoudre, 795 parties d'eau à + 15°, et seulement 144,7 parties à + 100°.

La dissolution dans l'eau bouillante est jaune, et ne dépose rien par le refroidissement ; au bout de quelque temps, elle devient verdâtre, puis elle est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque qui ne la troublait pas auparavant.

Ce sel, allumé en un point, continue à brûler comme de l'amadou en se convertissant en cyanate de potasse et en cyanate de chaux, mêlé de sesquioxyde de fer. (M. CAMPBELL.)

Le sel ainsi formé est soluble dans l'alcool, et la solution, exposée à la lumière directe du soleil, devient rouge, et laisse par l'évaporation un sel rouge, si la température ne dépasse pas + 45°. En chauffant la solution au-dessus de + 50°, la couleur disparaît, mais pour reparaitre par l'influence de la lumière directe du soleil.

Le cyanoferrure de calcium est très-soluble dans l'eau ; il cristallise

en gros prismes quadrilatères, qui s'effleurissent facilement ; il se combine avec le cyanoferrure de potassium, et forme ainsi un composé représenté par la formule :  $(K^2Cy^3Fe)$ ,  $(Ca^2Cy^3Fe)$ .

CYANOFERRURE DE MAGNÉSIUM.  $Mg^2Cy^3Fe, 10HO.$

Le cyanoferrure de magnésium s'obtient en faisant bouillir du bleu de Prusse avec de la magnésie et de l'eau. On peut aussi le préparer en saturant l'acide ferrocyanhydrique par du sous-carbonate de magnésie. Le cyanoferrure de magnésium est détruit par la calcination, mais le résidu conserve la forme des cristaux.

Une combinaison de cyanoferrure de potassium et de cyanoferrure de magnésium  $(2KCy + FeCy) + (2MgCy + FeCy)$  se dépose, lorsqu'on mêle les dissolutions concentrées du sel de potasse avec un sel de magnésie. Il se produit ainsi un précipité blanc, grenu, qui donne, par la dessiccation, une poudre légère, soluble dans 1575 parties d'eau à  $+ 15^\circ$ , et dans 238 parties d'eau à  $+ 100^\circ$ . La dissolution dans l'eau bouillante est jaune, ne se trouble pas par le refroidissement, et devient bientôt verdâtre par l'action de l'air.

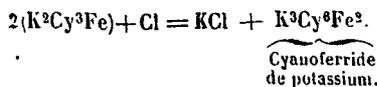
Le sel cristallise en petits prismes, ordinairement groupés en étoiles, qui sont déliquescents ; il peut se combiner avec le cyanoferrure de potassium comme les cyanoferrures précédents.

Le protocyanure de fer forme, avec les autres métaux, des cyanures doubles, dont on ne connaît que la couleur et le degré de solubilité. Pour obtenir ces cyanures, on mêle la dissolution neutre du sel métallique avec une dissolution de cyanoferrure de potassium ; le potassium s'oxyde et réduit le métal auquel il enlève l'acide, en lui cédant le cyanogène. Le cyanure double qui se forme, est insoluble dans l'eau. Quelques-uns des cyanures ainsi obtenus ne se dissolvent même pas dans un excès d'acide, tandis que d'autres sont dissous par les acides étendus. Les alcalis les décomposent : ils dissolvent le cyanogène et le fer, et laissent le métal à l'état oxydé.

ACIDE FERRICYANHYDRIQUE.  $Cy^6Fe^2H^3.$

Cy <sup>6</sup> .....	1950,00	.....	72,56
Fe <sup>2</sup> .....	700,00	.....	26,05
H <sup>3</sup> .....	37,50	.....	1,39
	<hr/>		<hr/>
	2687,50		100,00

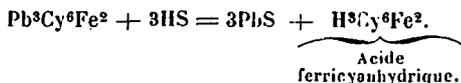
En étudiant l'action du chlore sur le cyanoferrure de potassium, M. L. Gmelin a découvert un nouveau sel, que l'on nomme *cyanoferride* ou *ferricyanure de potassium* :



Si l'on traite le cyanoferride de potassium par un sel de plomb, il se forme du cyanoferride de plomb :



Le cyanoferride de plomb, décomposé par l'acide sulfhydrique, produit de l'acide ferricyanhydrique :

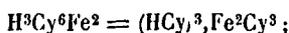


L'acide ferricyanhydrique se dissout dans l'alcool, mais cette solution est décomposée par l'action de la lumière : le cyanogène de la combinaison se détruit en partie ; il se précipite du bleu de Prusse, tandis que la liqueur prend une odeur bien nette d'acide cyanhydrique.

L'acide ferricyanhydrique peut s'obtenir en précipitant une dissolution de cyanoferrure de potassium par l'acide hydrofluosilicique, ou bien en dissolvant un équivalent de cyanoferrure de potassium dans 2 équivalents d'une dissolution d'acide tartrique ; il se produit ainsi, aux dépens du potassium contenu dans le sel, du bitartrate de potasse peu soluble, et l'acide ferricyanhydrique reste en dissolution.

L'acide ferricyanhydrique est soluble dans l'eau, et peut être obtenu en cristaux rougeâtres ; sa saveur est acide et suivie d'un arrière-goût astringent ; sa dissolution est brune. L'acide ferricyanhydrique décompose les carbonates avec effervescence. Les autres propriétés de cet acide sont à peine connues.

L'acide ferricyanhydrique peut être considéré comme une combinaison d'acide cyanhydrique et de sesquicyanure de fer :



ou bien comme une combinaison de 3 équivalents d'hydrogène et d'un radical hypothétique  $Cy^6Fe^2$ , nommé *ferricyanogène*, qui, en se combinant avec 3 équivalents de métal, produirait les *cyanoferrides* ou *ferricyanures*,  $M^3Cy^6Fe^2$ . On voit que le ferricyanogène  $Cy^6Fe^2$  est isomérique avec le ferrocyanogène  $Cy^3Fe$ .

L'acide ferricyanhydrique, versé dans une dissolution métallique, réagit sur 3 équivalents d'oxyde pour former des cyanoferrides ; il se comporte donc comme un acide tribasique :



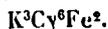
#### CYANOFERRIDES. — FERRICYANURES.

Les cyanoferrides peuvent être considérés comme des combinaisons de cyanures métalliques avec le sesquicyanure de fer, ou comme des combinaisons de métaux avec le *ferricyanogène* :  $M^3Cy^6Fe^2 = (MCy)^3, (Fe^2Cy^3)$ .

CYANOFERRIDE DE POTASSIUM. — FERRICYANURE DE POTASSIUM. 147

Les cyanoferrides ne présentent aucune des propriétés caractéristiques des cyanures ou des sels de fer ; ils n'exercent pas d'action sensible sur l'économie animale. Ces faits s'expliquent mieux dans la théorie des cyanoferrides que dans celle des cyanures doubles.

CYANOFERRIDE DE POTASSIUM. — FERRICYANURE DE POTASSIUM.



K <sup>3</sup> .....	1466,79	35,63
Cy <sup>6</sup> .....	1950,00	47,36
Fe <sup>2</sup> .....	700,00	17,01
	4116,79	100,00

Ce sel est appelé souvent *ferricyanure de potassium*, *prussiate rouge* ou *sel rouge de Gmelin*.

On le prépare en traitant par le chlore une dissolution de cyanoferrure de potassium jusqu'à ce que la liqueur, essayée de temps en temps, cesse de former un précipité dans les sels de fer au maximum, quand on l'étend d'une grande quantité d'eau. La dissolution laisse déposer, par la concentration et le refroidissement, de beaux prismes rhomboïdaux, d'un jaune rouge, qui sont toujours anhydres ; ces cristaux sont inaltérables à l'air, solubles dans 38 parties d'eau froide et beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante : ils sont presque insolubles dans l'alcool.

Pendant que le courant de chlore arrive dans la liqueur, il faut continuellement remuer celle-ci, parce que le cyanoferride de potassium formé serait détruit dans les parties de la liqueur qui contiendraient un excès de chlore. Le cyanoferride de potassium s'obtient encore en dissolvant dans l'eau 3 équivalents de sulfate de potasse et 1 équivalent de sulfate de sesquioxyde de fer, ou bien 1 équivalent d'alun de sesquioxyde de fer et 2 équivalents de sulfate de potasse : l'acide sulfurique des sulfates est ensuite précipité par le cyanure de baryum ; le précipité est séparé par filtration, et la liqueur est évaporée jusqu'à cristallisation.

(GMELIN.)

Les cristaux de cyanoferride de potassium ne renferment pas d'eau. Le sel, chauffé à la flamme d'une lampe à alcool, brûle avec vivacité, et lance en pétillant des étincelles de fer. Le cyanoferride de potassium, chauffé dans un appareil distillatoire, se transforme en cyanoferrure de potassium, produit un dégagement de cyanogène et d'azote, et, quand on dissout la masse fondue, il reste un peu de carbure de fer.

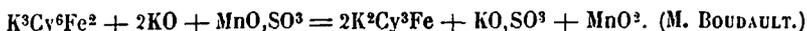
Les cristaux de cyanoferride de potassium sont quelquefois recouverts d'une poudre verte qui n'est autre que du cyanure de fer magnétique  $FeCy, Fe^2Cy^3$  ; on les en débarrasse facilement en les faisant redissoudre dans de l'eau bouillante, à laquelle on ajoute une très-petite quantité de potasse qui décompose le cyanure magnétique ; la liqueur filtrée laisse déposer des cristaux très-purs de cyanoferride de potassium. On pourrait

également purifier le cyanoferride de potassium en le faisant dissoudre et cristalliser dans l'eau pure à plusieurs reprises.

Le cyanoferride de potassium peut être préparé en décomposant le bleu de Prusse par l'hypochlorite de chaux. Le cyanoferride de calcium ainsi obtenu est ensuite décomposé par un sel de potasse. (M. KRAMER.)

Le cyanoferride de potassium est ramené à l'état de cyanoferrure par l'action d'une chaleur modérée; l'hydrogène sulfuré, plusieurs métaux, tels que le cuivre, le fer, le plomb, l'argent, le mercure, peuvent aussi opérer cette transformation.

Le cyanoferride de potassium joue, en présence de la potasse, le rôle d'un oxydant énergique. Un mélange de ces deux corps donne avec les sels de manganèse, de plomb, d'étain, etc., des peroxydes de ces divers métaux; le cyanoferride est alors ramené à l'état de cyanoferrure :



Le cyanoferride de potassium forme dans les dissolutions métalliques des précipités dont la couleur est souvent caractéristique, et dans lesquels les 3 équivalents de potassium sont remplacés par 3 équivalents du métal que l'on précipite.

Nous indiquerons ici la couleur de quelques-uns de ces précipités :

*Sels de protoxyde de fer.* — Bleu.

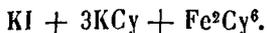
—	<i>uranium.</i> — Brun rougeâtre.
—	<i>titane.</i> — Jaune brunâtre.
—	<i>manganèse.</i> — Gris brunâtre foncé.
—	<i>cobalt.</i> — Brun rougeâtre foncé.
—	<i>nickel.</i> — Brun jaunâtre.
—	<i>cuivre.</i> — Brun jaunâtre sale.
—	<i>mercure.</i> — Jaune.
—	<i>argent.</i> — Jaune orangé.
—	<i>bismuth.</i> — Brun jaunâtre.
—	<i>zinc.</i> — Jaune rougeâtre.

Le cyanoferride de potassium est le meilleur réactif que l'on puisse employer pour caractériser les sels de fer au minimum, qui sont précipités en bleu, tandis que les sels de fer au maximum ne sont pas précipités.

Le cyanoferride de potassium est employé depuis quelques années à la préparation de la couleur dite *bleu de France*.

Lorsqu'on fait chauffer des tissus de lin, de chanvre, de coton ou de laine dans une dissolution de cyanoferride de potassium contenant de l'acide acétique, il se forme peu à peu une matière bleue, probablement identique avec le bleu de Prusse, qui se fixe solidement sur l'étoffe.

#### CYANOFERRIDE DE POTASSIUM COMBINÉ AVEC L'IODURE DE POTASSIUM.



Cette combinaison s'obtient en mêlant une solution chaude et concen-

trée de cyanoferride de potassium avec de l'iode, qui se dissout abondamment, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue d'un gris-olive.

(PREUSS.)

Les cristaux qui sont obtenus par l'évaporation, sont jaunes, déliés, d'un éclat soyeux.

#### CYANOFERRIDE DE SODIUM.

Le *cyanoferride de sodium* cristallise en prismes d'un rouge-rubis, déliquescents, qui ont pour formule :  $\text{Na}^3\text{Cy}^6\text{Fe}^2, 2\text{HO}$ .

Le cyanoferride de sodium s'obtient à peu près de la même manière que le sel de potassium. Mais, comme ce sel est soluble dans l'alcool, il n'est pas nécessaire de décomposer la totalité du cyanure par le chlore ; on en laisse donc une partie non décomposée, on concentre la liqueur, et on la mêle à de l'alcool jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus aucune trace du cyanure, qui est ensuite séparé par filtration. (M. BETTE.)

#### CYANOFERRIDE DE BARYUM.

Le *cyanoferride de baryum* n'a pas été obtenu cristallisé. Il se combine avec le cyanoferride de potassium.

Le cyanoferride de baryum peut être obtenu en saturant l'acide ferricyanhydrique par le carbonate de baryte.

#### CYANOFERRIDE DE BARYUM ET DE POTASSIUM.



Le cyanoferride de baryum et de potassium se prépare en traitant le ferrocyanure correspondant par le chlore, jusqu'à ce que la liqueur contracte l'odeur de ce gaz ; on chasse l'excès de chlore par la chaleur ; on ajoute un peu d'alcool, qui précipite du bleu de Prusse ; la liqueur filtrée laisse déposer par l'évaporation un sel noir, mêlé d'aiguilles rouge jaunâtre, de cyanoferride de potassium. La dissolution du sel noir donne, par l'évaporation spontanée, des cristaux formés par des lamelles minces partant, sous forme de rayons, d'un centre commun, le sommet étant légèrement incliné vers le centre. Le sel contient 18 équivalents d'eau. (M. BETTE.)

Le *cyanoferride de calcium* cristallise en aiguilles rouges ; sa formule est  $\text{Ca}^3\text{Cy}^6\text{Fe}^2, 10\text{HO}$ .

Le *cyanoferride de magnésium* se présente sous la forme d'une masse amorphe, d'un rouge brun, ayant pour formule :  $\text{Mg}^3\text{Cy}^6\text{Fe}^2, 10\text{HO}$ .

Ce sel est préparé d'une manière analogue au cyanoferride de sodium, mais, au lieu de cristalliser, il se dessèche, et se présente sous la forme d'une masse saline rouge brun, qui se redissout dans l'eau sans résidu.

Soumis à l'action de la chaleur, il donne d'abord un peu d'acide cyanhydrique, puis il s'allume et brûle comme de l'amadou.

Le *ferricyanhydrate d'ammoniaque* cristallise en belles tables rhomboï-

dales, d'un rouge rubis ; ce sel est inaltérable à l'air et beaucoup plus stable que le ferrocyanhydrate d'ammoniaque ; il contient 6 équivalents d'eau de cristallisation :  $(AzH^3, HO)^3, Cy^6Fe^2, 6HO$ .

Le cyanoferride de manganèse,  $3MnCy + Fe^2Cy^6$ , se précipite sous forme de flocons gris brun, lorsqu'on traite les sels de protoxyde de manganèse par le cyanoferride de potassium.

BLEU DE PRUSSE.  $Fe^7Cy^9, 9HO$ .

Fe <sup>7</sup> .....	2450,00	.....	38,35
Cy <sup>9</sup> .....	2925,00	.....	45,90
9HO.....	1012,50	.....	15,75
	<u>6387,50</u>		<u>100,00</u>

Le protocyanure et le sesquicyanure de fer peuvent se combiner entre eux en plusieurs proportions, et s'unir ensuite à l'oxyde de fer ou à des cyanures doubles pour former des combinaisons bleues, auxquelles on donne le nom de *bleus de Prusse*.

**Bleu de Prusse ordinaire.** — Le bleu de Prusse a été découvert en 1710 par un fabricant de Berlin, nommé Diesbach ; mais la préparation de cette couleur n'a été rendue publique qu'en 1724, par Woodward, chimiste anglais.

Le bleu de Prusse n'a pas de tendance à revêtir une forme cristalline. Le seul indice de cristallisation qu'on ait observé jusqu'ici, est relatif au précipité qui se forme par l'évaporation de la solution alcoolique d'acide ferrocyanhydrique.

On a proposé plusieurs procédés pour préparer le bleu de Prusse. Celui qu'on emploie le plus souvent, consiste à traiter par le cyanoferrure de potassium un sel de fer au maximum légèrement acide : on obtient un précipité bleu, amorphe, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, qui prend par la dessiccation un reflet métallique d'un rouge cuivré ; ce précipité, bien lavé et séché à une douce chaleur, constitue le bleu de Prusse ordinaire.

Au lieu d'employer le sulfate ou l'azotate de peroxyde de fer, on préfère souvent précipiter le sulfate de protoxyde de fer par le cyanoferrure de potassium, et traiter le précipité, d'abord par l'hypochlorite de chaux, et ensuite par l'acide chlorhydrique faible ; le bleu, après avoir été lavé, est d'une nuance pure et très-belle. (M. LIEBIG.)

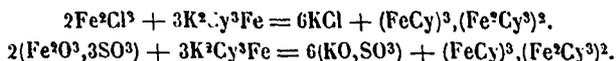
Les proportions suivantes sont celles qui paraissent donner le meilleur résultat :

- 10 parties de cyanoferrure de potassium ;
- 11 parties de sulfate de protoxyde de fer ;
- 1 partie  $\frac{1}{2}$  de chlorure de chaux dissous dans 100 parties d'eau ;
- 5 parties d'acide chlorhydrique dans 100 parties d'eau.

Le bleu de Prusse le plus pur, desséché dans le vide, a pour composition :



Les formules suivantes représentent la production du bleu de Prusse au moyen du perchlorure de fer et du sulfate de sesquioxyde de fer :



Pour obtenir du bleu de Prusse pur, on doit employer des dissolutions de fer rendues préalablement acides, ou mieux précipiter le perchlorure de fer par l'acide ferrocyanhydrique.

Le bleu de Prusse qui est employé comme couleur, est préparé en grand de la manière suivante : on calcine, avec de la potasse, dans un creuset de fer, un mélange composé de sang desséché, de poils, de corne, et d'autres matières animales, jusqu'à ce que le feu flamboyant ait disparu. On verse sur la masse refroidie de l'eau, qui dissout la potasse non altérée, et une portion assez considérable de cyanure de potassium. Cette dissolution est versée dans une dissolution de sulfate de fer, à laquelle on a ajouté de l'alun. L'excès d'alcali libre est saturé par l'alun ; il se précipite de l'alumine qui produit les différences que l'on remarque dans la nuance du bleu de Prusse du commerce.

Vers 200°, le bleu de Prusse abandonne de l'eau, du cyanhydrate et du carbonate d'ammoniaque, un peu de cyanogène, et laisse pour résidu du carbure et du paracyanure de fer.

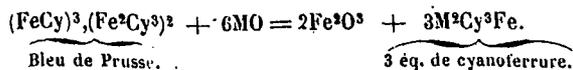
Lorsqu'on chauffe le bleu de Prusse dans le vide à une température modérée, il se dégage du cyanogène, et il reste un résidu de proto-cyanure de fer.

(M. CHEVREUL.)

Lorsque le bleu de Prusse est bien sec, il brûle à l'air par le contact d'un corps enflammé, et laisse un résidu de sesquioxyde de fer. La cendre du bleu de Prusse du commerce est toujours alcaline.

L'acide azotique décompose complètement le bleu de Prusse ; l'acide sulfurique concentré le transforme en une masse blanche et gélatineuse qui peut reproduire le bleu de Prusse non altéré ; l'acide chlorhydrique concentré et froid en sépare de l'acide ferrocyanhydrique. L'hydrogène sulfuré, le fer, le zinc, réduisent le bleu de Prusse à l'état de proto-cyanure de fer.

Le bleu de Prusse est décomposé par les alcalis, les oxydes alcalino-terreux et l'ammoniaque : il forme avec ces bases du sesquioxyde de fer qui se précipite, et des cyanoferrures qu'on peut faire cristalliser en concentrant la dissolution. La réaction est représentée par l'équation suivante, dans laquelle MO est l'oxyde mis en contact avec le bleu de Prusse :



On obtient ainsi les sels suivants :

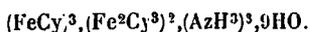
Cyanoferrure de potassium . . . . .	$K^2Cy^3Fe, 3HO$ ;
Cyanoferrure de sodium . . . . .	$Na^2Cy^3Fe, 12HO$ ;
Cyanoferrure de baryum . . . . .	$Ba^2Cy^3Fe, 6HO$ ;
Cyanoferrure de strontium . . . . .	$St^2Cy^3Fe$ ;
Cyanoferrure de calcium . . . . .	$Ca^2Cy^3Fe, 12HO$ ;
Cyanoferrure de magnésium . . . . .	$Mg^2Cy^3Fe, 10HO$ ;
Ferrocyanhydrate d'ammoniaque . .	$(AzH^3, H)^2Cy^3Fe, HO = (AzH^3, HCY)^2. FeCy, HO$ .

On trouve quelquefois dans le commerce un bleu de Prusse qui donne, lorsqu'on le traite par la potasse, du cyanoferrure de potassium qui se dépose sous la forme de petits cristaux verts. La baryte et l'ammoniaque produisent également des cristaux verts, qui se distinguent par plusieurs propriétés des composés jaunes ordinaires. Ces composés verts sont probablement isomériques avec les sels jaunes ; on ne connaît pas, du reste, le moyen de les produire d'une manière certaine.

Le bleu de Prusse bien divisé, étant mêlé avec l'eau et traité jusqu'à saturation par le chlore gazeux, se colore en beau vert foncé, et l'eau se charge de tout le chlore libre et d'une portion du sesquichlorure de fer. La masse verte conserve sa couleur, après que l'eau mère en a été égouttée, mais elle redevient bleue par le lavage.

L'oxyde de mercure que l'on fait bouillir avec de l'eau et du bleu de Prusse, donne naissance à du cyanure de mercure, qu'on peut faire cristalliser en concentrant la dissolution filtrée, et à un précipité dont la composition n'a pas encore été déterminée. Cette propriété est quelquefois appliquée à la préparation du cyanure de mercure.

Le bleu de Prusse se combine avec 3 équivalents d'ammoniaque et forme un composé bleu, très-stable, qui a pour formule :



Cette combinaison se prépare en versant dans une dissolution de cyanoferrure de potassium une dissolution de protochlorure de fer dans un excès d'ammoniaque liquide. Le précipité, d'abord blanc, est abandonné au contact de l'air ; il bleuit en absorbant de l'oxygène ; on le met ensuite en contact, pendant quelques heures, à la température de 60 ou 80°, avec une dissolution de tartrate d'ammoniaque qui dissout le sesquioxyde de fer et le bleu de Prusse qu'il retient. Le bleu de Prusse est soluble, même à froid, dans le tartrate d'ammoniaque, tandis que le bleu de Prusse ammoniacal est insoluble dans ce sel. (M. MONTIERS.)

Le bleu de Prusse se dissout dans l'acide oxalique ; cette propriété est utilisée pour la préparation d'une encre bleue. Pour préparer cette encre, on purifie d'abord le bleu de Prusse du commerce en le traitant par l'acide chlorhydrique faible ; on lave le résidu, et on le mêle avec environ le sixième de son poids d'acide oxalique : le mélange, étendu d'eau et filtré, donne une encre d'un très-beau bleu.

Le bleu de Prusse, appliqué sur une étoffe et exposé à la radiation solaire, se décolore complètement en perdant du cyanogène ; soumis

ensuite à l'influence de l'air dans l'obscurité, il peut absorber de l'oxygène et reprendre sa coloration première. On a pu obtenir ainsi à plusieurs reprises, avec une même quantité de bleu de Prusse, des colorations et des décolorations alternatives. (M. CHEVREUL.)

En raison de la grande tendance des cyanures de fer à former des sels triples, on n'obtient jamais le bleu de Prusse exempt de cyanoferrure de potassium avec lequel il constitue une combinaison chimique.

Le bleu de Prusse du commerce n'est presque jamais pur; il est ordinairement mêlé à de l'alumine ou à des sels d'alumine basiques et à de l'oxyde de fer. On peut le purifier en le traitant par des acides faibles, dans lesquels le bleu de Prusse est insoluble, et qui enlèvent les matières étrangères. Le bleu de Prusse des fabriques est souvent mêlé avec de l'amidon.

Le cyanogène se forme en quantité notable dans la préparation du gaz de l'éclairage. Ce gaz se trouve en solution dans l'eau destinée à dissoudre les produits ammoniacaux. Il suffit, en effet, d'ajouter un sel de sesquioxyde de fer, et de rendre ces eaux légèrement acides au moyen de l'acide sulfurique pour obtenir un précipité bleu assez abondant. Il est probable que le cyanogène, dans cette circonstance, a été produit par l'action de l'ammoniaque sur le carbone, et c'est probablement aussi par suite de cette réaction, que le cyanogène se produit dans la préparation du bleu de Prusse, au moyen des matières animales.

On sait du reste que si l'on fait passer du gaz ammoniac sur un mélange de carbone, de fer et de potasse, chauffé au rouge dans un tube de fer, il se produit du cyanoferrure de potassium qui, acidulé par l'acide sulfurique et mêlé de sulfate de sesquioxyde de fer, donne un beau précipité bleu.

La manière ordinaire de préparer le bleu de Prusse par la calcination des matières animales avec la potasse et le fer, laisse donc beaucoup à désirer, puisque l'ammoniaque échappe en grande partie à l'action de la potasse, du fer et du charbon.

D'après ces considérations, on a tenté la préparation du bleu de Prusse par la décomposition des produits volatils provenant de la distillation des os. Ce procédé paraît offrir des avantages marqués dans la pratique. Un kilogramme d'os séchés à l'air a été chauffé graduellement dans une cornue en fonte; les produits volatils ont été conduits dans un tube de fer chauffé au rouge, qui contenait un mélange de charbon et de limaille de fer, imprégné d'une forte dissolution de potasse.

Les produits volatils se rendaient ensuite dans un appareil réfrigérant, destiné à condenser le goudron, puis dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique qui absorbait l'ammoniaque non décomposée, et de là dans un tube contenant de la potasse, destinée à absorber l'acide carbonique, et enfin dans un gazomètre.

L'opération a produit 640 grammes de charbon animal; dans le tube, se trouvait un mélange qui a été traité par l'eau, et la dissolution filtrée, acidulée, et précipitée ensuite par un sel de sesquioxyde de fer, a donné 0<sup>g</sup>,86 de beau bleu de Prusse; enfin, le gazomètre contenait

126 litres de gaz beaucoup plus pur que celui qui est obtenu ordinairement.

(M. JACQUEMYS.)

FABRICATION DU BLEU DE PRUSSE AU MOYEN DES RÉSIDUS DE LA FABRICATION DU GAZ DE LA HOUILLE.

Chacun connaît les résidus infects de l'épuration du gaz, au sein desquels se sont accumulées les matières volatiles à odeur forte, la plupart plus ou moins insalubres ou incommodes à des degrés différents. Dans l'intérêt de la salubrité, les règlements administratifs imposent aux compagnies d'éclairage l'obligation d'épurer le gaz en éliminant le sulfhydrate et le carbonate d'ammoniaque, au moins jusqu'à ce que les papiers imprégnés, soit d'acétate de plomb, soit de teinture bleue de tournesol, n'accusent plus la présence de ces sels par une coloration brune pour les premiers, ou rouge pour les seconds.

L'épuration du gaz de la houille s'effectuait naguère à l'aide de l'hydrate de chaux, qui fixait seulement l'acide sulfhydrique; la réaction était quelquefois précédée de celle du plâtre humide, qui arrêtait principalement le carbonate d'ammoniaque par simple condensation dans la masse poreuse, ou par une double décomposition produisant du carbonate de chaux et du sulfate d'ammoniaque, fixes l'un et l'autre à la température atmosphérique ordinaire. Dans les grandes usines, on épure très-généralement aujourd'hui le gaz en le faisant filtrer d'abord au travers de masses de coke continuellement arrosées avec des eaux de condensation et quelquefois ensuite avec de l'eau simple. Cette sorte de lavage arrête la plus grande partie des matières goudronneuses tenues en suspension, qui forment dans le gaz une sorte de brouillard; elle fixe en outre, en grande partie, les composés ammoniacaux qui se dissolvent et dont on doit ultérieurement extraire l'ammoniaque.

Après cette première épuration, le gaz est dirigé vers d'autres filtres où il traverse méthodiquement à deux reprises des couches épaisses d'un mètre environ, disposées sur plusieurs claies horizontales, d'un mélange de sesquioxyde de fer hydraté, contenant du sulfate de chaux et allégé par une interposition de sciure de bois. Cette substance épurante, que l'on révivifie de temps à autre par une simple exposition à l'air et par une action oxydante qui reproduit le sesquioxyde, se charge de plus en plus, et lorsqu'enfin il faut la renouveler, elle contient, outre ce qui peut rester de sesquioxyde de fer et de sulfate de chaux, du carbonate de chaux, du sulfate d'ammoniaque, du soufre, du sulfure, du cyanure et du sulfocyanure de fer, enfin divers hydrocarbures, quelques acides et quelques bases organiques, et des composés ammoniacaux.

Ces résidus de composition si complexe peuvent être utilisés en les traitant de la manière suivante: on les soumet d'abord à des lavages par l'eau froide pour éliminer le sulfocyanure et les autres composés directement solubles. La matière lavée est ensuite mélangée intimement avec

de l'hydrate de chaux, environ 30 kilogrammes par mètre cube de résidu, puis elle est soumise à un lavage méthodique avec de l'eau ordinaire.

Les premières solutions les plus denses sont décomposées par du carbonate de potasse; il se forme un précipité de carbonate de chaux; le cyanure de potassium reste en dissolution; on l'extrait à l'aide de la concentration du liquide par simple évaporation. Quant aux dernières eaux de lavage, trop faibles pour être économiquement concentrées, on les précipite au moyen du protosulfate de fer, puis on avive le précipité par des additions d'hypochlorite de chaux et d'un léger excès d'acide chlorhydrique.

Le bleu de Prusse se dépose; il est facilement recueilli sur des filtres après que l'on a décanté le liquide clair surnageant. Le bleu obtenu directement ainsi, à l'état pâteux ou à l'état sec, se trouve doué d'une remarquable intensité de ton, double à peu près de celle des bleus anglais ordinaires, à quantité égale de substance sèche.

A l'aide du traitement ci-dessus indiqué, on obtient d'un mètre cube de résidu des usines, 15 kilogrammes de bleu de Prusse.

(M. GAUTIER-BOUCHARD, extrait des *Annales du Conservatoire*.)

ESSAI DE MM. MARGUERITTE ET SOURDEVAL POUR PRODUIRE LE CYANOGENÈ  
PAR L'AZOTE DE L'AIR.

L'azote qui est fourni par les matières animales est, après le potassium, l'élément le plus coûteux de la fabrication du bleu de Prusse. Ne serait-il pas possible de l'extraire de l'air? Tel est le but que l'on a cherché à atteindre en faisant passer de l'air humide sur des charbons imprégnés de potasse. On sait comment la volatilité du potassium et les pertes qui en étaient la conséquence, ont mis fin à une exploitation peu fructueuse, il est vrai, mais qui, exécutée pendant quelque temps à Newcastle, et plus tard à Lyon, sur de grandes proportions, a montré la solution du problème comme possible, et ouvert la voie à des essais qui, pour être plus heureux, ne devront être tentés qu'avec beaucoup de prudence.

M. Margueritte a essayé, de concert avec M. Lalouel de Sourdeval, de reprendre cette question en substituant aux alcalis proprement dits, volatilissables par les hautes températures, la baryte ou la chaux, qui réunissent une forte puissance alcaline à une grande fixité. La Compagnie parisienne d'éclairage au gaz paraît devoir mettre bientôt en pratique, sur une assez grande échelle, ces méthodes nouvelles, qui ont été étudiées déjà avec des proportions de matières sensiblement plus grandes que celles qui sont employées ordinairement dans les laboratoires.

Si les procédés nouveaux pour la production des cyanures par l'azote de l'air obtenaient, plus tard, le succès complet qu'on espère aujourd'hui, la condensation de l'azote obtenue à bas prix sous la forme de cyanogène, pourrait devenir à son tour une source d'ammoniaque. Mais c'est l'inverse qui aura lieu probablement encore longtemps, et c'est précisé-

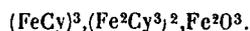
ment en empruntant l'azote à l'ammoniaque que l'on essaie de se passer de celui que les matières animales fournissent pour cette opération.

ESSAIS DE PRODUCTION DU CYANOGENÈ PAR L'AZOTE DE L'AMMONIAQUE (1).

On a bien des fois essayé de transformer l'azote de l'ammoniaque en cyanogène, en imitant le procédé de M. Desfosses, qui réussit si bien en petit dans les cours de chimie ; mais quand on opère en grand, la production de fausses voies fait que la réaction, au lieu d'être générale dans toute la masse, ne se produit que sur quelques points spéciaux ; elle a toujours opposé des obstacles que MM. Margueritte et Lalouel de Sourdeval espèrent surmonter. Au carbonate de potasse dont on s'était servi dans les essais antérieurs, ils ont substitué le carbonate de luryte, corps à bas prix et infusible, dont ils attendent plus de services. La Compagnie parisienne d'éclairage par le gaz paraît devoir bientôt aussi mettre en pratique cette méthode pour l'obtention des cyanures, concurremment avec celle qui utilise l'azote de l'air, et nous saurons alors ce que l'industrie peut attendre de leur procédé.

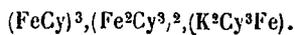
Nous croyons devoir rappeler ici le procédé de M. Gélis, qui a été indiqué en traitant de la fabrication du cyanoferrure de potassium, et qui consiste à produire le cyanogène avec l'azote emprunté à l'ammoniaque et le carbone fourni par le sulfure de carbone.

**Bleu de Prusse basique.** — Le bleu de Prusse peut se combiner avec 4 équivalents de sesquioxyde de fer, et former ainsi le *bleu de Prusse basique*. On obtient ce corps en exposant à l'air le précipité blanc qui se forme quand on traite un sel de protoxyde de fer par le cyanoferrure de potassium. Le bleu de Prusse basique a pour formule :



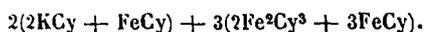
Le précipité qui était blanc, devient bleu, et en même temps soluble dans l'eau. Ce changement est dû à ce qu'il se forme du sesquioxyde de fer aux dépens de l'oxygène de l'air ; chaque équivalent de cyanoferrure donne naissance à un équivalent de sesquioxyde de fer qui y reste chimiquement combiné, en même temps qu'il se dissout dans l'eau.

**Bleu de Prusse soluble.** — Quand on verse dans la dissolution d'un sel de fer au maximum un grand excès de cyanoferrure de potassium, on obtient un précipité qui est insoluble dans une eau chargée de différents sels, et qui se dissout dans l'eau pure : on lui donne le nom de *bleu de Prusse soluble*. Il peut être représenté par une combinaison de bleu de Prusse et de cyanoferrure de potassium ; sa formule est :



(1) Cet article et le précédent sont empruntés à un travail de M. Balard, publié dans les rapports des membres de la section française du Jury international de l'exposition de Londres de 1862.

Lorsqu'on fait évaporer la dissolution à l'air libre, il se forme une certaine quantité de cyanoferrure de potassium, il se dépose du bleu de Prusse, et la liqueur devient verdâtre. Lorsque, après avoir redissous la masse et l'avoir séparée, par la filtration, du bleu de Prusse qui s'est formé, on mêle la liqueur, avec la quantité d'alcool strictement nécessaire pour précipiter le bleu de Prusse, le cyanoferride de potassium reste dissous, et on peut laver le précipité bleu avec de l'alcool. L'eau le dissout de nouveau sans résidu; mais sa composition est changée, et il contient 2 équivalents de cyanoferrure de potassium et 3 équivalents de bleu de Prusse.



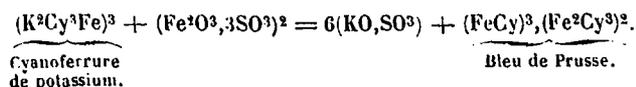
Un moyen très-simple permet de rendre le bleu de Prusse soluble dans l'eau. On extrait d'abord l'alumine et le sesquioxyde de fer en excès qui se trouvent dans le bleu de Prusse ordinaire, en le faisant digérer pendant quelques heures dans l'acide chlorhydrique. L'acide est enlevé par des lavages à l'eau; si le bleu de Prusse purifié est broyé avec un sixième de son poids d'acide oxalique et un peu d'eau: le sel de fer se dissout dans l'eau qu'on ajoute, et peut être filtré à travers du papier. Il n'est pas démontré, toutefois, que ces deux corps s'unissent toujours en proportions définies.

Le cyanoferrure de potassium donne, avec les sels de fer au minimum, un précipité blanc qui passe rapidement au contact de l'air à l'état de bleu de Prusse basique. Ce précipité blanc, que l'on considère généralement comme du protocyanure de fer, contient presque toujours une certaine quantité de potassium.

**Bleu de Turnbull.** — Le cyanoferride de potassium donne, avec les sels de fer au minimum, un précipité d'un beau bleu, qui porte dans le commerce le nom de *bleu de Turnbull*. Sa couleur est plus claire que celle du bleu de Prusse ordinaire. La composition du bleu de Turnbull correspond à celle du cyanoferride de potassium; les 3 équivalents de potassium du cyanoferride y sont remplacés par 3 équivalents de fer. Sa formule est donc  $\text{Fe}^3\text{Cy}^6\text{Fe}^2 = \text{Fe}^5\text{Cy}^6$ .

En terminant l'histoire du bleu de Prusse, nous résumerons les différentes méthodes qui peuvent être employées pour obtenir des précipités bleus, soit par l'action des sels de fer sur le cyanoferrure et le cyanoferride de potassium, soit par la décomposition de l'acide ferrocyanhydrique.

1° Le cyanoferrure de potassium forme dans les sels de fer au maximum un précipité de bleu de Prusse :



Cette décomposition ne se fait pas toujours avec la netteté qu'exprime l'équation précédente: ainsi, par exemple, lorsque la liqueur ne contient

pas d'acide libre, le bleu de Prusse se trouve toujours mêlé de sesquioxyde de fer. En outre, le bleu de Prusse, en se précipitant, entraîne constamment une certaine quantité de cyanoferrure de potassium.

Pour purifier le bleu de Prusse, on peut le dissoudre dans l'acide sulfurique concentré ou dans l'acide chlorhydrique, et verser ensuite goutte à goutte cette dissolution dans l'eau : le bleu de Prusse se précipite alors à l'état de pureté, tandis que les sels étrangers restent en dissolution. Le précipité doit être lavé avec de l'eau distillée ; si on le soumettait pendant longtemps à l'action de l'eau ordinaire, qui contient du bicarbonate de chaux, on transformerait une partie du bleu de Prusse en oxyde de fer et en cyanoferrure de calcium qui resterait en dissolution. (GAY-LUSSAC.)

2° Le cyanoferrure de potassium forme dans les sels de fer au minimum un précipité blanc sale qui bleuit avec lenteur au contact de l'air et plus rapidement sous l'influence du chlore.

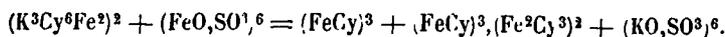
En admettant que ce précipité blanc sale soit du protocyanure de fer, on comprend que ce corps donne, par l'action de l'air, un mélange de bleu de Prusse et de peroxyde de fer. Cette réaction est exprimée par l'équation suivante :



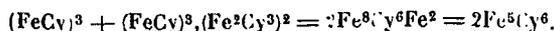
Le chlore agit de la même manière sur le protocyanure de fer :



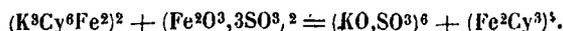
3° Le cyanoferride de potassium donne immédiatement un précipité bleu avec les sels de fer au minimum ; ce précipité peut être regardé comme formé de bleu de Prusse et de protocyanure de fer :



Le précipité ainsi obtenu a été nommé *bleu de Turnbull* ; nous avons dit plus haut qu'on peut le considérer comme un cyanure de fer correspondant au cyanoferride de potassium, dans lequel le potassium serait remplacé par du fer :

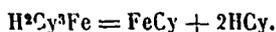


Le cyanoferride de potassium ne trouble pas la dissolution d'un sel de fer au maximum ; car, en supposant que ces deux dissolutions agissent l'une sur l'autre, il ne pourrait se former que du sesquicyanure de fer, qui est soluble :



4° L'acide ferrocyanhydrique  $\text{Cy}^3\text{FeH}^2$ , exposé à l'air, donne un dépôt bleu et dégage de l'acide cyanhydrique. Cette réaction est facile à

expliquer; en effet, l'acide ferrocyanhydrique peut être considéré comme une combinaison de protocyanure de fer et d'acide cyanhydrique :



Le protocyanure de fer, une fois isolé, se change en bleu de Prusse et en peroxyde de fer, comme nous l'avons indiqué précédemment.

5° Lorsqu'on verse de l'acide ferrocyanhydrique dans un excès de perchlorure de fer, il se forme un précipité de bleu de Prusse :



Le bleu de Prusse, ainsi obtenu, étant lavé et séché à l'abri de l'air et de la lumière à une température de 30 à 40°, contient 20 équivalents d'eau; on peut préparer ainsi du bleu de Prusse parfaitement pur, ne contenant pas de trace de potassium, ce qu'il est très-difficile d'éviter quand on emploie d'autres méthodes de préparation.

(M. WILLIAMSON.)

Nous venons de résumer les faits qui, dans l'état actuel de la science, constituent l'histoire du bleu de Prusse; mais il faut reconnaître que cette histoire n'est pas complète, et que plusieurs questions relatives à ce composé si utile restent encore à éclaircir.

#### ACIDE NITROPRUSSIANHYDRIQUE. — ACIDE NITROPRUSSIQUE. $\text{Cy}^5\text{Fe}^2\text{AzOH}^2$ .

L'action de l'acide azotique sur le cyanoferrure de potassium donne naissance à une série de composés remarquables, les *nitroprussianures*, qui ont été découverts par M. Lyon Playfair. M. H. Rose, dans son traité d'analyse chimique, a fait une étude toute spéciale des caractères chimiques de ces combinaisons; nous ferons de notables emprunts à ce travail.

Ces composés, qui sont doués de propriétés salines, contiennent un acide particulier, l'acide *nitroprussianhydrique* que nous allons examiner d'abord.

L'acide nitroprussianhydrique peut être obtenu en cristaux d'un rouge foncé, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. La dissolution d'acide nitroprussianhydrique présente une réaction très-acide: elle se décompose à la température de l'ébullition, et même spontanément.

On prépare l'acide nitroprussianhydrique en décomposant le nitroprussianure d'argent par l'acide chlorhydrique ou le nitroprussianure de plomb par l'acide sulfhydrique.

#### NITROPRUSSIANURES. $\text{Cy}^5\text{Fe}^2\text{AzOM}^2$ .

L'acide nitroprussianhydrique se combine directement avec les bases pour former des composés fortement colorés en rouge foncé, qui sont représentés par la formule générale:  $\text{Cy}^5\text{Fe}^2\text{AzOM}^2 - {}^2\text{Fe}^2\text{Cy}^3\text{AzO}(\text{MCy})$ . Les

nitroprussianures alcalins, alcalino-terreux, et le nitroprussianure de plomb sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool; ils se déposent de leurs dissolutions sous la forme de cristaux d'un rouge-rubis. Les nitroprussianures de fer, de zinc, de cobalt, de nickel, de cuivre, d'argent, sont à peu près insolubles dans l'eau.

Les nitroprussianures solubles produisent avec les sulfures alcalins une coloration d'un rouge pourpre très-intense; cette réaction est caractéristique et permet de reconnaître les plus faibles traces d'un nitroprussianure ou d'un sulfure.

L'acide sulfhydrique donne avec les nitroprussianures, du bleu de Prusse, du sesquioxyde de fer, du soufre, un cyanoferrure et une combinaison sulfurée particulière.

Les dissolutions alcalines bouillantes décomposent les nitroprussianures en formant un azotite et un cyanoferrure; il se dégage de l'azote et il se dépose du peroxyde de fer.

L'ammoniaque en excès décompose à froid les nitroprussianures; il se dégage de l'azote, et il se forme un composé noir, insoluble dans l'eau.

Le chlore est sans action sur les nitroprussianures. Il en est de même de l'acide sulfureux.

PRÉPARATION. — Les nitroprussianures se produisent quand on fait agir le bioxyde d'azote ou l'acide azotique sur les cyanoferrures ou les cyanoferrides. Le meilleur procédé de préparation consiste à traiter 2 équivalents de cyanoferrure de potassium pulvérisé par 5 équivalents d'acide azotique du commerce étendu de son volume d'eau. Le mélange devient laiteux, puis il brunit en dégageant beaucoup de gaz; il se forme d'abord du cyanoferride de potassium. On chauffe au bain-marie jusqu'à ce que la liqueur ne donne plus avec le sulfate de fer un précipité bleu de Prusse, mais un précipité vert ou bleuâtre. On laisse refroidir; il se dépose de l'azotate de potasse; l'eau mère est saturée avec du carbonate de potasse et portée à l'ébullition. Il se forme un précipité vert ou brunâtre, et la liqueur filtrée, qui est d'un rouge-rubis, ne contient plus que du nitroprussianure et de l'azotate de potasse qu'on sépare aisément par cristallisation.

Le nitroprussianure de potassium cristallise difficilement. Le nitroprussianure de sodium est celui de tous les sels de cette série qui cristallise avec le plus de facilité: on peut le préparer, comme le sel de potassium, en opérant sur le cyanoferrure de sodium, ou bien on peut traiter par le carbonate de soude le nitroprussianure de cuivre obtenu au moyen d'une dissolution de cuivre et du nitroprussianure de potassium.

(M. L. PLAYFAIR.)

#### NITROPRUSSIANURE DE SODIUM. — NITROPRUSSATE DE SOUDE.

Le plus important des nitroprussianures est le nitroprussianure de sodium. Pour l'obtenir, on fait d'abord digérer le ferrocyanure de po-

assium avec l'acide azotique. Le ferrocyanure de potassium, en se dissolvant dans l'acide azotique, donne une liqueur brun-café : en même temps, il se dégage du gaz bioxyde d'azote, du gaz cyanogène, de l'acide cyanhydrique, du gaz azote et du gaz acide carbonique, et il se dépose des cristaux d'azotate de potasse et d'oxamide. La dissolution contient du nitroprussianure de sodium, du ferricyanure de potassium et de l'azotate de potasse. On continue la digestion au bain-marie jusqu'à ce qu'une dissolution de protoxyde de fer ne donne plus un précipité bleu dans la dissolution brun-café, mais donne un précipité de la couleur de l'ardoise. On neutralise la liqueur par le carbonate de soude, on chauffe, on filtre pour séparer le précipité vert qui s'est formé, et on fait cristalliser la liqueur.

Le nitroprussianure de sodium présente de la ressemblance avec le ferricyanure de potassium, mais sa dissolution aqueuse est rouge comme le nitroprussianure de sodium solide et n'est pas jaunâtre comme la solution du ferricyanure de potassium. La dissolution du nitroprussianure de sodium donne avec quelques sels métalliques des précipités d'une nature particulière, qui sont surtout caractérisés par la propriété de ne pas se dissoudre ou de ne se dissoudre que très-difficilement dans les acides libres : sous ce rapport, ces précipités se rapprochent de ceux qui sont produits par les dissolutions de ferrocyanure et de ferricyanure de potassium.

La dissolution de nitroprussianure de sodium n'est pas modifiée par les acides libres, ni par l'acide azotique, ni par l'acide chlorhydrique, par exemple.

Si l'on ajoute de l'hydrate de potasse à la dissolution de nitroprussianure de sodium, elle devient jaune à la température ordinaire; sa couleur ressemble alors à celle de quelques dissolutions de sesquioxyde de fer ; mais si l'on fait bouillir la dissolution, il s'en sépare du sesquioxyde de fer, et la liqueur filtrée contient du ferrocyanure et du ferricyanure de potassium.

La dissolution de nitroprussianure de sodium traitée par le carbonate de soude, prend une couleur plus brune.

Dans la dissolution de nitroprussianure de sodium, on ne peut pas reconnaître la présence du fer au moyen des réactifs ordinaires qui indiquent généralement la présence du fer dans les dissolutions. C'est seulement en détruisant le nitroprussianure de sodium d'une manière qui sera indiquée plus loin, qu'on peut y reconnaître la présence du fer.

La dissolution de nitroprussianure de sodium présente les caractères analytiques suivants :

*Combinaisons salines des oxydes alcalino-terreux. Sulfate de magnésie. Alun d'alumine et de potasse :* Pas de précipité.

*Sulfate de protoxyde de manganèse :* précipité rouge-chair pâle qui, chauffé avec une très-grande quantité d'acide azotique, donne une dissolution trouble.

*Sulfate de protoxyde de fer* : précipité de couleur chocolat qui, chauffé avec une grande quantité d'acide azotique, donne une dissolution trouble.

*Sesquichlorure de fer* : léger précipité vert.

*Sulfate de nickel* : précipité volumineux de couleur vert sale, soluble dans une très-grande quantité d'acide azotique.

*Sulfate de cobalt* : précipité rouge-chair, presque insoluble dans l'acide azotique. Le précipité se dissout d'abord dans l'ammoniaque; mais la liqueur laisse déposer ensuite un précipité brun qui se dissout dans l'acide azotique.

*Sulfate de zinc* : précipité d'une coloration rouge-chair clair, presque insoluble dans l'acide azotique, mais soluble dans l'ammoniaque.

*Sulfate de cuivre* : précipité blanc bleuâtre, insoluble dans l'acide azotique. Le précipité se dissout facilement dans l'ammoniaque : la dissolution ainsi produite possède la couleur bleu d'azur des combinaisons salines ammoniaco-cupriques.

*Azotate d'argent* : précipité d'une couleur rouge-chair pâle, insoluble dans l'acide azotique. Ce précipité se dissout facilement dans l'ammoniaque; mais si l'on sursature la dissolution par l'acide azotique, le précipité se dépose de nouveau; l'acide chlorhydrique le transforme en chlorure d'argent : en même temps l'acide nitroprussianhydrique devient libre.

*Azotate de protoxyde de mercure* : précipité volumineux, de couleur rouge-chair pâle, insoluble dans l'acide azotique. Même dans les dissolutions excessivement étendues de nitroprussianure de sodium, la dissolution de protoxyde de mercure indique la présence de ce sel.

*Azotate de bioxyde de mercure* : précipité rouge-chair foncé, insoluble dans l'acide azotique.

*Bichlorure de mercure* : pas de précipité.

*Azotate de plomb* : pas de précipité dans les dissolutions qui ne sont pas très-concentrées.

*Hypermanganate de potasse* : coloration verte, puis précipité brun.

*Hydrogène sulfuré* : dépôt de soufre et formation de bleu de Prusse et de ferrocyanure de potassium.

Si l'on ajoute un sulfure soluble à la dissolution de nitroprussianure de sodium, il se produit immédiatement une liqueur d'une très-belle couleur rouge-pourpre. Dans les dissolutions excessivement étendues, la coloration ne paraît qu'au bout de quelques instants, et souvent elle n'est d'abord que d'un bleu pur; cette réaction est une des plus caractéristiques des nitroprussianures, et les plus petites quantités d'un sulfure soluble (sulfure de potassium, sulfure d'ammonium, etc.) peuvent être reconnues à la liqueur rouge pourpre qui se produit dans leurs dissolutions au moyen du nitroprussianure de sodium; cependant cette réaction n'est pas aussi sensible pour retrouver les sulfures que la réaction des dissolutions des sels de plomb.

La belle couleur rouge pourpre de la liqueur est, du reste, seulement passagère. Au bout de quelque temps, il se sépare du soufre et la coloration devient d'un bleu sale : si l'on ajoute de l'alcool, la coloration rouge pourpre se conserve un peu plus longtemps. Lorsqu'on opère sur les dissolutions concentrées d'un sulfure soluble et du nitroprussianure de sodium, la combinaison rouge pourpre se précipite, par l'action de l'alcool concentré, sous forme de gouttes oléagineuses qui se déposent au fond de la liqueur et qui peuvent être lavées avec de l'alcool.

Une dissolution de nitroprussianure de sodium mélangée à la température ordinaire avec de l'hydrate de potasse et sursaturée ensuite immédiatement par un acide, l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique par exemple, ne prend aucune autre coloration que celle d'une dissolution de nitroprussianure de sodium qui est plus ou moins étendue. En sursaturant alors de nouveau par l'hydrate de potasse et en ajoutant ensuite du sulfure d'ammonium ou la dissolution d'un autre sulfure soluble, on obtient la belle coloration pourpre qui a été indiquée précédemment.

Mais si l'on ajoute à la température ordinaire une dissolution d'hydrate de potasse à une dissolution de nitroprussianure de sodium, si on laisse reposer le tout pendant plusieurs jours, et si l'on sursature ensuite par l'acide chlorhydrique ou par l'acide azotique, on obtient une liqueur de couleur violet foncé qui, étendue d'eau, paraît d'une belle couleur pourpre ressemblant à celle des dissolutions de nitroprussianure de sodium auxquelles on a ajouté la dissolution d'un sulfure, sans cependant être la même. La couleur pourpre de cette dissolution est stable. Si l'on ajoute un excès d'hydrate de potasse à cette liqueur acide de couleur pourpre, elle devient jaune ; et si l'on ajoute du sulfure d'ammonium, il ne se produit pas de coloration pourpre.

Si l'on traite par le sulfure d'ammonium une dissolution de nitroprussianure de sodium à laquelle on a ajouté de l'hydrate de potasse et que l'on a laissée reposer pendant très-longtemps à la température ordinaire, la coloration pourpre ne se produit pas immédiatement, mais se produit seulement au bout de quelque temps : cette coloration apparaît avec d'autant plus de lenteur qu'on a laissé reposer la liqueur pendant plus longtemps.

Une dissolution de nitroprussianure de sodium additionnée de carbonate de soude, ne donne plus, après un repos de quelque temps à la température ordinaire, la coloration pourpre lorsqu'on la sursature par un acide. Si l'on ajoute du sulfure d'ammonium, la coloration pourpre du sulfure apparaît immédiatement.

Si l'on verse de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique dans la dissolution de nitroprussianure de sodium, si on laisse reposer la liqueur pendant très-longtemps et si on sursature ensuite par l'hydrate de potasse, on n'obtient pas de couleur pourpre.

Le nitroprussianure de sodium est décomposé par la fusion avec l'hydrate de potasse. Si on traite par l'eau la masse fondue, l'eau dissout du ferrocyanure de potassium et de l'hydrate de potasse libre, et il reste du sesquioxyde de fer insoluble comme résidu.

Si l'on mélange le nitroprussianure de sodium avec du chlorure d'ammonium et si l'on calcine le mélange, le sel est décomposé même par une seule calcination et la décomposition s'opère tout à fait de la même manière que celle du ferrocyanure et du ferricyanure de potassium. Il se forme du chlorure de sodium et un chlorure basique de fer. Cette méthode est la meilleure et la plus courte pour s'assurer de la présence du fer dans le nitroprussianure de sodium.

### NITROSULFURES DOUBLES DE FER.

Des expériences importantes, publiées dans ces derniers temps par M. Z. Roussin, ont amené la découverte d'une série de combinaisons qui peuvent, ainsi que nous le verrons plus loin, être rattachées avec facilité aux nitroprussianures et qu'il nous paraît indispensable d'examiner ici.

Tous les chimistes savent que, dans les ferrocyanures et les ferricyanures ou cyanures doubles de fer, la molécule du fer est maintenue par le cyanogène dans un tel état de dépendance que toutes ses propriétés métalliques et salines disparaissent. La raison de cette combinaison mystérieuse nous a échappé jusqu'ici, bien qu'elle ait vivement préoccupé l'esprit des chimistes. Cette réunion intime et puissante de la molécule du fer tient-elle au mode de groupement? Tient-elle au cyanogène exclusivement? D'après les expériences que nous allons rapporter, la première hypothèse seule est probable : en effet, dans les nitrosulfures doubles, les propriétés du fer sont dissimulées de la manière la plus complète par un autre groupement que le groupement cyanogène. Dans ces nouveaux composés, le fer, le soufre et le bioxyde d'azote se réunissent en une molécule complexe, remarquable au plus haut point par toutes ses propriétés.

Si l'on mêle deux dissolutions, l'une de sulfhydrate alcalin, de sulfhydrate d'ammoniaque par exemple, et l'autre d'azotite de potasse, et si, dans cette liqueur mixte, on vient à verser goutte à goutte et en agitant sans cesse une solution de perchlorure ou de persulfate de fer, on remarque que, en portant le mélange à la température de l'ébullition, le volumineux précipité noirâtre entre presque entièrement en dissolution. Si, après une ébullition de quelques minutes, on vient à filtrer la solution, le liquide qui passe est d'une intensité de couleur extraordinaire et dépose par le refroidissement une grande quantité de cristaux noirs, tantôt arénacés, tantôt aiguillés. La liqueur surnageante ne conserve plus qu'une légère teinte jaunâtre. Il reste sur le filtre un dépôt de soufre assez considérable. Si l'on remplace le persel de fer par du protosulfate, la réaction s'opère également bien et paraît

tout aussi nette. Dans ce cas, il ne se fait aucun dépôt de soufre et, si l'on a pris le soin de laisser un peu de sulfure alcalin non décomposé, presque tout le précipité se dissout par l'ébullition dans l'eau.

Les cristaux qui se déposent de la sorte par un refroidissement lent de la liqueur bouillante, acquièrent quelquefois 1 ou 2 centimètres de longueur. Ils sont généralement fort nets, admirablement isolés, se détachent du vase et se lavent avec la plus grande facilité. La forme de ces cristaux est le prisme oblique à base rhombe. Ils sont extrêmement lourds, et, quoique très-ténus dans bien des circonstances, ils gagnent avec rapidité le fond du vase où ils peuvent être agités avec de l'eau. Ils sont solubles dans ce véhicule, mais beaucoup plus à chaud qu'à froid. L'eau bouillante en dissout environ la moitié de son poids, et, par le refroidissement, elle en laisse déposer la majeure partie à l'état cristallin. Ces cristaux sont extrêmement solubles dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acide acétique cristallisable, l'alcool amylique : ils se dissolvent légèrement dans l'huile de naphte et l'essence de térébenthine. Ils sont solubles en toute proportion dans l'éther ordinaire, et cette dissolution est accompagnée de circonstances vraiment curieuses. Si l'on vient à disposer deux verres de montre à quelque distance l'un de l'autre, que, dans l'un, on mette quelques cristaux et quelques gouttes d'éther dans l'autre, et qu'on recouvre le tout d'une petite cloche, les cristaux sont liquéfiés immédiatement. Une exposition de quelques secondes au contact de l'air suffit pour volatiliser l'éther et les cristaux reparaissent, tapissant l'intérieur du verre de longues et belles aiguilles. L'expérience peut être répétée d'une façon encore plus simple. On verse dans un verre de montre quelques centigrammes de cristaux, puis on incline au-dessus de ce verre un flacon d'éther en vidange, c'est-à-dire contenant une atmosphère saturée de vapeurs d'éther. Chaque cristal se résout presque subitement en une goutte noire liquide. L'éther se conduit à l'égard de ce corps comme l'air saturé de vapeur d'eau à l'égard des cristaux de chlorure de calcium ou de carbonate de potasse. Mais, avec l'éther, la réaction est instantanée. S'il était véritablement nécessaire de créer un mot pour caractériser ce phénomène, ces cristaux pourraient être dits *éthérométriques*, de même que, par rapport à la vapeur d'eau, plusieurs corps sont dits *hygrométriques*. Ces cristaux sont absolument insolubles dans le sulfure de carbone et le chloroforme. Cette dernière propriété permet de reconnaître avec la plus grande facilité si le chloroforme renferme de l'éther ou de l'alcool. Quelques parcelles de cristaux, agitées dans un tube avec du chloroforme pur, retombent au fond et laissent au chloroforme toute sa limpidité. Un millième d'alcool ou d'éther suffit pour que la dissolution commence et que le liquide se colore avec intensité.

Ces cristaux, en effet, sont d'une teinte extrêmement foncée avec un reflet métallique brillant. Ils ressemblent beaucoup à l'iode en petits cristaux. Leur pouvoir colorant est si considérable, que 5 centigrammes

dissous dans un litre d'eau distillée suffisent pour communiquer au liquide une teinte d'eau-de-vie ordinaire. La saveur de ce corps est d'abord légèrement styptique et atramentaire ; mais cette première impression dure peu ; elle est suivie immédiatement d'une amertume persistante. 5 décigrammes de cette substance administrés à un lapin l'ont rendu fort malade pendant plusieurs jours, mais ne l'ont pas tué.

Cette substance est inaltérable à l'air et se conserve parfaitement si les liqueurs dans lesquelles elle s'est déposée, ont conservé une réaction alcaline. Une bandelette de papier, imprégnée d'ammoniaque et introduite dans le flacon, suffit du reste pour le préserver de toute altération. Si ce corps était acide, il pourrait se décomposer à la longue : le flacon se remplirait insensiblement de vapeurs rutilantes, provenant du bioxyde d'azote que ce corps renferme.

A la température de 100°, ce corps ne s'altère pas. Il ne se décompose qu'à une température comprise entre 115 et 140°. Vers 110°, la cornue se remplit de vapeurs rutilantes qui augmentent jusqu'à 130°. Vers cette température, il se forme un sublimé blanc vers la voûte et le col de la cornue ; l'allonge et le récipient se tapissent de cristaux prismatiques, quelquefois très-volumineux. Les vapeurs rutilantes n'apparaissent qu'au commencement de l'opération : elles disparaissent bientôt et si, à la fin de l'opération, on vient à briser l'appareil, on ne perçoit qu'une forte odeur ammoniacale. Le sublimé blanc cristallisé qui tapisse le col de la cornue, est composé presque exclusivement de soufre et de sulfite d'ammoniaque. Les cristaux prismatiques de l'allonge et du récipient sont des cristaux d'azotate d'ammoniaque imprégnés d'acide azotique. Dans quelques cas, il se produit du sulfate d'ammoniaque ; dans d'autres, il ne se produit que du sulfite : il peut aussi se produire des cristaux d'acide azotosulfurique. Un mélange de bioxyde d'azote, d'oxygène, d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfureux, peut, la suivant température et la disposition des vases, donner tous ces produits. Nous rappellerons ici, seulement pour mémoire, que le bioxyde d'azote et l'acide sulhydrique produisent de l'ammoniaque par leur réaction réciproque. Si, au lieu de chauffer la matière au bain d'huile et progressivement, on la chauffe sans ménagement, il se produit une déflagration, et la matière est quelquefois projetée hors du tube. Elle brûle avec incandescence et donne naissance à un dégagement de fumées blanches qui rappellent l'odeur de la poudre. Le résidu est toujours composé de soufre et de fer. La meilleure méthode, du reste, pour étudier les produits de décomposition, consiste à mélanger la substance avec de la pierre-ponce en petits morceaux et à chauffer la cornue au bain d'huile. La décomposition marche alors avec la plus grande régularité.

Les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique concentrés, attaquent vivement cette substance, soit à la température ordinaire, soit avec l'aide d'une légère élévation de température. Les acides tartrique, oxalique, acétique, paraissent être sans action.

**Ammoniaque liquide.** précipite cette substance de sa solution presque en totalité. Par la volatilisation de l'ammoniaque, le corps reprend sa solubilité dans l'eau.

La potasse caustique en solution produit à froid le même effet.

La soude caustique ne le produit pas ou ne le produit que bien plus lentement.

Le chlore et l'iode décomposent cette substance : il se dégage du bioxyde d'azote et il se forme du chlorure ou de l'iodure de fer et un dépôt de soufre.

Le permanganate de potasse, l'oxyde puce de plomb, le bioxyde de mercure, décomposent immédiatement les dissolutions de ce composé. Avec le permanganate, il se précipite du sesquioxyde de manganèse ; avec l'oxyde puce, il se forme de l'azotate de plomb ; avec l'oxyde de mercure, il se dégage du bioxyde d'azote.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré, le ferrocyanure de potassium, l'acide tannique, n'ont aucune action sur ce corps. La molécule du fer y est absolument latente. Il est impossible d'en constater la présence sans décomposer entièrement la combinaison.

Les dissolutions métalliques exercent sur ce corps les réactions suivantes :

*Chlorure d'or.* — Dégagement de bioxyde d'azote et précipité d'or métallique.

*Azotate d'argent.* — Précipité noir de sulfure d'argent et de sulfure de fer, dégagement de bioxyde d'azote.

*Bichlorure de mercure.* — Précipité noir et dégagement de bioxyde d'azote.

*Sulfate de cuivre.* — Même réaction.

*Protosulfate de fer.* — Aucune action.

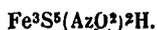
*Protochlorure de fer.* — Précipité noir et dégagement de bioxyde d'azote.

*Azotate de plomb.* — Précipitation au bout de quelque temps de prismes obliques, rhomboïdaux, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, déliquescents avec la vapeur d'éther. Ces cristaux contiennent du soufre, du plomb et du bioxyde d'azote. Ils sont remarquables par la netteté de leur forme et portent souvent des tronçatures à leurs angles opposés.

La réaction suivante est surtout remarquable et caractéristique. Elle ouvre la voie à de nouveaux corps dérivés. Si l'on met ces cristaux en contact avec une dissolution concentrée de potasse ou de soude caustique, on n'observe à froid aucune réaction. La matière ne dégage aucune odeur et demeure insoluble au fond du ballon. Vient-on à élever la température, un vif dégagement d'ammoniaque s'opère vers 100°, et il se dépose une poudre rouge, cristalline, très-pesante d'hydrate de sesquioxyde de fer  $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{HO}$  qui se présente ici dans un grand état de pureté et parfaitement défini. La liqueur, après la filtration, reste toujours fortement colorée ; mais sa coloration a légèrement viré au jaune. Mise à évaporer

au bain-marie, elle laisse bientôt déposer de gros cristaux noirs disposés en trémies.

Si l'on purifie par plusieurs dissolutions dans l'éther et dans l'eau distillée les cristaux obtenus par l'action des sels de fer sur l'azotite de potasse et le sulfure d'ammonium, on les obtient enfin dans un état de pureté nécessaire à l'analyse. Ces cristaux, desséchés à 60° dans un courant d'air sec, ne perdent plus de leur poids au bout d'une demi-heure. Ils contiennent du fer, du soufre, du bioxyde d'azote et de l'hydrogène, et leur composition correspond presque exactement à la formule



La formule rationnelle la plus simple de ce composé, qui a été appelé *binitrosulfure de fer*, serait certainement la suivante :



Cette formule correspondrait alors à celle de l'oxyde magnétique hydraté, à celle du bleu de Prusse, etc.

Nous avons vu que, par une ébullition du binitrosulfure de fer avec la soude caustique prolongée pendant quelques minutes, il se dégage de l'ammoniaque et il se dépose du sesquioxyde de fer cristallisé. L'ammoniaque provient sans doute de l'action réciproque du bioxyde d'azote et de l'acide sulfurique. La liqueur filtrée laisse, au bout de quelque temps, déposer de gros cristaux noirs parfaitement nets, disposés en trémies. Ces cristaux, qui paraissent appartenir au premier système cristallin, ont une saveur extrêmement amère ; ils sont fort solubles dans l'eau, mais absolument insolubles dans l'éther. Ils se décomposent vers 120°, en donnant à peu près les mêmes produits que le binitrosulfure de fer, c'est-à-dire du sulfure de fer pour résidu, et un dégagement d'acide sulfureux et de bioxyde d'azote. Il reste du sulfate et du sulfure alcalins mêlés au sulfure de fer.

La *potasse* et l'*ammoniaque* précipitent de la solution de ce corps des cristaux parfaitement définis. La *soude caustique* n'y opère aucun changement : en effet, le nouveau sel est à base de soude.

L'*iode*, le *chlore* et le *bioxyde de mercure* le décomposent, comme le binitrosulfure de fer, avec dégagement de bioxyde d'azote.

L'*azotate de plomb* donne, avec ce nouveau sel, un précipité rougeâtre soluble dans la potasse. La liqueur reste légèrement colorée.

Le *bichlorure de mercure* et le *sulfate de cuivre* y produisent un précipité noir avec dégagement de bioxyde d'azote.

Le *sulfate de zinc* donne un précipité brun ne se décomposant pas par l'ébullition. Ce précipité renferme du zinc, du fer, du soufre et du bioxyde d'azote.

Le *perchlorure de fer* donne également un précipité noir qui ne se décompose pas à la température de l'ébullition.

Le *sulphydrate d'ammoniaque*, le *tannin*, le *ferrocyanure de potassium* n'y déterminent aucun trouble.

Le précipité rouge détruit ce corps : il se fait un vif dégagement de bioxyde d'azote et il se produit du bleu de Prusse.

Mais la réaction la plus curieuse de ce corps est celle qu'il manifeste en présence des acides.

Tous les acides précipitent d'une solution de ce composé un corps rougeâtre, floconneux, qui se dépose et se lave avec facilité. Si l'on a employé l'acide sulfurique, la liqueur surnageante ne contient que du sulfate de soude. Le précipité doit être lavé avec une solution d'acide sulphydrique : en effet, il tend constamment à se décomposer et perd, pendant tous les lavages, une certaine quantité d'hydrogène sulfuré. Ce composé paraît devoir être représenté par la formule



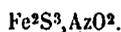
Les cristaux en trémies ont fourni à l'analyse des chiffres qui s'accordent assez bien avec la formule



Le précipité rouge a été désigné sous le nom de *nitrosulfure sulfuré de fer* et le sel cristallisé en trémies qui lui donne naissance, sous celui de *nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium*.

Les propriétés du nitrosulfure sulfuré de fer sont assez curieuses. Il se présente sous l'aspect d'un précipité rouge sale, qui a une certaine tendance à perdre son hydrogène sulfuré par les lavages. Lorsqu'il est sec, il se conserve très-difficilement sans altération ; il dégage du bioxyde d'azote et de l'ammoniaque, et ne laisse bientôt plus que du sulfure de fer. Ce corps est soluble dans l'alcool et l'éther et prend difficilement l'état cristallin. Ses solutions sont du reste trop colorées pour qu'il soit possible de constater son action sur le tournesol. Il se dissout dans les alcalis, les carbonates et les sulfures alcalins. Avec la soude, il reproduit le nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium. La potasse, l'ammoniaque, la chaux, la baryte, le dissolvent également et donnent des sels correspondants, mais un peu moins solubles que ceux de soude. Dans les précipitations de ces sels par les solutions métalliques, les molécules du fer, du soufre et du bioxyde d'azote restent toujours unies ; le métal du sel nouveau ne fait que se substituer au potassium ou au sodium. La molécule du fer y est absolument latente, et tant que le bioxyde d'azote reste dans la molécule, les propriétés salines et caractéristiques du fer ne peuvent être accusées. Si, au lieu d'opérer à froid la précipitation du nitrosulfure sulfuré de fer, on opère à la température de l'ébullition, par exemple, en projetant de l'acide sulfurique étendu dans une solution bouillante de nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium, il se dégage une grande quantité d'hydrogène sulfuré et il se précipite un corps absolument noir, très-

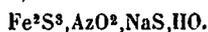
lourd, qui se lave très-facilement et ne se décompose pas tant qu'il est humide. Ce nouveau corps, le *nitrosulfure de fer*, donne à l'analyse une composition qui est représentée par la formule



Il correspond au sesquioxyde de fer. Ce nitrosulfure de fer est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Lorsqu'il est sec et récent, il prend feu au contact d'un corps en ignition et brûlé comme de l'amadou. Si l'on répand un peu de cette poudre noire sur un papier que l'on promène au-dessus d'un fourneau allumé, le nitrosulfure de fer prend feu avant que le papier s'enflamme et brûle en scintillant avec vivacité. L'odeur qu'il répand ainsi, présente la plus grande analogie avec celle de la poudre. Sa composition explique suffisamment cette circonstance. Mélangé intimement avec une proportion convenable de poudre de charbon, il fuse comme le pulvérin.

Ce corps est soluble dans les alcalis caustiques; il se précipite, dans ce cas, un peu d'oxyde de fer et il se forme des composés particuliers qui n'ont pas encore été étudiés. Le nitrosulfure de fer se dissout sans résidu dans les sulfures alcalins et donne naissance à une nouvelle série de sels.

La combinaison du nitrosulfure de fer avec le sulfure de sodium, qui peut être désignée sous le nom de *nitrosulfure de fer et de sodium*, s'obtient avec la plus grande facilité. Il suffit de délayer le précipité noir bien lavé dans une solution de sulfure de sodium jusqu'à ce qu'il soit entièrement dissous. On évapore à siccité au bain-marie et on reprend par l'alcool et l'éther, qui dissolvent le composé et laissent pour résidu l'excès de sulfure de sodium. L'évaporation de ces liquides laisse le nitrosulfure de fer et de sodium parfaitement cristallisé. Il est bon de le dissoudre de nouveau dans l'eau distillée et de le laisser cristalliser au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique. Les cristaux acquièrent souvent ainsi plusieurs centimètres de longueur. Ils grimpent facilement le long des vases et produisent souvent les plus bizarres arborisations. La composition de ce corps conduit à la formule



Les cristaux de ce corps ont un reflet métallique velouté et sont tellement colorés qu'ils paraissent noirs par réflexion. Ce sont de belles aiguilles, prismatiques, inaltérables à l'air. Ce corps a une grande tendance à cristalliser; une goutte d'une solution aqueuse, alcoolique ou éthérée, ne tarde pas à se prendre en belles aiguilles radiées. Leur solution est rouge et d'une intensité de couleur au moins égale, sinon supérieure, à celle des composés précédents. Cinq-centigrammes peuvent encore colorer d'une façon appréciable deux litres d'eau distillée. Ce corps est soluble presque en toute proportion dans l'alcool et l'éther, insoluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone. Il présente au plus

haut degré avec l'éther le phénomène de liquéfaction par la vapeur dont il a été question à propos du binitrosulfure de fer. Il est même plus sensible que ce dernier corps pour déceler la présence de l'alcool ou de l'éther dans le chloroforme.

A l'égard du chlore, de l'iode, du bioxyde de mercure, du permanganate de potasse, il se comporte comme les corps précédents. Les acides étendus, en précipitent du nitrosulfure de fer noir. Si l'on mêle une solution de ce corps avec du sulfure de sodium, et si l'on verse un acide dans ce mélange, l'acide sulfhydrique dégagé du sulfure alcalin se combine au nitrosulfure de fer et reproduit du nitrosulfure sulfuré de fer.

Le nitrosulfure de fer et de sodium réagit, par double échange, sur les dissolutions métalliques. Le sodium se substitue toujours au métal du sel décomposant, et, comme dans les ferrocyanures, le fer, en combinaison intime avec le soufre et le bioxyde d'azote, demeure uni au métal nouveau. Plusieurs de ces nouveaux sels ne peuvent subsister à la température ordinaire. Le bioxyde d'azote se dégage au moment de la précipitation et le groupement est détruit. Quelquefois cette décomposition est instantanée; l'azotate d'argent, mis en contact avec le nitrosulfure de fer et de sodium, en est un exemple. D'autres fois, le précipité reste quelques instants intact avant que le bioxyde d'azote se dégage. D'autres sels, au contraire, offrent des combinaisons stables; tels sont le nitrosulfure de fer et de plomb, le nitrosulfure de fer et de zinc, le nitrosulfure de fer et de cobalt, etc., que l'ébullition ne décompose pas et que l'alcool et l'éther dissolvent presque en toute proportion.

Le ferrocyanure et le ferrocyanide de potassium, le sulphydrate d'ammoniaque, le tannin, la potasse, sont sans aucune action sur les solutions du nitrosulfure de fer et de sodium. Comme dans les corps précédents, la molécule du fer est absolument latente.

Si nous rapprochons les nitroprussianures des composés que nous venons d'examiner, nous voyons que ces deux séries de sels présentent une certaine analogie. En effet, les nitrosulfures et les nitroprussianures appartiennent au même type cristallin, le prisme oblique à base rhombé. Les nitroprussianures donnent, par leur ébullition avec les alcalis, un précipité cristallin d'hydrate de sesquioxyde de fer, entièrement semblable à celui que les nitrosulfures fournissent dans le même cas. Le bioxyde de mercure décompose les nitrosulfures avec dégagement de bioxyde d'azote et formation de sulfure de mercure. Les nitroprussianures sont également décomposés par le bioxyde de mercure avec formation de cyanure de mercure et de bioxyde d'azote.

De plus, on peut passer d'une série à l'autre par simple substitution.

Si l'on prend en effet une dissolution de nitroprussianure de sodium, si l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la liqueur ne se colore plus en pourpre par les sulfures alcalins, on y remarque un dépôt de soufre et un précipité bleuâtre. Si l'on porte alors le liquide à l'ébullition, si l'on filtre la liqueur et si l'on évapore à siccité,

le résidu cède à l'alcool ou à l'éther une grande quantité de binitrosulfure de fer, qui cristallise aussitôt et qui peut être reconnu à ses réactions caractéristiques. Il a la même composition, le même aspect.

Une dissolution de nitroprussianure de sodium, additionnée de sulfure alcalin en excès, produit une magnifique coloration pourpre. Si l'on porte cette liqueur à l'ébullition, elle perd sa coloration pourpre, prend une teinte vert rougeâtre et se transforme finalement en binitrosulfure de fer et de sodium.

Il ne reste qu'à opérer la substitution inverse, c'est-à-dire à repasser des nitrosulfures aux nitroprussianures par un double échange. Cette substitution est encore plus simple que la première. Il suffit, pour l'effectuer, de prendre un composé sulfuré quelconque, le nitrosulfure de fer et de sodium par exemple, et de le mettre en contact avec un cyanure simple. Le cyanure de potassium et celui de plomb réussissent bien. Le cyanure de mercure surtout effectue cette substitution avec la plus grande facilité. Il se précipite du sulfure de mercure, et le cyanogène, prenant la place du soufre, transforme le nitrosulfure en nitroprussianure. Si l'on tente la substitution avec le cyanure de potassium, le soufre ne s'élimine plus en un composé insoluble : il s'unit avec le cyanure de potassium en excès, de telle sorte que tout le fer et tout le bioxyde d'azote du composé passent à l'état de nitroprussianure, tandis que le soufre, se combinant au cyanure de potassium, passe à l'état de sulfocyanure.

(M. Z. ROUSSIN.)

#### SULFOCYANURE DE FER.

L'acide sulfocyanhydrique dissout le fer et forme avec ce métal une dissolution d'un vert bleuâtre pâle, qui rougit à l'air et laisse déposer une matière ocracée de couleur jaune. Ce sulfocyanure de fer peut être aussi obtenu en chauffant doucement un mélange de cyanoferrure de potassium et de soufre. La masse, fondue et reprise par l'eau, contient un mélange de sulfocyanure de potassium et de sulfocyanure de fer.

Le sulfocyanure de fer, obtenu en dissolvant le fer dans l'acide sulfocyanhydrique concentré et évaporant la solution dans le vide sec, cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, d'une couleur verte, intense. Exposés à l'air, ces cristaux rougissent très-rapidement en se transformant en oxyde de fer et en sulfocyanide de fer; ils se décomposent par l'action de la chaleur en sulfure de carbone et en mellonure de fer.

#### SULFOCYANIDE DE FER.

L'acide sulfocyanhydrique et le sesquioxyde de fer réagissent l'un sur l'autre avec une grande facilité, pour donner naissance à une combinaison d'un rouge très-intense. Ce sulfocyanure peut être obtenu facilement, en versant de l'acide sulfocyanhydrique sur de l'hydrate de

sesquioxyde de fer récemment précipité. L'évaporation de la liqueur produit une masse rouge déliquescence, soluble dans l'alcool. La dissolution de ce sel devient incolore et limpide lorsqu'elle est frappée par des rayons solaires qui pénètrent dans la liqueur à travers le verre; elle conserve, au contraire, sa couleur, ou elle se colore de nouveau quand les rayons arrivent directement de l'air dans la liqueur.

L'observation que les rayons verts sont ceux qui décolorent le plus promptement cette dissolution, a amené à conclure de ces expériences et de quelques autres, que les rayons colorés détruisent particulièrement les couleurs qui leur servent de complément. (M. GROTHUSS.)

Le sulfocyanide de fer s'obtient en noir en triturant deux équivalents de sulfate de sesquioxyde de fer anhydre avec un équivalent de sulfocyanure de potassium et en faisant digérer le mélange avec de l'alcool. La solution alcoolique rouge foncé, évaporée au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, laisse déposer le sulfocyanure en petits cristaux cubiques d'un rouge noir. (M. CLAUS.)

La production du sulfocyanide de fer est très-importante en chimie analytique; en effet la réaction qui caractérise le mieux l'acide sulfocyanhydrique et les dissolutions des sulfocyanures, est, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, t. I, p. 970, et t. II, p. 99, celle qu'ils exercent sur les sels de sesquioxyde de fer avec lesquels ils forment une liqueur d'une coloration rouge de sang intense. La dissolution de sulfocyanure de potassium est même, dans certains cas, le meilleur réactif pour retrouver les traces les plus faibles de sesquioxyde de fer. De même aussi, la dissolution de sesquioxyde de fer peut servir pour découvrir l'acide sulfocyanhydrique (voir t. I, p. 970); on doit seulement observer qu'un acide organique, l'acide méconique, que l'on retire de l'opium, se comporte avec les sels de sesquioxyde de fer d'une manière tout à fait semblable; ces deux acides peuvent cependant être distingués à l'aide d'une réaction de l'acide sulfocyanhydrique que nous indiquerons plus loin. Les dissolutions des acétates et des formiates rougissent d'une manière analogue la dissolution de sesquioxyde de fer; mais la coloration n'est pas aussi intense que celle produite par l'acide sulfocyanhydrique et l'acide méconique.

Si l'on doit rechercher une quantité d'acide cyanhydrique assez petite pour que l'on ne puisse pas reconnaître sa présence avec certitude au moyen de la production du bleu de Prusse, et si l'on chauffe cet acide cyanhydrique avec une petite quantité de sulfure d'ammonium de couleur jaune, le sulfure d'ammonium est décoloré et se transforme en sulfocyanure d'ammonium, qui donne alors, avec la dissolution de sesquioxyde de fer, une coloration rouge de sang. On peut découvrir parfaitement, à l'aide de cette méthode, de très-petites quantités d'acide cyanhydrique. (M. LIEBIG.) Dans cette expérience, il est nécessaire de ne pas employer une quantité trop grande de sulfure d'ammonium, parce que l'excès de sulfure d'ammonium, en réagissant sur la dissolution de sesquioxyde

de fer, en précipiterait le sulfure de fer. C'est ce qui arrive spécialement lorsqu'on n'a pas décoloré complètement le tout à l'aide d'une légère élévation de température. Il est également nécessaire que le sulfure d'ammonium qui est employé, ne soit pas du monosulfure, mais qu'il contienne une plus grande quantité de soufre, comme celui qui est employé du reste presque toujours dans les laboratoires ; en effet, lorsque ce réactif est d'une couleur jaunâtre, il opère bien mieux la réduction que nous mentionnons ici.

La réaction que l'acide sulfocyanhydrique exerce sur les sels de fer, n'est du reste pas la seule qui permette de le caractériser.

La dissolution de sulfocyanure de potassium produit dans la dissolution de *sulfate de cuivre*, pourvu que les deux dissolutions ne soient pas trop étendues, un précipité noir de sulfocyanide de cuivre qui n'est pas très-soluble dans l'acide chlorhydrique. Lorsque les deux dissolutions sont étendues, il se forme seulement une coloration verte de la liqueur dans laquelle il se produit, au bout de quelque temps, un précipité blanc de sulfocyanure de cuivre. Le précipité noir de sulfocyanide de cuivre se transforme également, à la longue, en un précipité blanc de sulfocyanure de cuivre. Si l'on ajoute un peu de protochlorure d'étain à la dissolution verte et au précipité noir, le précipité blanc de sulfocyanure de cuivre se forme immédiatement. Comme le précipité blanc se produit même dans les liqueurs très-étendues, les dissolutions de bioxyde de cuivre et de protochlorure de cuivre sont de bons réactifs pour reconnaître les sulfocyanures ; les sulfocyanures peuvent réciproquement être employés pour reconnaître le bioxyde de cuivre.

Une dissolution de sulfocyanure de potassium donne, avec la dissolution d'*azotate d'argent*, un précipité blanc, cailleboté, de sulfocyanure d'argent qui n'est pas soluble à froid dans l'acide azotique étendu. Ce précipité ne se dissout dans l'ammoniaque qu'avec une excessive difficulté et ne s'y dissout en quantité notable qu'avec l'aide de la chaleur. Dans la dissolution ammoniacale chaude, il se dépose par le refroidissement à l'état cristallin. Si l'on sursature la dissolution ammoniacale par l'acide azotique, le sulfocyanure d'argent est précipité. Le sulfocyanure d'argent est également soluble dans un excès de sulfocyanure de potassium ; la dissolution d'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium, en réagissant sur cette dissolution, produisent un précipité noir de sulfure d'argent. Le sulfocyanure d'argent, humecté avec de l'eau, est réduit par le zinc. La réduction est plus rapide lorsqu'on ajoute un peu d'acide sulfurique étendu. Dans une dissolution ammoniacale de sulfocyanure d'argent, tout l'argent est aussi réduit par le zinc.

Une dissolution de sulfocyanure de potassium, en réagissant sur une dissolution d'*acétate de plomb*, produit un précipité blanc, volumineux, qui se transforme au bout de quelque temps en un dépôt cristallin d'un petit volume. Au moment même où il vient de se produire, le précipité se dissout facilement par l'action de la chaleur dans le liquide qui le sur-

nage; il ne s'y dissout plus que très-difficilement et incomplètement lorsqu'il est devenu cristallin.

La dissolution de sulfocyanure de potassium produit dans la dissolution d'*azotate de protoxyde de mercure* un précipité gris, même lorsque les deux dissolutions sont très-étendues. Il se produit vraisemblablement du sulfocyanure de mercure et il se sépare du mercure métallique.

Si l'on ajoute du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique étendu à la dissolution du sulfocyanure de potassium, la dissolution se colore au bout de quelque temps en bleu violet par suite de la réduction de l'acide chromique à l'état de sesquioxyde de chrome qui peut être précipité par l'ammoniaque. L'acide méconique retiré de l'opium ne présente pas cette réaction et ne peut, même au bout de quelque temps, déterminer aucune réduction de l'acide chromique à l'état de sesquioxyde de chrome, ou bien, s'il en détermine une, elle est tout à fait insignifiante.

Si l'on fait passer du chlore gazeux dans une dissolution concentrée de sulfocyanure de potassium, on obtient un précipité jaune rougeâtre qui paraît jaune après la dessiccation. Ce précipité ne se produit pas par l'action du gaz chlore sur une dissolution étendue. Le précipité se produit également par l'action de l'acide azotique concentré, pourvu que l'on n'en ajoute pas un excès à la dissolution de sulfocyanure de potassium. Lorsqu'on a ajouté un excès d'acide azotique, il se produit au bout de quelques instants, sans qu'on ait besoin de chauffer, une réaction excessivement vive et il ne se dépose pas de substance jaune.

Si l'on fait fondre le sulfocyanure de potassium dans un petit creuset de porcelaine, la masse prend, pendant la fusion, une couleur bleu verdâtre, puis une belle couleur bleu d'indigo ou une couleur qui ressemble à celle d'outre-mer. Si l'on ne prolonge pas la fusion plus loin, le sel fondu ne paraît pas avoir subi de modification essentielle; en effet, il redevient blanc après le refroidissement, ou bien s'il se colore quelquefois, sa coloration est faible. Il se dissout dans l'eau et donne une dissolution incolore qui présente les mêmes réactions que le sulfocyanure de potassium non décomposé et qui exerce spécialement la même réaction à l'égard d'une dissolution de sesquioxyde de fer. C'est seulement lorsqu'on soumet le sel à l'action d'une température plus élevée qu'il se décompose. Il peut s'en volatiliser une petite quantité, et lorsqu'on brûle au contact de l'air les vapeurs du sulfocyanure de potassium, il se produit une scintillation très-vive.

(M. NOELLNER.)

Si l'on mélange le sulfocyanure de potassium avec du chlorure d'ammonium, et si l'on calcine le mélange, une seule calcination suffit pour transformer complètement le sulfocyanure de potassium en chlorure de potassium. ▲ une température plus basse, il se produit du melam.

#### CHLOROCYANURE DE FER.

Le chlorocyanure de fer peut être préparé en mêlant un sel de fer avec du chlorure de cyanogène, et précipitant ensuite le sel par un alcali.

Le précipité vert ainsi produit se transforme en bleu de Prusse par l'action de l'acide sulfureux, et ne tarde pas à se décomposer lorsqu'il est abandonné à lui-même.

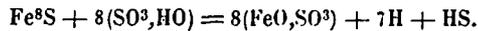
### SULFURES DE FER.

Le soufre possède une grande affinité pour le fer : ces deux corps se combinent entre eux dans les proportions suivantes :

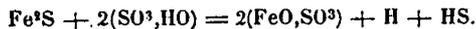
Sous-sulfure de fer.....	$\text{Fe}^8\text{S}$ ;
Sous-sulfure de fer.....	$\text{Fe}^2\text{S}$ ;
Protosulfure de fer.....	$\text{FeS}$ ;
Sesquisulfure de fer.....	$\text{Fe}^2\text{S}^3$ ;
Bisulfure de fer (pyrite)....	$\text{FeS}^2$ ;
Pyrite magnétique.....	$\text{Fe}^7\text{S}^8 = \text{FeS}^2, 6\text{FeS} = \text{Fe}^2\text{S}^3, 5\text{FeS}$ ;
Persulfure de fer....	$\text{FeS}^3$ .

### SOUS-SULFURES DE FER.

On prépare le sulfure  $\text{Fe}^8\text{S}$  en réduisant par l'hydrogène le sous-sulfate de peroxyde de fer. Ce sulfure se dissout facilement dans les acides, en dégageant de l'acide sulhydrique et de l'hydrogène :



Le sous-sulfure  $\text{Fe}^2\text{S}$  s'obtient en soumettant à l'action de l'hydrogène, sous l'influence de la chaleur, le sulfate de protoxyde de fer anhydre; ce sulfure est décomposé par les acides de la manière suivante :



A l'extérieur, il ressemble parfaitement au sous-sulfure de fer  $\text{Fe}^8\text{S}$ ; on le rencontre dans divers produits de forges, que l'on obtient principalement pendant l'extraction de l'argent. Lorsqu'on fait passer de l'acide sulhydrique gazeux sur ces deux sous-sulfures chauffés au rouge, ils en absorbent le soufre, et passent au même degré de sulfuration que la pyrite magnétique naturelle.

### PROTOSULFURE DE FER. $\text{FeS}$ .

Fe .....	350,00 .....	63,63
S.....	200,00 .....	36,37
	<hr/>	<hr/>
	550,00	100,00

Ce sulfure s'obtient artificiellement en chauffant en vase clos un mélange de soufre et de fer en lames minces; le métal se recouvre d'un corps à reflet métallique, cassant, qui est le protosulfure de fer. Il renferme presque toujours un excès de soufre qu'on lui enlève en le chauffant au feu de forge dans un creuset brasqué; le soufre en excès se transforme en sulfure de carbone.

Le protosulfure de fer est jaune de bronze très-sombre. Sa texture est cristalline. Il est très-fragile, magnétique et fusible. La chaleur la plus élevée, le gaz hydrogène et, jusqu'à un certain point, le charbon et le fer ne peuvent l'altérer. (M. VALÉRIUS.)

Chauffé des heures entières avec le charbon à la plus forte chaleur blanche, il n'éprouve point de changements essentiels ; il absorbe seulement une petite dose de carbone et devient plus cassant.

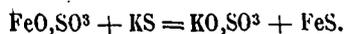
(M. KARSTEN.)

Le protosulfure de fer chauffé à 450° W., avec du fer, dans un creuset brasqué, produit deux culots superposés qui se séparent sous le choc du marteau ; l'un est semblable, par l'aspect, au sulfure pur, et l'autre est analogue à la fonte, demi-ductile, gris de fer et à cassure lamelleuse : ce dernier contient environ 0,025 de soufre. (M. BERTHIER.)

Les carbonates terreux, ainsi que les silicates alcalins et terreux chauffés au contact du charbon avec le protosulfure de fer, décomposent ce dernier. Ainsi, lorsque le minerai ou le combustible dont on se sert dans les hauts fourneaux renferment du soufre, on peut empêcher ce corps de se porter sur la fonte, en employant beaucoup de castine.

Les silicates de manganèse paraissent agir sur le protosulfuré de fer comme les silicates alcalins : cette propriété explique le rôle du manganèse dans l'affinage des fontes manganésifères.

On prépare le protosulfure de fer hydraté, en précipitant un sel de protoxyde de fer par un sulfure alcalin :



Ce corps est noir, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins ; cette dissolution est d'un beau vert.

Le protosulfure de fer que l'on dissout dans les acides, ne laisse point de soufre pour résidu, et l'acide sulfhydrique qui se dégage, est complètement absorbé par la potasse caustique. Si, pendant la préparation du protosulfure de fer, la chaleur est suffisante pour fondre le sulfure à mesure qu'il se forme, l'excès de fer, s'il y en a, est dissous, et on obtient une combinaison de fer et de soufre, à un degré inférieur de sulfuration, mélangée avec le protosulfure de fer, et qui, lorsqu'on la dissout dans les acides, donne beaucoup d'hydrogène. Si, au contraire, il y a excès de soufre, on obtient une combinaison qui donne un résidu de soufre quand on la dissout dans les acides.

Le protosulfure de fer peut être obtenu par voie humide, en précipitant une dissolution d'un sel de protoxyde de fer par un sulfhydrate. On obtient ainsi un précipité noir qui, lavé sur le filtre, commence à se dissoudre, dès que la plus grande portion du sulfhydrate mis en excès est filtrée ; la liqueur prend alors une coloration verte, quoiqu'elle soit très-peu concentrée. Le précipité noir encore humide de protosulfure de fer, abandonné à l'air, prend une couleur gris blanc, parce que le fer

s'oxyde et que la couleur du soufre devient visible. Le protosulfure de fer est une sulfobase. Il se dissout, par la fusion, dans deux fois son poids de carbonate de soude. (M. BERTHIER.)

Exposé à l'air, il absorbe l'oxygène et se transforme en sulfate de fer.

Le protosulfure de fer est assez rare dans la nature : il se rencontre quelquefois dans les mines de houille, où sa présence occasionne des accidents ; il produit, en effet, en s'oxydant à l'air, assez de chaleur pour enflammer le charbon de terre ; on cite plusieurs exemples d'incendies de mines ou de masses de houille qu'on doit attribuer à la présence du protosulfure de fer.

On a analysé une pyrite du Brésil qui était presque entièrement formée de protosulfure de fer  $\text{FeS}$  et ne contenait que 0,03 de persulfure. Cette pyrite était facilement attaquable, même à froid, par les acides chlorhydrique et sulfurique faibles qui en dégagent de l'hydrogène sulfuré. (M. BERTHIER.)

On trouve souvent le protosulfure de fer associé au sulfure de cuivre, et formant ainsi le *cuivre panaché* des minéralogistes.

Le soufre et le fer peuvent agir l'un sur l'autre à la température ordinaire, sous l'influence de l'humidité, et donner naissance à du sulfure de fer qui est éminemment inflammable. On obtient ce sulfure en mêlant dans un ballon 60 parties de limaille de fer, 40 parties de soufre et la quantité d'eau nécessaire pour en faire une pâte consistante ; le fer et le soufre s'unissent, et cette combinaison produit assez de chaleur pour volatiliser une partie de l'eau. Si le sulfure ainsi formé est exposé ensuite à l'air, il s'enflamme en dégagant de l'acide sulfureux et de la vapeur d'eau ; lorsqu'on le recouvre de sable, il donne lieu à des phénomènes d'apparence volcanique et projette le sable : ce qui a fait donner à cette préparation le nom de *volcan de Lémery*, du nom de l'auteur de sa découverte.

Le fer, contenant une légère dose de sulfure, passe plus vite au blanc soudant que s'il était chauffé dans son état de pureté, il devient très-tendre à ce degré de température, ne supporte plus les coups de marteau et se refroidit avec une extrême facilité.

Cet état de mollesse, joint au passage rapide de la chaleur blanche à la chaleur rouge, empêche la liaison des parties et rend le fer rouverain.

#### SESQUISULFURE DE FER. $\text{Fe}_2\text{S}_3$ .

On prépare ce sulfure en faisant passer, à la température de  $100^\circ$ , un courant d'acide sulfhydrique sur le sesquioxyde de fer.

Le sesquisulfure de fer est d'une couleur grisâtre, tirant sur le jaune ; il n'est pas attirable à l'aimant ; il se décompose par l'action de la chaleur en dégagant du soufre et se transforme ainsi en pyrite magnétique.

Un courant d'acide sulfhydrique que l'on fait agir, à la température ordinaire, sur de l'hydrate de sesquioxyde de fer artificiel, bien sec, pro-

duit du sesquisulfure de fer. Si l'hydrate dont on se sert est humide, la décomposition marche avec beaucoup de rapidité, et sans élévation sensible de température. Il faut alors sécher le sulfure dans le vide; car, à l'air, il se convertit très-rapidement en un mélange de sesquioxyde de fer et de soufre. Mais lorsqu'il est bien sec, il se conserve à l'air sans altération. A la température du rouge naissant, il se décompose en abandonnant la moitié de son soufre pour se convertir en pyrite magnétique.

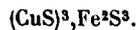
Le sesquisulfure de fer se dissout dans les acides sulfurique et chlorhydrique étendus, en dégagant de l'acide sulfhydrique et laissant pour résidu du persulfure de fer qui conserve la forme des morceaux soumis à l'expérience.

Le sesquisulfure de fer est également une sulfobase.

Dans la pyrite cuivreuse, le fer est combiné avec trois fois autant de soufre que le cuivre, c'est-à-dire qu'elle contient un équivalent de chacun des deux sulfures; elle peut être représentée par la formule :



Quelquefois, le sesquisulfure de fer se trouve combiné avec une plus grande quantité de protosulfure de cuivre, par exemple dans la mine de Condorra, près de Camborne, en Cornouailles; il possède alors l'aspect du buntkupfererz et sa composition est



On le prépare par voie humide, en versant un sel de sesquioxyde de fer dans un sulfure alcalin.

Ce sulfure se trouve, dans la nature, uni au protosulfure de cuivre; il forme la *pyrite cuivreuse*, qui est le minerai de cuivre le plus abondant.

BISULFURE DE FER.  $\text{FeS}^2$

Fe.....	350,00	.....	46,66
S <sup>2</sup> .....	400,00	.....	53,34
	750,00		100,00

Ce composé est le plus important de tous les sulfures de fer. Il est souvent nommé *pyrite martiale*.

Le bisulfure de fer est obtenu artificiellement en chauffant avec précaution le protosulfure de fer avec la moitié de son poids de soufre.

On a préparé le bisulfure de fer cristallisé en petits octaèdres d'un jaune de laiton, en mêlant de l'oxyde de fer, du soufre et du sel ammoniac, et en chauffant le mélange au bain de sable à une température assez élevée pour volatiliser le sel ammoniac. (M, WOEHLEK.)

Le bisulfure de fer est aussi produit en faisant passer de l'acide sulfhydrique sur du peroxyde de fer porté à une température supérieure à 400°. Si l'on opère sur de l'oxyde de fer cristallisé, le sulfure conserve la forme cristalline de l'oxyde, Cette transformation s'effectue souvent

dans la nature : on lui donne le nom d'*épigénie*. Le phénomène inverse peut également se présenter ; on trouve le sulfure de fer transformé en oxyde et ayant conservé la forme de la pyrite.

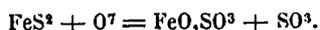
Si la préparation du bisulfure de fer est interrompue avant que tout le sulfure soit transformé en persulfure, de manière qu'il reste encore une petite quantité d'un degré inférieur de sulfuration, le sulfure de fer exposé à l'air, surtout humide, se couvre, en moins de quarante-huit heures, d'une végétation blanche de cristaux salins, qui sont du sulfate de protoxyde de fer.

Cette action rapide, qui ne s'exerce que si la quantité de persulfure est considérable, mais qui n'a pas lieu quand cette quantité est très-faible, paraît être le résultat de la forte relation électro-négative qui existe entre le persulfure de fer et le degré inférieur de sulfuration.

La pyrite cristallisée a pu être reproduite au moyen des décompositions lentes opérées par les courants électriques. (M. BECQUEREL.)

Le bisulfure de fer se trouve ordinairement cristallisé en cubes ou en dodécaèdres.

La pyrite est d'un jaune de laiton ; sa densité est 4,981 ; elle est assez dure pour faire feu au briquet. Lorsqu'on la calcine à l'abri de l'air, elle perd une partie de son soufre et se transforme en pyrite magnétique. Grillée au contact de l'air, elle dégage de l'acide sulfureux, et se change en peroxyde de fer. Quelques variétés de pyrite se conservent à l'air sans altération ; mais d'autres s'effleurissent rapidement, en absorbant de l'oxygène, et se transforment en sulfate de fer et en acide sulfurique :



La pyrite qui s'effleurit le plus facilement, est la *pyrite blanche*. Sa tendance à s'effleurir est attribuée généralement à la présence d'une petite quantité de protosulfure ou de sesquisulfure de fer. La forme de la pyrite blanche est le prisme droit rhomboïdal.

La pyrite n'est attaquée que par l'acide azotique, l'eau régale et l'acide sulfurique concentré et bouillant.

USAGES (1). — Les pyrites sont employées dans certaines localités pour la fabrication de l'acide sulfurique : lorsqu'on les grille à l'air, elles donnent de l'acide sulfureux que l'on fait arriver dans des chambres de plomb. Les pyrites peuvent servir aussi à la préparation du soufre ; quand on les soumet à la distillation, elles se changent en pyrite magnétique en dégageant du soufre ; le résidu fixe, exposé à l'air, se transforme en sulfate de fer (vitriol vert).

L'emploi de cette source de soufre est presque universellement adopté dans les grandes usines de produits chimiques de l'Europe.

(1) Les détails sur l'emploi des pyrites dans la fabrication de l'acide sulfurique, que nous donnons ici, ont été empruntés à l'article publié par M. Bulard dans les rapports des membres de la section française du jury international de l'exposition de Londres de 1862.

Dans le midi de la France, on emploie la pyrite qui est très-abondante dans l'arrondissement d'Alais. Les fabriques du nord emploient les pyrites belges. Une partie des usines de France, celles de Paris, par exemple, sont approvisionnées avec les pyrites de Chessy, sans qu'on y tire parti cependant du cuivre qu'elles contiennent. En Angleterre, on utilisait d'abord la pyrite d'Irlande, bien que sa richesse en soufre ne soit que de 30 p. 100; aujourd'hui, on fait généralement usage de celles de Huelva, en Portugal, qui en renferment de 45 à 50 p. 100.

Après plusieurs tâtonnements pour brûler le minerai en s'aidant de la chaleur dégagée par un combustible étranger, on s'est arrêté, dans presque toutes les usines, à n'emprunter qu'à la pyrite même la chaleur nécessaire pour entretenir sa combustion. Elle s'effectue dans des fours où la pyrite, accumulée en lits d'épaisseur variable, s'introduit par la partie supérieure, tandis que le minerai, devenu pulvérulent, ou réduit dans ses dimensions par le grillage, est éliminé au travers des barreaux de la grille. Dans beaucoup d'usines de France, ces lits n'ont pas plus de 0<sup>m</sup>,30 d'épaisseur : ils nous ont paru sensiblement plus épais en Angleterre, et le mode de combustion s'y rapproche davantage de celui qu'on suit à Chessy et dans les usines où on brûle ce minerai, celle de Javelle, par exemple. Dans cette dernière, la pyrite est accumulée en lits d'une épaisseur de près d'un mètre : la combustion marche avec une grande lenteur, les portes étant bien lutées, de manière qu'un fragment de pyrite mette quarante-huit heures à descendre de la partie supérieure du four jusqu'à la grille. On conçoit que, dans ces conditions, la combustion doit être à très-peu de chose près complète.

La combustion de la pyrite menue a toujours été une grande difficulté. En Angleterre, on la brûle, soit en la mettant en lits minces sur la partie supérieure, de manière à ralentir la combustion quand elle est trop vive, soit en la pétrissant avec de l'argile et de la paille, et en la façonnant en boules, qu'on fait brûler, tantôt sur le lit de pyrites en fragments, tantôt dans un fourneau à part. Cette variété de méthodes est un indice de la difficulté que l'on éprouve. La plupart des fabricants assurent que la meilleure méthode est encore imparfaite; et, en avouant que la poudre laisse 10 p. 100 de soufre non brûlé, ils expriment le regret de ne pouvoir user exclusivement de pyrites en fragments.

Quelques usines du midi de la France emploient avec succès un genre de four à pyrites introduit dans l'industrie par MM. Usiglio et Donny, et dans lequel la pyrite, brûlant en fragments, chauffe un moufle très-surbaissé où s'opère la combustion du menu.

En Belgique, où l'exploitation de la pyrite laisse sur le carreau des mines une grande quantité de ce minerai en poudre, on a longtemps fait usage d'un fourneau à sole de briques, chauffé en dessous par quatre foyers, dans lequel on ne brûlait que la pyrite pulvérulente, et où le minerai, étant acheminé d'une manière méthodique sur un plan un peu incliné, du point le moins chauffé vers celui qui l'était le plus fortement,

semblait être employé dans les conditions convenables. Mais les expériences qui ont eu lieu, à la suite d'une enquête administrative, ont établi que la nécessité de remuer souvent et de faire avancer cette poudre de pyrite, laissait s'introduire dans les chambres une masse d'air inutile qui entraînait des déperditions considérables de vapeurs acides.

M. Spence, fabricant d'alun à Manchester, a pensé cependant que, au moyen de quelques perfectionnements, ce four à brûler la pyrite en poudre pouvait être employé avec succès. L'appareil pour lequel il a pris une patente en 1859, et dont l'usage a été adopté par beaucoup d'autres fabricants d'acide sulfurique de la même localité, présente environ 15<sup>m</sup>,25 de longueur, 2<sup>m</sup>,13 de largeur et 0<sup>m</sup>,33 de flèche. La sole inclinée, formée de grandes briques plates, est chauffée en dessous, par un foyer latéral unique placé à 3 ou 4 pieds en avant de la partie la plus basse. La pyrite en poudre, introduite par une ouverture de la voûte, est étalée au moyen de ringards qui pénètrent par des portes latérales, ouvertes seulement en ce moment, et lorsqu'il faut faire passer, par un acheminement méthodique, la pyrite en poudre de la partie supérieure du four vers la partie la plus basse. Elle est éliminée ensuite, après s'être un peu refroidie, au moyen d'ouvertures placées sur la face antérieure du fourneau, par lesquelles arrive, en outre, l'air frais nécessaire à la combustion du soufre, et dont on gradue l'accès avec soin. Le grillage dure en réalité vingt-quatre heures, puisque le fourneau a douze portes, et qu'on met deux heures pour faire passer la matière de la portion de sole qui correspond à l'une d'elles, à la portion qui correspond à l'autre. M. Spence assure que, dans ce grillage méthodique, il ne laisse que 2 ou 3 p. 100 de soufre, c'est-à-dire à peu près ce qu'il en reste dans le grillage de la pyrite en fragments. A cet avantage de brûler la pyrite en poudre qui est d'un prix moindre, et de la brûler aussi complètement, vient s'en joindre un autre qui n'est peut-être pas à dédaigner. En examinant le minerai qui brûle dans les diverses parties de ce long four, on s'aperçoit qu'une portion donne des vapeurs blanches qui sont très-probablement de l'acide sulfurique. La production de cet acide pourrait s'expliquer, soit en admettant une influence catalytique, exercée par l'oxyde de fer, agissant comme le platine dans l'expérience de Kuhlmann, soit en supposant que, dans la partie du four la plus extrême, et dès lors la moins chaude, il se forme du sulfate de fer qui est décomposé ensuite, quand la matière arrive dans une région où la température est plus haute. Quoi qu'il en soit de ces explications, il paraît certain, d'après les nombres fournis par M. Spence et les affirmations de M. Rumney, qui emploie le même appareil, que la quantité d'azotate nécessaire est notablement diminuée.

En France, nous regarderions cette production d'acide sulfurique comme un inconvénient; nous craindrions qu'en se condensant, il n'altérât les conduits en maçonnerie qui mènent les vapeurs acides dans les chambres de plomb. Cet inconvénient ne saurait exister en

Angleterre où l'on emploie souvent à cet usage des tuyaux d'une poterie siliceuse, sèche et peu fragile, sur lesquels l'acide n'a aucune prise.

L'acide sulfurique obtenu au moyen des pyrites présente, en effet, dans son emploi pour certains usages, un inconvénient sérieux; il contient toujours de l'arsenic, circonstance qui, non-seulement ne permet pas d'en faire usage pour la préparation des produits qui peuvent être employés dans l'économie domestique, tels que les acides acétique, tartrique et citrique, mais le rend encore impropre à quelques opérations industrielles, par exemple au décapage du fer pour la fabrication du fer-blanc; car l'arsenic, qui se déposerait par plaques, nuirait à la régularité de l'étamage. Il faut donc, ou purifier l'acide sulfurique préparé avec la pyrite, ou employer le soufre lui-même pour sa production.

La purification de l'acide sulfurique peut être facilement réalisée sur l'acide des chambres, soit au moyen du sulfure de baryum, comme à Chessy, soit par un courant d'acide sulfhydrique, comme le pratique M. Seybel à Vienne. L'arsenic est précipité entièrement par ces deux agents, et l'acide, dépouillé en outre, par cette action réductrice, des composés nitreux qu'il contient, peut être employé aux usages les plus délicats de la teinture. ●

PYRITE MAGNÉTIQUE.  $\text{Fe}^7\text{S}^8$ .

$\text{Fe}^7$ .....	2450,00	.....	60,49
$\text{S}^8$ .....	1600,00	.....	39,51
	<hr/>		<hr/>
	4050,00		100,00

La nature présente une variété de sulfure de fer qui est attirable à l'aimant; on la nomme *pyrite magnétique*. On peut la considérer comme une combinaison du protosulfure de fer avec le bisulfure ou avec le sesquisulfure :



La pyrite magnétique a été considérée pendant longtemps comme ayant la même composition que le protosulfure de fer. Quand on distille dans une cornue du sulfure de fer ordinaire jusqu'au rougerise, et jusqu'à ce que tout le soufre soit chassé, ou qu'on fait fondre du fer avec un excès de soufre à une température suffisante pour chasser cet excès, on obtient toujours la même combinaison de fer et de soufre; ces nombres, comparés à ceux qui indiquent la composition des autres sulfures, ne se trouvent pas avec eux dans les rapports simples ordinaires. Mais si l'on calcule la composition de ce sulfure, en supposant qu'il pourrait résulter de la combinaison de deux autres sulfures, on arrive à une combinaison dans laquelle le persulfure de fer est uni à une quantité de protosulfure de fer contenant trois fois plus de soufre que lui.

La pyrite magnétique est le plus stable de tous les sulfures de fer; elle peut être obtenue artificiellement par l'une des méthodes suivantes :

1° En chauffant fortement l'oxyde des battitures ou tout autre oxyde de fer avec un excès de soufre ;

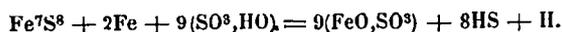
2° En portant du fer au rouge blanc, et en le mettant alors en contact avec du soufre : si l'on applique un canon de soufre sur une barre de fer chauffée au rouge blanc, le sulfure de fer qui se forme entre en fusion et s'écoule, et la barre finit par être percée. On emploie quelquefois ce procédé pour percer le fer ;

3° En chauffant du fer jusqu'au rouge blanc, et introduisant le métal dans un creuset qui contient du soufre en fusion, il se forme du sulfure de fer qui tombe au fond du creuset ;

4° Une dernière méthode de préparation de la pyrite magnétique consiste à chauffer au rouge vif, dans un creuset de Hesse, de la tournure de fer, puis à y ajouter du soufre en quantité suffisante. Le fer s'enflamme, et toute la masse entre en fusion. Mais le sulfure ainsi préparé est souvent mêlé de fer libre, et dégage par suite de l'hydrogène lorsqu'on l'attaque par les acides.

Une très-petite quantité de soufre, mise en contact, à une haute température, avec le fer le plus ductile, détruit, à la chaleur rouge, la ductilité du métal et le rend cassant à chaud. Si l'on plonge dans l'eau une barre de fer chauffée au rouge qui contient un peu de soufre, il se dégage des vapeurs ayant l'odeur de l'acide sulfhydrique.

Le sulfure de fer artificiel sert souvent dans les laboratoires pour préparer l'acide sulfhydrique ; on le traite alors par l'acide sulfurique étendu. Si le sulfure contient du fer libre, il se dégage un mélange d'hydrogène et d'acide sulfhydrique :



On a signalé l'existence d'une variété de pyrite magnétique qui a pour formule  $\text{Fe}^3\text{S}^4$ , et qui peut être considérée aussi comme une combinaison de protosulfure et de bisulfure ou de sesquisulfure de fer :



#### PERSULFURE DE FER. $\text{FeS}^3$ .

On obtient un sulfure de fer correspondant à l'acide ferrique en faisant passer de l'acide sulfhydrique dans une dissolution de ferrate de potasse contenant un excès d'alcali ; le persulfure de fer  $\text{FeS}^3$  forme alors avec le sulfure de potassium une combinaison soluble, dont la couleur est d'un vert foncé. Lorsqu'on essaie d'isoler le persulfure de fer, il se décompose en sesquisulfure de fer et en soufre, comme l'acide ferrique se décompose en sesquioxyde de fer et en oxygène.

La dissolution de sulfoferrate de potasse ainsi obtenue n'est décomposée ni par la dilution, ni par l'ébullition. Si la liqueur est concentrée, elle se décompose par l'ébullition : il se précipite du sulfure de fer noir, pendant que le sulfure de potassium passe à un degré de sulfuration plus

élevé. La solution étendue prend, à une température voisine de son point d'ébullition, une couleur brune, mais elle repasse au vert par le refroidissement. On peut la conserver longtemps sans qu'elle se décompose, même dans un vase ouvert.

Le sesquioxyde de fer, chauffé dans une cornue de verre avec du soufre à une température suffisante pour que le soufre en excès soit distillé, produit un dégagement d'acide sulfureux, et il reste une poudre foncée d'un brun châtain : cette poudre est fortement attirée par l'aimant, prend feu à une chaleur modérée, brûle comme de l'amadou, et se dissout avec lenteur dans les acides, en donnant naissance à un sel de protoxyde de fer sans qu'il y ait dégagement d'acide sulfhydrique.

Cette combinaison, dont la composition n'est pas encore bien connue, se forme également quand on fait chauffer de la pyrite jaune, en poudre grossière, dans des vases mal fermés, de manière à chasser le soufre.

#### SÉLÉNIURE DE FER.

Quand on fait agir des vapeurs de sélénium sur du fil de fer chauffé au rouge, on obtient, par la fusion du produit avec un excès de sélénium et de borax, un séléniure de fer dont la densité est 6,38, et qui a pour formule  $\text{Fe}^2\text{Se}^3$ . Ce corps a l'aspect métallique, est très-friable et se décompose à l'air.

#### PHOSPHURES DE FER.

Le fer existe, suivant Bergemann, à l'état de phosphure dans le fer météorique de Zacatecas : on rencontre encore le phosphure de fer dans un grand nombre de fontes, et en quantité relativement plus grande dans le fer obtenu au moyen de souffleries à air chaud ; le phosphure de fer existe même dans l'acier et dans le fer en barres. Le fer russe si renommé de l'usine de Vigné-Jagilsk, appartenant à M. Demidoff, doit, suivant Schaffhäutl, sa qualité à ce qu'il contient une certaine quantité de phosphure de fer. Bergemann avait déjà observé la présence du phosphure de fer dans la fonte : il le considérait comme un métal particulier auquel il avait donné le nom de *siderum* ou d'*hydrosiderum* ; mais Scheele et Klaproth reconnurent bientôt que ce *siderum* contenait du phosphore et du fer.

On connaît différentes combinaisons du phosphore avec le fer.

Le phosphure de fer  $\text{Fe}^4\text{Ph}$  paraît être celui que l'on rencontre dans la fonte. On l'obtient soit en chauffant le fer dans la vapeur de phosphore, soit en projetant de petits fragments de phosphore sur de la limaille de fer incandescente, soit en effectuant la calcination du fer avec de l'acide phosphorique et du charbon, ou celle du phosphate de protoxyde de fer avec du charbon, ou encore en chauffant, dans un creuset placé dans un fourneau à vent, un mélange de 8 parties de limaille de fer, 10 parties de cendres d'os, 5 parties de sable et 2 parties de charbon en poudre, jusqu'à ce que le silicate de chaux produit soit fondu.

Le phosphure de fer ainsi obtenu est gris, mais d'une nuance plus claire que celle de l'acier : il est excessivement dur, cassant et susceptible d'un beau poli ; sa cassure est grenue ; il n'est pas magnétique et fond plus facilement que la fonte ; en se refroidissant, il peut donner des cristaux prismatiques.

Ce phosphure de fer, chauffé au contact de l'air, brûle lentement à la surface en se transformant en phosphate de protoxyde de fer. Il se dissout difficilement dans les acides : l'acide azotique concentré et l'eau régale bouillants le dissolvent seuls, mais avec lenteur.

En chauffant au feu de forge un mélange de *vivianite* en poudre et d'oxyde de fer, on obtient un composé blanc très-dur, fortement magnétique, contenant du fer et 14,25 p. 100 de phosphore. Ce corps est soluble dans l'eau régale ; il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique.

Le phosphure de fer  $\text{Fe}^2\text{Ph}$  s'obtient en chauffant jusqu'au rouge sombre du fer très-divisé, provenant de la réduction du sesquioxyde de fer par l'hydrogène, dans de la vapeur de phosphore qui a été entraînée en faisant passer du gaz hydrogène bien sec sur du phosphore porté à l'ébullition. Ce corps, dont la production est accompagnée d'un phénomène d'incandescence, est gris ; il n'est pas magnétique ; l'iode ne l'attaque pas, même au bout d'un temps très-long ; mais il se dissout lentement à chaud dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique ; lorsqu'on le chauffe, il brûle avec une flamme semblable à celle du phosphore. Chauffé sous une couche de borax à la température de la fusion de la fonte, il laisse dégager du phosphore et abandonne, comme résidu, un phosphure  $\text{Fe}^6\text{Ph}$  qui a l'aspect d'une masse bien fondue, d'une couleur de fer foncée, très-cassante et présentant une cassure grenue : cette masse n'est pas magnétique. (M. HVOSLEF.)

Le phosphure de fer  $\text{Fe}^8\text{Ph}^3$  se produit en calcinant dans un courant de gaz hydrogène bien sec le phosphate de fer  $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{PhO}^5$  : il se dégage de l'eau et il se forme du pyrophosphate de protoxyde de fer  $2\text{FeO}, \text{PhO}^5$ . Ce dernier sel, placé dans un tube de porcelaine et chauffé jusqu'au rouge blanc dans un courant d'hydrogène, est réduit : il se dégage de l'eau, de l'hydrogène phosphoré, de l'acide phosphoreux et du phosphore, et il reste comme résidu une masse d'un blanc grisâtre, non magnétique, qui possède l'éclat métallique, et dont la composition se rapproche de la formule  $\text{Fe}^8\text{Ph}^3$ .

Ce corps ne se modifie pas au contact de l'air ; il se dissout à chaud dans l'acide azotique, mais encore mieux dans l'eau régale, et la totalité du phosphore passe à l'état d'acide phosphorique. Ce phosphure de fer n'est dissous, au contraire, qu'avec une très-grande lenteur par l'acide chlorhydrique : dans ce dernier cas, une partie du phosphore seulement est transformée en acide phosphorique, tandis que l'autre portion se dégage à l'état d'hydrogène phosphoré. (M. STRUVE.)

Le phosphure de fer  $\text{Fe}^5\text{Ph}^2$  a été séparé sous la forme d'une poudre

noire, insoluble, d'un cuivre qui contenait 95,7 de cuivre, 2,4 de fer et 2,4 de phosphore, en enlevant le métal au moyen de l'acide azotique étendu. (M. PERCY.)

Le phosphure de fer  $\text{Fe}^3\text{Ph}^2$  peut être obtenu en chauffant de la pyrite de fer dans un courant de gaz hydrogène phosphoré à une température à laquelle la pyrite n'est pas encore décomposée. Ce phosphure présente l'aspect d'une poudre noire qui n'est soluble que dans l'acide azotique et dans l'eau régale, mais n'est pas soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. (M. H. ROSE.)

## ARSÉNIURES DE FER.

L'arsenic et le fer se combinent en plusieurs proportions, et forment des composés plus cassants, plus durs et plus fusibles que le fer.

Tous ces effets paraissent s'expliquer par la présence ou l'absence d'autres corps dans le fer, dont l'arsenic modifie les affinités. Ainsi, l'arsenic paraît éliminer le silicium dans l'affinage d'une fonte arsénieuse. (M. SCHAFFHAEUTL.)

Le fer cru paraît contenir de l'arsenic plus souvent qu'on ne pense, même quand il a été extrait de minerais dans lesquels on ne peut découvrir directement la présence de l'arsenic.

On rencontre dans la nature un protoarséniure  $\text{FeAs}$ , mélangé à la pyrite.

Mais l'arséniure le plus abondant a pour composition  $\text{Fe}^2\text{As}^3$ ; il correspond au sesquioxyde de fer.

Le minéral, connu sous le nom de *fer arsenical*, est presque toujours formé de sesquiarséniure.

• Il existe aussi un biarséniure de fer  $\text{FeAs}^2$ .

Le *mispikel* est blanc, doué d'un éclat métallique. Si on le chauffe jusqu'au rouge dans des appareils distillatoires, on obtient un peu de sulfure d'arsenic, puis de l'arsenic métallique, et il reste enfin du proto-sulfure de fer exempt d'arsenic.

Le mispikel est un sulfoarséniure de fer; il a pour formule :



Il cristallise en prismes droits : sa densité est exprimée par 6,52; il se trouve dans les terrains primitifs.

## BORURE DE FER.

Ce corps s'obtient en réduisant le borate de fer par l'hydrogène. Il est blanc, très-dur et présente l'aspect de l'argent.

Le borure de fer ainsi obtenu se dissout dans les acides avec dégagement de gaz hydrogène, et production d'acide borique et de protoxyde de fer. En le faisant bouillir dans l'eau, celle-ci se charge d'acide borique et il reste du fer métallique pur. (M. ARFVEDSON.)

On obtient un borure de fer cristallisé, correspondant au siliciure qui sera décrit plus loin, en faisant passer du chlorure de bore sur du fer chauffé au rouge. (FREMY.)

#### SILICIURES DE FER

Le silicium se combine facilement avec le fer, et ne paraît pas nuire à sa ductilité. On obtient un siliciure de fer en chauffant du fer avec du charbon et de la silice. Ce composé nes'altère pas à l'air, quand la proportion du silicium ne dépasse pas 5 à 6 p. 100.

La combinaison est cassante ou ductile, suivant la quantité de carbone qu'elle contient.

Le fer chauffé avec un mélange de charbon et de silice peut contenir jusqu'à 9 ou 10 p. 100 de silicium. (BERZELIUS.)

Le siliciure de fer existe dans presque toutes les fontes, dans les aciers et les fers du commerce.

Le siliciure de fer a été obtenu avec facilité par l'action directe du silicium sur le fer. (MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et CARON.)

Nous signalerons ici une méthode nouvelle qui a permis d'étudier d'une manière complète les combinaisons variées que le silicium et le bore peuvent contracter avec le fer, et d'obtenir du siliciure et du borure de fer cristallisés. (FREMY.)

Cette méthode consiste à décomposer, par le fer chauffé au rouge, les chlorures de bore et de silicium. Il se forme dans cette réaction du protochlorure et du siliciure de fer. La quantité de silicium que le fer peut prendre, augmente avec la durée de l'opération et modifie graduellement les propriétés du métal.

Sous l'influence du chlorure de silicium, le fer devient d'abord cassant et cristallin : en analysant le produit à ce moment de l'opération, on reconnaît qu'il est formé environ de :

Silicium.....	10
Fer.....	90

Par l'action d'une proportion plus forte de chlorure de silicium, le fer devient fusible, forme une véritable fonte siliceuse contenant environ

Silicium.....	20
Fer.....	80

Lorsqu'on fait passer un grand excès de chlorure de silicium sur une petite quantité de fer placée dans une nacelle de porcelaine, le métal se transforme entièrement en siliciure de fer bien cristallisé, qui est entraîné par les vapeurs et qui cristallise d'une manière régulière en se déposant sur les parois de la nacelle. La cristallisation du siliciure de fer, dans cette circonstance, est comparable sans doute à la cristallisation des oxydes amorphes sous l'influence des vapeurs, qui a été étudiée par M. H. Sainte-Claire Deville.

Le siliciure cristallisé présente la composition suivante :

Silicium.....	33
Fer.....	67

Cette composition du siliciure de fer correspond à la formule  $\text{Fe}^3\text{Si}^2$ .

Le siliciure de fer ainsi obtenu cristallise en octaèdres réguliers d'un jaune gris, à reflets métalliques; il est d'une grande dureté, insoluble dans les acides, même dans l'eau régale; il est attaqué rapidement par l'hydrate de potasse en fusion et dégage de l'hydrogène.

Le silicium a principalement pour effet de raccourcir le nerf du fer et de foncer un peu sa couleur à froid; à chaud, il le rend tendre et soudable à basse température.

#### AMMONIURE DE FER.

Lorsqu'on fait passer un courant galvanique dans une dissolution d'un sel de protoxyde de fer et de chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient facilement un dépôt métallique, semblable à l'acier poli, fortement attaché au fond du vase tant que le dépôt est mince, mais qui s'écaille quand il devient plus épais. Ce dépôt, lavé et desséché, conserve longtemps l'odeur de l'ammoniaque; quand on le chauffe, l'odeur devient plus vive et disparaît ensuite. Si l'on fait bouillir dans l'eau ce corps réduit en poudre fine, il se dégage beaucoup d'hydrogène. On peut regarder ce produit comme un *ammoniure de fer*. (M. MEIDINGER.)

#### ALLIAGES DE FER.

*Fer et manganèse.* — Le fer s'unit facilement au manganèse. Cet alliage est blanc, plus dur que le fer. 22 p. 400 de manganèse enlèvent au fer ses propriétés magnétiques. (M. MUSHET.) Un fer manganésifère convient surtout à la fabrication de l'acier.

*Fer et cérium.* — Quand on chauffe au blanc un mélange d'oxyde de cérium, d'oxyde de fer et de charbon, on obtient une masse verte, poreuse, magnétique, et qui a l'aspect métallique quand on la lime.

(M. GAHN.)

*Fer et glucinium.* — M. H. Davy a obtenu cet alliage : 1° en chauffant au blanc du fer, du potassium et de la glucine; 2° par l'action voltaïque de 1000 éléments dont le pôle négatif était un fil de fer communiquant à de la glucine légèrement humectée.

*Fer et aluminium.* — M. Davy obtint cet alliage, comme le précédent, par la seconde méthode. Plongé dans l'eau, ce composé s'y recouvre d'une poudre blanche; il se dissout dans l'acide chlorhydrique.

Il existe une combinaison cristallisée de fer et d'aluminium, décrite par M. H. Sainte-Claire Deville; on l'obtient en fondant 10 grammes d'aluminium avec 5 grammes de chlorure de fer et 20 grammes de

fondant chloralcalin. Le régule cristallin abandonne, après un traitement à l'acide chlorhydrique étendu, des prismes hexagonaux très-déliés, de la couleur du fer. On n'a pas pu les obtenir d'une composition constante. L'acide chlorhydrique et la soude caustique les attaquent facilement. L'analyse a donné des nombres se rapprochant de la formule  $\text{FeAl}^2$ .

Le fer et l'aluminium se combinent en toutes proportions. Ces alliages sont durs, cassants, cristallisés en longues aiguilles, lorsque la proportion de fer s'élève à 7 ou 8 p. 100. L'alliage à 10 p. 100 ressemble beaucoup à du sulfure d'antimoine. Il se liquate encore avec une certaine facilité en donnant une carcasse peu fusible et de l'aluminium moins ferrugineux.

*Fer et magnésium.* — Quand on a chauffé à une température élevée un mélange de magnésie et de fer, on obtient un alliage de fer et de magnésium attaquant par la lime.

*Fer et baryum.* — MM. Gay-Lussac et Thenard, en chauffant jusqu'au blanc un mélange de fer avec l'une des trois bases, baryte, strontiane et chaux, avec ou sans charbon, n'obtinrent aucun alliage de fer et de l'un des métaux de ces bases alcalino-terreuses.

M. Lampadius, en chauffant au blanc 1 partie de baryte avec 1 partie de tôle et  $\frac{1}{4}$  de poussière de charbon, obtint un corps métallique qui, à l'air, se changea bientôt en baryte et en oxyde de fer.

M. Clarke a formé un alliage présentant la couleur du plomb, en portant à une haute température 2 parties de baryum et 1 partie de fer.

*Fer et potassium.* — D'après MM. Gay-Lussac et Thenard, cet alliage se prépare en plaçant des morceaux de fer à l'extrémité du canon de fusil qui sort du fourneau, dans la préparation du potassium par la méthode que l'on doit à ces chimistes. Cet alliage est plus blanc et plus fusible que le fer, ductile et facile à rayer à l'ongle; il s'oxyde à l'air et au contact de l'eau ou des acides hydratés.

#### AZOTATE DE PROTOXYDE DE FER. $\text{FeO}, \text{AzO}^5$ .

FeO .....	450,00	.....	40,00
AzO <sup>5</sup> .....	675,00	.....	60,00
	<hr/>		<hr/>
	1125,00		100,00

Ce sel est peu stable, d'une couleur verdâtre; il cristallise difficilement. L'ébullition le transforme en un sel basique de sesquioxyde de fer insoluble; on ne peut concentrer sa dissolution que dans le vide, à une basse température:

L'azotate de protoxyde de fer se décompose à une température voisine de 100 degrés en protoxyde d'azote, qui se dégage, et en sous-azotate de sesquioxyde de fer qui se précipite en abondance.

Lorsque ce sel contient un excès d'acide, sa dissolution est facilement décomposée par la chaleur.

On le prépare en dissolvant le protosulfure de fer dans l'acide azotique étendu et froid, ou en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'azotate de sesquioxyde de fer.

La limaille de fer se dissout dans l'acide azotique étendu sans dégager de gaz; il se produit alors de l'azotate de sesquioxyde de fer, et un sel double formé d'équivalents égaux d'azotate de protoxyde de fer et d'azotate d'ammoniaque.

On obtient encore l'azotate de protoxyde de fer, en précipitant le sulfate de protoxyde de fer par l'azotate de plomb ou de baryte; il se forme du sulfate de plomb ou du sulfate de baryte insolubles, et de l'azotate de protoxyde de fer qui se dissout.

AZOTATE DE SESQUIOXYDE DE FER.  $Fe^2O^3, 3AzO^5$ .

$Fe^2O^3$ .....	1000,00	.....	33,05
$3AzO^5$ .....	2025,00	.....	66,95
	<u>3025,00</u>		<u>100,00</u>

L'azotate de sesquioxyde de fer est préparé en attaquant à chaud le fer par l'acide azotique, ou en dissolvant l'hydrate de sesquioxyde de fer dans ce même acide.

Il cristallise en prismes rectangulaires à quatre pans, incolores ou légèrement jaunâtres, facilement décomposables par la chaleur.

Lorsqu'on soumet à une température élevée l'azotate de sesquioxyde de fer, il se décompose et forme un sel basique qui est entièrement détruit par une chaleur plus forte; il reste du sesquioxyde de fer.

Lorsqu'on décompose incomplètement ce sel par une dissolution de potasse, ou qu'on le soumet à une ébullition prolongée avec de l'eau, on forme des sous-azotates insolubles ou peu solubles, dont la composition n'a pas été déterminée exactement. On obtient encore un sous-azotate de fer en traitant l'acide azotique par un excès de fer métallique; il se produit un précipité ocreux qui se dissout lentement dans un excès d'acide.

Une dissolution d'azotate de sesquioxyde de fer forme avec un excès de carbonate de potasse un précipité qui se redissout, et l'on obtient une liqueur rouge qui porte le nom de: *teinture alcaline martiale de Stahl*.

Il existe plusieurs azotates doubles de protoxyde et de sesquioxyde de fer.

L'acide azotique produit sur le fer des réactions très-différentes suivant la densité de l'acide employé. Ainsi il a été reconnu depuis longtemps que l'acide ayant 1,034 de densité ne produit que de l'azotate de protoxyde de fer, et qu'il ne se dégage pas de gaz, l'hydrogène formant de l'ammoniaque avec les éléments de l'acide azotique. L'acide de 1,073 de densité dissout le fer assez lentement en produisant un dégagement de gaz: on obtient alors un mélange d'azotate de protoxyde et de peroxyde, et le liquide contient une notable quantité

d'ammoniaque. L'acide ayant 1,415 de densité ne produit que de l'azotate de peroxyde de fer, sans formation d'ammoniaque : en employant de l'acide azotique dont la densité est supérieure à 1,415, on obtient toujours de l'azotate de peroxyde de fer, mais les quantités de fer dissoutes proportionnellement à l'acide employé, sont très-variables.

Le tableau suivant fait voir que la quantité de fer dissoute, ainsi que la chaleur maximum atteinte par le mélange, sont sensiblement en raison directe de la concentration de l'acide.

	CHALEUR MAXIMUM.	Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub> p. 100 AzO <sup>5</sup> .	SUR 100 DE LIQUIDE	
			Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	AzO <sup>5</sup>
D = 1,241	85,2	53,48	14,39	25,58
	87,4	55,80		
	90,4	56,35		
D = 1,263	87,2	53,18	14,96	27,03
	99,0	58,60		
	88,3	54,08		
D = 1,285	99,7	58,70	15,81	28,06
	99,0	52,73		
	89,2	57,80		
D = 1,308	100,0	60,00	17,62	29,81
	97,5	55,20		
	99,0	61,60		

Les liquides ainsi obtenus sont tous bruns. Ils se décolorent sans produire de précipité lorsqu'ils sont étendus d'eau et additionnés d'acide azotique. Soumis à une ébullition prolongée, ils abandonnent un précipité ocreux et dégagent de l'acide azotique. Enfin, à une température de  $-10^{\circ}$ , il se forme des cristaux dans ceux qui contiennent le moins grand excès de fer. Il devient dès-lors évident que l'excès de fer entrave la cristallisation et que, pour produire cette cristallisation, il faut obtenir directement de l'azotate de fer très-concentré et aussi neutre que possible. On y parvient en introduisant une quantité convenable de fer dans l'acide de 1,332 de densité ; il en résulte une dissolution de fer de 1,580 de densité qui dépose, en se refroidissant, de beaux prismes rectangulaires à quatre pans, colorés en brun par de l'eau mère interposée, mais qui, desséchés, deviennent presque incolores. L'attaque du fer a encore lieu avec de l'acide d'une concentration plus grande ; ainsi, en employant de l'acide de 1,384 de densité, la dissolution du fer s'opère très-rapidement ; mais lorsque la liqueur approche de la saturation, le fer devient brillant et passe à cet état remarquable qu'on a appelé passif.

L'azotate de sesquioxyde de fer obtenu par M. Scheurer-Kestner contenait 18 équivalents d'eau.

M. Wildenstein a fait l'analyse d'un azotate de sesquioxyde de fer dans

lequel il a trouvé 12 équivalents d'eau. M. Ordway, de son côté, a obtenu un azotate de fer qui ne contenait que 6 équivalents d'eau.

Quelle est la cause de ces différences ?

Le sel à 18 équivalents d'eau a été préparé par le refroidissement de la dissolution directe du fer dans l'acide azotique ; l'évaporation sous une cloche contenant de l'acide sulfurique produit des prismes incolores renfermant aussi 18 équivalents d'eau.

Si l'on évapore la dissolution à une douce chaleur pour la sursaturer, et qu'on l'expose au froid, elle abandonne une masse cristalline incolore contenant 2HO.

Le liquide séparé de ces premiers cristaux laisse déposer, au bout de quelque temps, un azotate à 12 équivalents d'eau.

L'azotate de sesquioxyde de fer cristallise donc généralement avec 18 équivalents d'eau, mais la dissolution évaporée au bain-marie abandonne des cristaux qui n'en contiennent que 12 ou 2 seulement.

#### SOUS-AZOTATES DE FER.

On connaît différents sous-azotates de fer :

1° Les carbonates alcalins forment avec l'azotate neutre de fer, un sous-azotate de fer soluble dans l'eau et dans l'alcool. Pour préparer cet azotate de fer, il faut d'abord précipiter, par un excès d'ammoniaque, une dissolution de 100 grammes d'azotate neutre cristallisé. Le peroxyde de fer obtenu est soigneusement lavé, puis redissous avec 200 grammes des mêmes cristaux. On obtient ainsi un sel qui a pour formule  $Fe^2O^3, 2AzO^5$ .

Ce sel est insoluble dans l'acide azotique, qui le décompose à la longue et reproduit de l'azotate neutre.

La dissolution de ce sel, évaporée avec ménagement entre 30 et 40 degrés, forme un liquide épais et sirupeux qui ne cristallise pas, puis une masse noire amorphe et brillante.

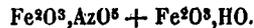
2° Le sous-azotate  $Fe^2O^3, AzO^5$ , a été obtenu en dissolvant dans une solution de 100 grammes d'azotate neutre le précipité d'oxyde de fer formé par 200 grammes de cristaux et de l'ammoniaque en excès.

La dissolution complète est opérée au bout de 20 à 24 heures, à condition toutefois que la concentration des liqueurs ne soit pas trop grande. Cette dissolution, filtrée et évaporée entre 30 et 40 degrés, donne une masse brillante et noire, soluble en grande partie dans l'eau et dans l'alcool.

L'acide azotique précipite ce sel de ses dissolutions. Il abandonne, par l'ébullition, un sel basique insoluble en dégageant de l'acide azotique. La dissolution de l'azotate tribasique, mise en digestion avec de nouvelles quantités de peroxyde de fer hydraté, n'en dissout plus ; les alcalis en précipitent de l'oxyde.

3° Le sel formé par l'ébullition de l'azotate neutre de sesquioxyde de fer, et qui a pour formule  $2Fe^2O^3, AzO^5, HO$ , peut se représenter par une

combinaison d'azotate de fer tribasique avec un équivalent d'hydrate de peroxyde de fer.



La composition du sous-sel qui se précipite ainsi, est constante pendant toute la durée de l'ébullition; l'acide azotique libre se dégage, et il ne se forme pas de sel acide dans la liqueur surnageante.

4° L'azotate  $3(\text{Fe}^2\text{O}^3), \text{AzO}^5, 2\text{HO}$ , qui prend naissance par l'ébullition de l'azotate de sesquioxyde de fer à deux équivalents d'acide, peut être représenté par de l'azotate tribasique combiné à 2 équivalents d'hydrate de peroxyde de fer

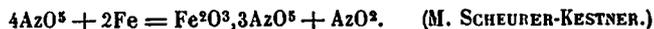


L'analyse de la liqueur, après une demi-heure et une heure d'ébullition, a fait voir que le rapport de l'oxyde de fer à l'acide azotique n'a pas varié.

5° Le sel  $4(\text{Fe}^2\text{O}^3), \text{AzO}^5, 3\text{HO}$ , formé par l'ébullition de l'azotate de sesquioxyde de fer à un seul équivalent d'acide, peut se représenter par la combinaison de l'azotate tribasique de fer avec 3 équivalents d'hydrate de peroxyde de fer



Lorsqu'on dissout le fer dans l'acide azotique à saturation, on obtient toujours de l'azotate de fer basique; la basicité dépend de la concentration de l'acide. On ne peut obtenir le sel neutre à 3 équivalents d'acide qu'en employant des quantités d'acide et de fer correspondantes à l'équation



6° Un sous-azotate préparé par une évaporation rapide a été desséché dans un tube de verre jusqu'au moment où il commençait à se décomposer. Le sous-azotate auquel on a fait subir cette opération, retenait encore de l'eau.

Il peut être représenté par la formule suivante :



Le même sel desséché fortement dans une capsule a donné le même résultat. (M. GROUVELLE.)

#### CHLORATE DE PROTOXYDE DE FER. $\text{FeO}, \text{ClO}^5$ .

On prépare le chlorate de protoxyde de fer en précipitant exactement le chlorate de baryte par le sulfate de protoxyde de fer. Si l'on soumet la liqueur à l'ébullition, elle se colore en rouge brun; elle contient alors un mélange de perchlorure de fer et de chlorate de sesquioxyde de fer.

#### CHLORATE DE SESQUIOXYDE DE FER. $\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{ClO}^5)^3$ .

Le chlorate de sesquioxyde de fer est obtenu en délayant de l'hydrate de protoxyde de fer dans de l'eau, et faisant passer du chlore à travers le mélange. Il se forme un liquide rouge jaunâtre qui n'a pas été examiné.

PERCHLORATE DE PROTOXYDE DE FER.  $\text{FeO}, \text{ClO}^7$ .

Le perchlorate de protoxyde de fer cristallise en aiguilles longues incolores, dont la surface jaunit peu à peu à l'air. La dissolution s'oxyde à l'air comme les autres sels de protoxyde de fer, et dépose un sous-sel de sesquioxyde de fer. On obtient le perchlorate de protoxyde de fer en dissolvant du fer dans de l'acide perchlorique étendu.

PERCHLORATE DE SESQUIOXYDE DE FER.  $\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{ClO}^7)^3$ .

Il n'est jusqu'à présent connu qu'à l'état de dissolution.

L'hydrate de sesquioxyde de fer humide se dissout facilement dans l'acide perchlorique.

BROMATE DE PROTOXYDE DE FER.  $\text{FeO}, \text{BrO}^5$ .

On prépare le bromate de protoxyde de fer en dissolvant, jusqu'à saturation, le carbonate de protoxyde de fer dans l'acide bromique. La solution, évaporée dans le vide, cristallise en octaèdres réguliers qui se décomposent avec une grande facilité, en laissant déposer un sous-sel de sesquioxyde de fer.

BROMATE DE SESQUIOXYDE DE FER.  $\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{BrO}^5)^3$ .

Le bromate de sesquioxyde de fer forme une espèce de sirop non cristallisable. Par une faible dessiccation, l'acide bromique se décompose, en laissant un sous-sel brun représenté par la formule :



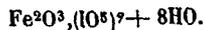
IODATE DE PROTOXYDE DE FER.  $\text{FeO}, \text{IO}^5$ .

On obtient l'iodate de protoxyde de fer en versant goutte à goutte une dissolution d'un sel de protoxyde de fer dans une dissolution d'iodate de potasse ou de soude. Il se forme un précipité rouge de chair, légèrement soluble dans l'eau, mais très-soluble dans une dissolution de sulfate de protoxyde de fer.

(MM. GEIGER et WALTER.)

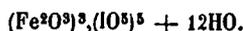
IODATE DE SESQUIOXYDE DE FER.  $\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{IO}^5)^3$ .

L'iodate de sesquioxyde de fer est obtenu sous la forme d'une poudre blanche, qui exige 500 parties d'eau pour se dissoudre. En faisant bouillir la dissolution, elle dépose un sous-sel et devient acide. En mêlant la solution d'un sel de sesquioxyde de fer avec une dissolution d'iodate de soude, on obtient un précipité jaune rouge, qui devient jaune par la dessiccation. Ce sel a pour formule :



Si l'on précipite à la température de l'ébullition un sel de protoxyde de fer par l'iodate de soude en excès, et qu'on fasse bouillir le précipité

dans la liqueur, le protoxyde de fer se suroxyde aux dépens de l'acide iodique : il se forme de l'acide iodhydrique, et il se dégage de l'iode. Il se produit ainsi un sous-sel de sesquioxyde de fer :



SULFATE DE PROTOXYDE DE FER.  $\text{FeO}, \text{SO}^3$ .

FeO.....	450,00	.....	47,37	
SO <sup>3</sup> .....	500,00	.....	52,63	
	950,00		100,00	

L'acide sulfurique ne se combine qu'en une seule proportion avec le protoxyde de fer ; ce sulfate est neutre ; on le nomme souvent dans le commerce *couperose verte, vitriol vert*.

Le sulfate de fer a une saveur styptique ; il n'est pas vénéneux ; il est soluble dans l'eau et cristallise en prismes rhomboïdaux obliques qui contiennent 45,5 pour 100 d'eau, ou 7 équivalents.

100 parties de sulfate de fer se dissolvent dans		164	parties d'eau à	10°
—	—	143	—	15°
—	—	87	—	24°
—	—	66	—	43°
—	—	44	—	46°
—	—	38	—	60°
—	—	37	—	84°
—	—	27	—	90°
—	—	30	—	100°

(MM. BRANDES et FIRNHABER.)

Quand le sulfate de fer cristallise à la température de 80° en présence d'un excès d'acide, il ne retient plus que 4 équivalents d'eau.

Si l'on fait bouillir pendant quelque temps des cristaux de sulfate de fer dans l'alcool (afin de les tenir à la température de 80°), ils conservent les contours de leur forme, mais abandonnent une portion de leur eau. En les cassant ensuite, on trouve qu'ils sont pleins de cavités tapissées de cristaux affectant la même forme que ceux qui ont cristallisé dans une solution aqueuse à + 80°.

Lorsqu'on chauffe à 100° le sulfate de fer, il perd 6 équivalents d'eau, mais le 7° équivalent résiste à cette température, et n'est expulsé que par une chaleur plus forte ; le sel devient alors d'un blanc grisâtre, et reprend sa couleur verte en présence de l'eau. On obtient le sulfate de fer sous la forme d'une poudre blanche cristalline, quand on verse dans sa dissolution de l'alcool ou de l'acide sulfurique concentré ; ce précipité retient 4 équivalent d'eau.

Le sulfate de protoxyde de fer qui est exempt de sulfate de sesquioxyde et que l'on a fait cristalliser dans des liqueurs bien neutres, présente la couleur bleu verdâtre du béryl.

Il existe dans le commerce trois variétés de sulfate de fer. La première,

d'un bleu un peu verdâtre, se produit lorsqu'on fait cristalliser ce sel dans des liqueurs acides; la seconde, d'un vert pâle, se forme dans des liqueurs neutres, et la dernière, d'un vert émeraude, prend naissance dans des liqueurs qui contiennent beaucoup de sulfate de sesquioxyde de fer.

Le sulfate de fer maintenu au rouge sombre se décompose en donnant du peroxyde de fer, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique anhydre :  $2(\text{FeO}, \text{SO}^3) = \text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{SO}^2 + \text{SO}^3$ . Comme on n'arrive jamais, dans l'industrie, à dessécher complètement le sulfate de fer, l'acide sulfurique qui se dégage dans cette calcination retient toujours une certaine quantité d'eau. (Voy. *Acide sulfurique de Nordhausen.*)

Une dissolution de sulfate de fer exposée à l'air absorbe de l'oxygène, devient d'un vert foncé, et laisse bientôt déposer un sulfate de peroxyde de fer basique, qui a pour formule :  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^2, \text{SO}^3$ . La liqueur retient un sel de fer dont la base est l'oxyde de fer magnétique  $\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$ . Lorsque l'action de l'air se prolonge, le sulfate de fer peut se transformer complètement en un mélange de deux sulfates de sesquioxyde, l'un neutre et l'autre basique.

L'addition du sucre dans une dissolution de sulfate de protoxyde de fer empêche la suroxydation. (M. LATOUR.)

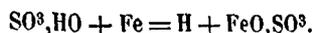
Les cristaux de sulfate de fer exposés à l'air perdent en peu de temps leur transparence, deviennent ocreux, et se recouvrent de sulfate basique de sesquioxyde de fer  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^3, \text{SO}^3$ .

Tous les corps oxydants, tels que le chlore, les acides hypoazotique et azotique, transforment le sulfate de protoxyde de fer en sulfate de peroxyde.

L'acide sulfurique ne paraît former, avec le protoxyde de fer, ni des sels basiques ni des sels acides, car le précipité blanc qu'on obtient en versant de l'acide sulfurique concentré dans une dissolution saturée de sulfate de protoxyde de fer, n'est autre chose que du sel neutre sous forme cristalline, contenant un équivalent d'eau; et les précipités blancs ou vert grisâtre qui se forment quand on précipite le sel par la potasse, consistent en hydrates de protoxyde de fer, attendu qu'ils deviennent noirs par l'ébullition.

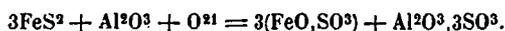
Le sulfate de fer absorbe très-facilement le deutoxyde d'azote en prenant une couleur brune; cette absorption a lieu généralement pour tous les sels de fer au minimum; la quantité de gaz absorbée est telle, que le protoxyde du sel de fer pourrait être transformé en sesquioxyde par l'oxygène du deutoxyde d'azote. Il se forme dans ce cas une combinaison peu stable, qui dégage du deutoxyde d'azote lorsqu'on la soumet à une évaporation dans le vide, et qui produit un dégagement d'ammoniaque quand on la traite par les alcalis. (M. PÉLIGOT.)

Le sulfate de protoxyde de fer peut être obtenu en traitant le fer par l'acide sulfurique étendu :



Mais on prépare ordinairement ce sel en exposant à l'air des pyrites efflorescentes, ou des pyrites préalablement grillées, qui absorbent l'oxygène et se transforment en sulfate de protoxyde de fer.

Comme dans cette oxydation il se forme une quantité d'acide sulfurique plus que suffisante pour saturer le protoxyde de fer, l'excès d'acide se combine avec l'alumine contenue dans l'argile mélangée à la pyrite, et forme du sulfate d'alumine :



Lorsque la sulfatation est complète, on reprend la masse par l'eau, et l'on évapore la liqueur, qui laisse déposer des cristaux de sulfate de protoxyde de fer. Le sulfate d'alumine reste dans les eaux mères; il est converti en alun au moyen du sulfate de potasse ou du sulfate d'ammoniaque. (Voy. *Alun.*)

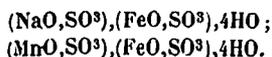
Le sulfate de protoxyde de fer est obtenu à Fahlun en dirigeant sur du fer l'eau des mines, qui contient, outre le sulfate de fer, beaucoup de sulfate de cuivre; le cuivre est précipité, et du fer se dissout à sa place. L'eau ferrugineuse ainsi obtenue est concentrée jusqu'à ce que la dissolution soit assez forte pour être évaporée par la chaleur.

Le sulfate de fer du commerce n'est pas pur; il contient ordinairement des sels de cuivre, de zinc, de manganèse, d'alumine, de magnésie et de chaux. Pour le débarrasser du cuivre, on plonge dans sa dissolution des lames de fer qui précipitent le cuivre. Il est fort difficile de séparer les autres sels, qui sont presque tous isomorphes avec le sulfate de protoxyde de fer.

Le sulfate de fer se combine directement avec plusieurs autres sulfates, et particulièrement avec les sulfates de potasse, de soude, d'ammoniaque et de protoxyde de manganèse. Ces sels doubles sont formés d'un équivalent de chacun des deux sulfates.

Le sulfate de fer et de potasse a pour formule :  $(\text{KO},\text{SO}^3),(\text{FeO},\text{SO}^3),6\text{HO}$ . Il est isomorphe avec les sels doubles formés par le sulfate de potasse et les sulfates de magnésie, de zinc, de cobalt, de nickel et de protoxyde de manganèse. Il cristallise avec 4 équivalents d'eau lorsqu'il se dépose d'une dissolution qui contient un excès d'acide sulfurique.

Les sulfates doubles de fer et de soude, de fer et de manganèse, sont représentés par les formules suivantes :



USAGES. — Le sulfate de fer est employé pour produire l'acide sulfurique de Nordhausen et le colcothar. Il sert à monter les cuves d'indigo et à précipiter l'or de sa dissolution dans l'eau régale; il entre dans la préparation des fonds noirs en teinture et dans celle d'un grand nombre de mordants et de couleurs ferrugineuses; on l'emploie pour la fabrication du bleu de Prusse.

## SULFATE DE PROTOXYDE DE FER ET DE BIOXYDE D'AZOTE.

Lorsqu'on sature une dissolution de sulfate de protoxyde de fer par du bioxyde d'azote exempt d'acide azoteux, et que la liqueur brune ainsi obtenue est mélangée à de l'alcool anhydre et privé d'air par l'ébullition, jusqu'à ce que le précipité commence à ne plus se redissoudre, on obtient, en exposant le mélange au froid dans un flacon bien rempli et bien fermé, une combinaison en petits cristaux bruns. Ces cristaux absorbent peu à peu à l'air de l'oxygène et de l'eau, et tombent, par déliquescence, en un sirop brun de sulfate et d'azotate de sesquioxyde de fer. En précipitant immédiatement toute la masse saline par l'alcool, on obtient un composé brun qui se conserve plus longtemps intact à l'air.

SULFATE DE SESQUIOXYDE DE FER.  $\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^3$ .

$\text{Fe}^2\text{O}^3$ .....	1000,00	.....	40,00
$3\text{SO}^3$ .....	1500,00	.....	60,00
	<u>2500,00</u>		<u>100,00</u>

Le sesquioxyde de fer est soluble dans l'eau, mais il se dissout lentement lorsqu'il a été desséché; la présence d'une très-petite quantité de sulfate de protoxyde de fer hâte beaucoup la dissolution du sulfate de peroxyde. (M. BARRESWIL.)

Il se décompose par la chaleur en dégageant de l'acide sulfurique anhydre. En traitant de la fabrication de l'acide de Nordhausen, nous avons dit qu'on laisse le sulfate de protoxyde de fer exposé à l'air, afin de le transformer en sulfate de sesquioxyde, qui produit par la calcination plus d'acide sulfurique que le sulfate de protoxyde.

Une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer, surtout si elle contient un peu d'acide libre, dissout la plupart des métaux, même l'argent; le sel de sesquioxyde étant réduit à l'état de sel de protoxyde.

Le précipité blanc qui se dépose dans les fabriques d'acide sulfurique, pendant la concentration de l'acide, a été regardé pendant longtemps comme du sulfate de plomb, mais il paraît être formé presque entièrement de sulfate de sesquioxyde de fer. (MM. BUSSY et LECANU.)

M. F. Ulrich a analysé une substance trouvée dans l'acide sulfurique concentré sortant de la chaudière de platine dans la fabrique d'Oker (Hartz). Cette substance, sous forme de paillettes d'un rouge pâle, et cristallisée en pyramides rhomboédriques, est presque insoluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique. L'ammoniaque la décompose en séparant de l'oxyde de fer hydraté. M. Ulrich lui donne pour formule  $\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$ .

La dissolution du sulfate neutre de sesquioxyde de fer se décompose par une longue ébullition et laisse déposer un sous-sel hydraté. (M. SCHEERER.)

Quand on verse goutte à goutte un carbonate alcalin dans une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer, il se forme un précipité qui paraît

être un carbonate de sesquioxyde de fer ; mais ce précipité se redissout presque aussitôt avec une vive effervescence, et la liqueur prend une teinte plus foncée ; au bout de quelque temps, il se fait un précipité jaune qui a pour composition :  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^3, \text{SO}^3, 6\text{HO}$ . Une nouvelle addition de carbonate alcalin précipite un sel basique formé de 3 équivalents de sulfate tribasique, et de 2 équivalents d'hydrate de sesquioxyde de fer contenant 3 équivalents d'eau ; ce dernier composé se change lui-même en hydrate de sesquioxyde quand on ajoute un grand excès de carbonate alcalin.

Les conséquences de ces expériences sont les suivantes :

1° La double décomposition d'un sulfate neutre de sesquioxyde de fer par un carbonate alcalin donne un carbonate neutre de sesquioxyde de fer, qui se décompose presque aussitôt, soit par la faiblesse de l'affinité qui unit la base à l'acide, soit plutôt sous l'influence du liquide au milieu duquel il s'est formé ;

2° Il se fait dans cette réaction un sel double basique, car tous les sous-sulfates étant insolubles par eux-mêmes, celui qui s'est formé par la dissolution du peroxyde de fer ne peut être tenu en dissolution qu'à la faveur de cette combinaison.

Pour étudier les phénomènes qui résultent de cette décomposition, on peut verser un grand excès d'alcool dans la dissolution de fer contenant déjà un peu de carbonate alcalin. L'alcool dissout l'excès de sulfate de sesquioxyde de fer indécomposé, et sépare en même temps une masse saline d'un jaune rougeâtre clair.

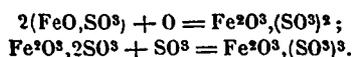
Ce sel est soluble dans l'eau, à laquelle il donne une couleur rouge, brun foncé ; ses éléments ont si peu de stabilité dans leur réunion que la dessiccation suffit pour en séparer en grande partie le sous-sulfate. La dissolution, au bout d'un temps assez court, se trouble et laisse déposer un précipité ocreux de couleur claire de plus en plus abondant. Le même précipité, soumis à l'ébullition, augmente, et la liqueur est en grande partie décolorée. Elle retient cependant encore beaucoup de fer ; si on l'évapore à siccité, il apparaît une nouvelle quantité de matière insoluble, et chaque dissolution et évaporation subséquentes débarrassent le sulfate alcalin d'une nouvelle quantité de sel de fer, sans cependant l'en priver entièrement.

L'analyse démontre que le précipité alcoolique est un mélange de sulfate double neutre de potasse et de fer, et d'un autre sulfate double dont le sulfate basique de fer est un des éléments. Le premier effet de la décomposition du sel par le carbonate a été la formation d'un sel double qui se change en un composé basique, en dissolvant le peroxyde de fer.

PRÉPARATION. — Le sulfate de sesquioxyde de fer est obtenu en traitant le colcothar par l'acide sulfurique concentré et en évaporant la liqueur jusqu'à siccité, pour chasser l'excès d'acide.

On le prépare ordinairement en dissolvant dans l'eau le sulfate de

protoxyde de fer, et le suroxydant par un léger excès d'acide azotique. La liqueur évaporée avec de l'acide sulfurique laisse un résidu d'un blanc jaunâtre, qu'on chauffe dans une capsule de porcelaine ou de platine jusqu'à ce qu'il ne répande plus de vapeur d'acide sulfurique. Les formules suivantes indiquent que lorsqu'on suroxyde 2 équivalents de sulfate de protoxyde de fer, il faut ajouter 1 équivalent d'acide sulfurique pour obtenir du sulfate neutre de sesquioxyde de fer :



Cette observation n'est pas particulière au sulfate de fer : elle s'applique à tous les sels de protoxyde de fer ; et l'on peut dire, d'une manière générale, que l'oxydation d'un sel de protoxyde de fer nécessite une nouvelle quantité d'acide pour que le sel de sesquioxyde soit neutre.

Il existe au Chili un sulfate de sesquioxyde de fer naturel qui a pour formule :  $\text{Fe}^2\text{O}^3,(\text{SO}^3)^3,9\text{HO}$ , et qui est identique avec le sel neutre qu'on produit artificiellement. (M. H. ROSE.)

#### SULFATES DE PEROXYDE DE FER BASIQUES.

Nous signalerons plusieurs sulfates de peroxyde de fer basiques :

1° Un sel basique obtenu en faisant digérer le sel neutre avec un excès d'hydrate de peroxyde de fer ; l'analyse de ce sel a conduit à la formule :  $\text{Fe}^2\text{O}^3,2\text{SO}^3$ . (M. MAUS.)

Ce sel forme une dissolution rouge foncé, d'une saveur astringente qui se transforme par la dessiccation en une masse saline gommeuse. Quand on le fait bouillir ou qu'on l'étend de beaucoup d'eau, il se décompose : du sel neutre reste dans la liqueur, et il se précipite un sel basique d'un vert jaunâtre, présentant un éclat soyeux.

2° Un sel basique  $\text{Fe}^2\text{O}^3,\text{SO}^3$ , préparé en faisant bouillir une dissolution de sous-sulfate de potasse et de fer. (M. SOUBEIRAN.)

Il se produit un précipité floconneux, rouge jaune, sa composition le rapprocherait de la formule

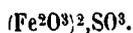


3° Le dépôt ocreux qui se forme lorsqu'on abandonne à l'air une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, et qui a pour formule :



On obtient le même sel en précipitant incomplètement, par un alcali, le sulfate neutre de sesquioxyde de fer. Dans ce dernier cas, il est rouge, floconneux et demi-gélatineux.

4° Le précipité qu'on obtient en faisant bouillir une dissolution de sulfate neutre de sesquioxyde de fer, et qui a pour formule :



Plus la solution aqueuse est étendue, moins la température à laquelle le sel commence à se précipiter est élevé. Le précipité obtenu ressemble par son aspect à du sesquioxyde de fer. Il est rouge et devient jaune d'ocre par la dessiccation. A une température plus élevée, il perd son eau et devient brun. Le mélange d'une dissolution de sulfate de protoxyde de fer et de chlorate de potasse produit ce même sel.

Le sous-sulfate de peroxyde de fer  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^2, \text{SO}^3$ , est employé dans la peinture sur verre et sur porcelaine.

D'autres sous-sels contenant un plus grand excès de sesquioxyde de fer ont encore été produits. Nous citerons :

1°  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^4, \text{SO}^3$  qui se forme lorsqu'on précipite le sous-sulfate de sesquioxyde de fer soluble par l'acétate de baryte. On obtient, mélangée à du sulfate de baryte, une poudre brune, volumineuse, assez légère, que l'on sépare par suspension et lévigation. (M. ANTHON.)

2° Une masse amorphe d'un brun foncé pouvant être représentée par la formule  $2[(\text{Fe}^2\text{O}^3)^7, \text{SO}^3] + 21\text{HO}$ , qui a été découverte près de Modum, en Norwége.

3° Le limon couleur jaune d'ocre qui se dépose par l'action prolongée, pendant plusieurs semaines, d'une feuille de zinc dans une dissolution assez concentrée de sulfate de fer. Desséché à  $100^\circ$ , il a pour formule :



Il contient quelques parcelles d'un sulfate de zinc  $(\text{ZnO})^4, \text{SO}^3$ .

(M. F. MUCK.)

#### SOUS-SULFATE DE FER SOLUBLE. $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^2, (\text{SO}^3)^5$ .

Ce sel est préparé en versant peu à peu de l'acide azotique dans une dissolution faite à chaud de sulfate de protoxyde de fer dans de l'acide sulfurique étendu.

Lorsque le dégagement des vapeurs rutilantes est terminé, on ajoute par petites portions du sulfate de protoxyde de fer pulvérisé.

La dissolution est d'un rouge brun très-foncé, inodore, d'une saveur extrêmement astringente sans causticité. Lorsqu'on l'étend d'une grande quantité d'eau, elle se dédouble, au bout de plusieurs heures, en sulfate acide soluble et en sous-sulfate insoluble.

La solution à  $45^\circ$ , traitée par quelques gouttes d'acide sulfurique, se décolore ; un excès d'acide sulfurique la solidifie tout à coup en donnant un composé blanc comme du plâtre.

La dissolution se concentre par l'ébullition jusqu'à prendre la consistance du miel ; et si alors on l'étend en couche mince sur des plaques de verre, elle se dessèche dans l'étuve à la température de  $+ 35^\circ$ , et peut être obtenue en écailles rougeâtres.

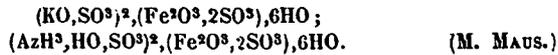
Si l'on chauffe le sel jusqu'à dessiccation complète à feu nu, il devient jaune verdâtre et anhydre.

(M. MONSEL.)

## ALUNS DE FER.

Le sulfate de sesquioxyde de fer forme avec les sulfates de potasse et d'ammoniaque des sels doubles qui correspondent par leur composition à l'alun ordinaire. On prépare directement ces aluns en mêlant, dans le rapport de leurs équivalents, les dissolutions chaudes et concentrées des sels qui les constituent. On obtient des octaèdres volumineux, incolores ou légèrement rosés, qu'on distingue des autres aluns en ce que l'antimoniâque forme, dans leurs dissolutions, un précipité jaune d'hydrate de sesquioxyde de fer, et le cyanoferrure de potassium un précipité abondant de bleu de Prusse.

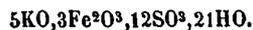
On peut former des aluns de fer basiques en ajoutant à une dissolution neutre de sulfate de sesquioxyde de fer de la potasse ou de l'ammoniaque, jusqu'à ce que le précipité ne se dissolve plus; en faisant évaporer les liqueurs, on obtient des sels qui sont représentés par les formules suivantes :



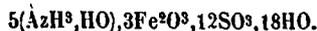
En traitant un mélange de sulfate de protoxyde de fer et d'azotate de potasse par de l'acide sulfurique concentré, il se forme de l'alun de fer. Une faible chaleur enlève toute trace d'acide azotique. L'évaporation de la liqueur laisse déposer des cristaux qui ont une légère teinte violette.

(M. HEINTZ.)

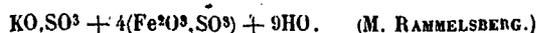
MM. Richter et Scheerer regardent les cristaux rouge brun, de forme hexagonale, qui se séparent d'une dissolution d'alun de fer et de potasse traitée par un peu de potasse, comme composés de :



M. Rammelsberg admet 20HO seulement dans ce sel, et M. Marignac 18HO; il assigne aux composés de fer et d'ammoniaque isomorphes de ceux-ci la formule :



On rencontre dans le lignite de Kaloforuk en Bohême une masse jaune d'ocre, insoluble dans l'eau, qui est un sel double correspondant à la formule :



Il a été trouvé dans le schiste alumineux de Modum un sulfate double de soude et de fer, tout à fait analogue au sel précédent.

Ce sel est jaune clair, semblable à une stalactite, et peut être représenté par la formule :



L'acide sulfurique libre, versé dans une dissolution aqueuse des sulfates de sesquioxyde de fer et d'ammoniaque, fournit par l'évaporation

spontanée des octaèdres incolores, réguliers, contenant 24 équivalents d'eau et qui ne pourraient être distingués par le simple aspect de l'alun ordinaire ; leur formule est :



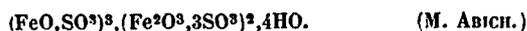
L'acide sulfurique forme aussi un sous-sel avec l'ammoniaque et le sesquioxyde de fer. On l'obtient en dissolvant du fer dans un mélange d'acide sulfurique étendu et d'un peu d'acide nitrique. La dissolution neutralisée laisse déposer à l'air une ocre qui ressemble par son aspect au sous-sel simple, mais elle en diffère en ce qu'elle n'est pas décomposée par la potasse caustique et qu'elle est très-difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

#### SULFATE DE FER FORMÉ PAR L'OXYDE MAGNÉTIQUE.

Ce sel prend naissance lorsqu'on abandonne à l'air une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, ou quand on dissout dans l'acide sulfurique de l'oxyde magnétique hydraté.

Il est d'un jaune rougeâtre assez foncé ; lorsqu'on le traite par la potasse, il donne un précipité vert foncé d'oxyde magnétique hydraté, et non un mélange de protoxyde et de sesquioxyde de fer ; ce qui semble prouver qu'il est formé réellement par la combinaison de l'acide sulfurique avec l'oxyde de fer magnétique.

Les sulfates de protoxyde et de sesquioxyde de fer peuvent se combiner entre eux en plusieurs proportions. On a décrit un sulfate double qui avait pour formule :



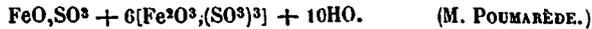
Le même composé a été préparé en traitant à une basse température, par l'acide sulfurique concentré, une dissolution contenant des sulfates de protoxyde et de sesquioxyde de fer dans la proportion de 3 équivalents du premier et 2 équivalents du second. Il se forme un précipité très-instable. Dans ce sel, le protoxyde et le sesquioxyde de fer se trouvent dans le même rapport que les deux cyanures de fer dans le bleu de Prusse. (M. BARRESWIL.)

Ce sulfate double est obtenu en ajoutant 1 partie d'acide azotique et une solution concentrée de 5 à 6 parties d'alun avec un mélange bouillant de 16 parties de sulfate de protoxyde de fer et d'acide sulfurique concentré. En évaporant au bain-marie, à une température qui ne doit pas dépasser 70°, il se sépare une poudre cristalline d'un brun foncé, qui, après que l'eau mère en a été bien égouttée, se dissout, à une douce chaleur, dans l'eau fortement acidulée par l'acide sulfurique.

La liqueur évaporée laisse déposer des cristaux noirs constituant une combinaison de l'octaèdre avec l'hexaèdre. Les faces cristallines ont presque l'éclat du diamant. On peut le conserver dans de l'air bien sec.

La formation de ce sel n'a lieu qu'à la condition qu'une petite quantité de sesquioxyde de fer soit remplacée par l'alumine. C'est pourquoi on y ajoute de l'alun.

Un sel d'un vert pâle, qui cristallise en longs prismes minces, s'obtient en traitant un équivalent de chacun des sulfates de protoxyde et de sesquioxyde de fer par 5 à 6 fois leur poids d'eau ; le mélange s'échauffe d'environ 25°, et la dissolution laisse déposer par le refroidissement le sel dont la formule est :



On connaît un sulfate de fer magnétique qui s'est formé dans les circonstances suivantes :

Le rocher granitique qui surplombe le village et les sources minérales de la Bourboule (Puy-de-Dôme), contient des dépôts de tuf ponceux complètement coloré en noir par du sulfure de fer. Ces dépôts se rencontrent tantôt en masses isolées, tantôt en couches minces et peu étendues.

Le sulfure de fer, qui colore en noir le tuf, absorbant l'oxygène et l'humidité de l'atmosphère, donne naissance à du sulfate de protoxyde de fer que les eaux qui filtrent par les fissures de la roche granitique entraînent et dispersent dans tous les sens. Mais la solution, traversant les couches de sable, abandonne ensuite son sel sur le tuf, lorsque la température ambiante est assez élevée. Pendant ce passage à travers les couches de sable, intercalées ainsi dans le tuf, le sulfate de protoxyde de fer absorbe de l'oxygène. Il se produit une grande quantité de sulfate de sesquioxyde de fer, d'autant plus grande que le sel est resté plus longtemps exposé à l'air sec.

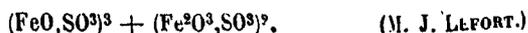
Son analyse a donné les résultats suivants :

Acide sulfurique.....	38,04	37,55	35,22
Protoxyde de fer. ....	16,08	13,83	12,99
Sesquioxyde de fer.....	5,08	8,71	8,25
Eau.....	40,80	39,91	43,54
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00

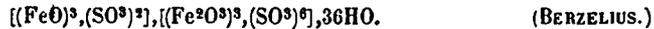
La grande quantité d'eau que ce sel renferme prouve que, dans l'origine, il s'est formé du sulfate de protoxyde de fer cristallisé avec ses 7 équivalents d'eau ou 45,5 pour 100.

Sur certains points du tuf ordinaire recouvert de ce sel de fer, et au-dessous de celui-ci, se trouve une autre variété de sulfate de sesquioxyde de fer, d'une teinte bleue très-prononcée, et qui paraît être le résultat d'un autre degré d'oxydation du sulfate de protoxyde de fer.

Ce sel, auquel on a donné le nom de *bourboulite*, partage, sauf sa couleur, tous les caractères du sulfate précédent. Il contient du protoxyde et du sesquioxyde de fer dans le même rapport que le sel artificiel découvert par M. Barreswil, et qui a pour formule à l'état anhydre :

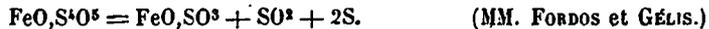


On a trouvé dans le minerai de cuivre de Fahlun de petits cristaux rouges dont la composition correspondait à la formule suivante :



#### SULFITE DE PROTOXYDE DE FER. $\text{FeO}, \text{SO}^2$ .

Le fer se dissout rapidement dans l'acide sulfureux étendu d'eau, sans dégager de gaz. Si l'on opère à l'abri de l'air, on obtient un mélange de sulfite et d'hyposulfite de protoxyde de fer; mais sous l'influence de l'air, l'hyposulfite se transforme en tétrathionate de fer; ce dernier sel peut se dédoubler ensuite en sulfate de fer, en soufre et en acide sulfureux :



En évaporant la dissolution dans le vide sur l'acide sulfurique, le sulfite cristallise à mesure que l'excès d'acide sulfureux s'évapore; on obtient des aiguilles verdâtres qui contiennent 3 équivalents d'eau de cristallisation. Le sulfite ainsi obtenu peut être conservé dans un flacon sec et bien bouché. Il s'oxyde lentement à l'air, surtout humide. Il est très-peu soluble dans l'eau pure, mais il se dissout en assez grande abondance dans de l'eau saturée d'acide sulfureux.

#### SULFITE DE SESQUIOXYDE DE FER. $\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{SO}^2)^3$ .

Le sulfite de sesquioxyde de fer n'a pas été obtenu sous forme solide. On le prépare en dissolvant l'hydrate de sesquioxyde de fer dans l'acide sulfureux. L'alcool le précipite de sa dissolution à l'état de sous-sel jaune brun. Au contact de l'air, il s'oxyde pour se changer en sulfate de sesquioxyde de fer soluble. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution du sulfite, il se précipite une ocre insoluble jaune paille, ne s'altérant pas à l'air, et pouvant être représentée par la formule :



#### SOUS-SULFITE DE FER ET DE POTASSE. $\text{KO}, \text{SO}^2 + \text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{SO}^2)^3$ .

Ce sel est très-peu soluble dans l'eau. Il est obtenu en mêlant une dissolution de sulfite de sesquioxyde de fer avec une dissolution étendue d'hydrate de potasse : le sel se précipite. (M. KOENE.)

#### HYPOSULFATE DE PROTOXYDE DE FER. $\text{FeO}, \text{S}^4\text{O}^6$ .

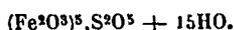
L'hyposulfate de protoxyde de fer résulte de la décomposition de l'hyposulfate de baryte par le sulfate de protoxyde de fer.

La dissolution laisse déposer ce sel sous forme de prismes très-solubles dans l'eau; ils ont la même couleur que le vitriol de fer et s'oxydent à l'air, mais sans s'effleurir ni tomber en déliquescence. Ces cristaux contiennent 5 équivalents d'eau de cristallisation. Ils sont insolubles dans l'alcool. (M. HEEREN.)

HYPOSULFATE DE SESQUIOXYDE DE FER.  $\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{S}^2\text{O}^5)^3$ .

L'hyposulfate de fer produit avec l'eau une dissolution rouge. L'acide hyposulfurique, mis en digestion avec de l'hydrate de sesquioxyde de fer, n'est pas neutralisé, quelque grand que soit l'excès d'hydrate employé.

L'hydrate de fer se transforme en sel basique qui correspondrait à peu près à la formule :

HYPOSULFITE DE PROTOXYDE DE FER.  $\text{FeO}, \text{S}^2\text{O}^3$ .

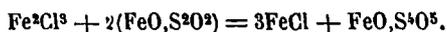
L'hyposulfite de protoxyde de fer prend naissance par la digestion avec du soufre d'une dissolution de sulfite de protoxyde de fer. Il est préparé le plus souvent en précipitant exactement une solution de dithionate de strontiane par une solution de sulfate de protoxyde de fer. On obtient, par l'évaporation de la liqueur, de petites aiguilles verdâtres entre lesquelles se dépose une poudre jaune d'ocre formée aux dépens de l'air.

L'hyposulfite de protoxyde de fer est soluble dans l'alcool privé d'air par l'ébullition. La solution aqueuse s'oxyde peu à peu dans un flacon mal fermé, et dépose des cristaux de sulfite de protoxyde de fer.

(M. KÖENE.)

TÉTATHIONATE DE PROTOXYDE DE FER.  $\text{FeO}, \text{S}^4\text{O}^6$ .

Une dissolution de dithionite de protoxyde de fer versée goutte à goutte dans une dissolution de sesquichlorure de fer donne du tétrathionate de protoxyde de fer.



Ce sel ne supporte pas l'évaporation sans se décomposer.

SÉLÉNIATE DE PROTOXYDE DE FER.  $\text{FeO}, \text{SeO}^3$ .

Le séléniate de protoxyde de fer est préparé en dissolvant le fer dans l'acide sélénique étendu; il se dégage de l'hydrogène, et, par l'évaporation de la liqueur, on obtient un sel qui ressemble sous tous les rapports au sulfate de protoxyde de fer.

SÉLÉNIATE DE SESQUIOXYDE DE FER.  $\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{SeO}^3)^3$ .

Il ressemble au sulfate, tant dans ses combinaisons neutres que dans celles qui contiennent un excès de base.

SÉLÉNITE DE PROTOXYDE DE FER.  $\text{FeO}, \text{SeO}^2$ .

Le sélénite de protoxyde de fer qu'on obtient en versant une dissolution d'un sel de protoxyde de fer dans la dissolution d'un sélénite neutre, forme un précipité blanc; mais il ne tarde pas à absorber l'oxy-

gène de l'air et à devenir gris, puis à la fin jaune. Le fer ne se dissout pas dans l'acide sélénieux ; il se couvre en peu de temps d'une pellicule cuivreuse de sélénium, et dès lors toute action cesse.

#### SÉLÉNITE DE SESQUIOXYDE DE FER. $\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{SeO}^3)^3$ .

Le sélénite de sesquioxyde de fer, obtenu par double décomposition, se présente sous forme d'une poudre blanche qui devient jaunâtre en se desséchant. Chauffé, il donne d'abord de l'eau et devient rouge ; puis, à une température plus élevée, l'acide sélénieux se dégage et le sesquioxyde de fer reste pur.

#### BISÉLÉNITE DE SESQUIOXYDE DE FER. $\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{SeO}^3)^6$ .

Le bisélénite de fer est préparé en dissolvant du fer dans un mélange d'acide sélénieux et d'acide azotique, sans cependant saturer l'acide. Pendant le refroidissement, le sel se dépose sur les parois du vase en cristaux lamelleux irréguliers, d'un vert pistache.

#### SOUS-SÉLÉNITE DE SESQUIOXYDE DE FER.

Ce sel se présente sous la forme d'une poudre jaune, qui passe au travers du filtre pendant qu'on la lave. On l'obtient en traitant un des sels précédents par l'ammoniaque caustique.

#### TELLURATE DE PROTOXYDE DE FER. $\text{FeO}, \text{TeO}^3$ .

Le tellurate de protoxyde de fer affecte la forme d'un précipité blanc, qui tourne presque sur-le-champ au vert gris, et finit par devenir couleur de rouille.

#### TELLURATE DE SESQUIOXYDE DE FER. $\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{TeO}^3)^3$ .

Le tellurate de sesquioxyde de fer se sépare sous la forme d'un précipité floconneux jaune pâle, soluble dans un excès de sel de sesquioxyde de fer, et n'acquérant de la stabilité qu'après la complète décomposition de ce sel.

#### PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE FER. $(\text{FeO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^3$ .

On obtient ce corps sous la forme d'une poudre blanche et demi-transparente, en précipitant un sel de protoxyde de fer par le phosphate de soude ordinaire, et en filtrant la liqueur avant que tout le protoxyde de fer soit précipité ; le phosphate de fer reste sur le filtre ; la liqueur claire, abandonnée au contact de l'air, laisse déposer un précipité qui prend rapidement une teinte d'un gris bleuâtre.

Le précipité ainsi formé dans la dissolution est une combinaison de sel de protoxyde de fer neutre avec un sous-sel. En traitant cette combinaison encore humide par de la potasse caustique, elle devient rouge brun ; mais, laissée avec de la potasse dans un vase fermé, au bout de quelque temps, elle passe au noir.

L'eau chargée d'acide carbonique dissout environ 0,001 de son poids de phosphate de protoxyde de fer. La quantité de phosphate dissous peut devenir presque double lorsque l'eau contient 0,002 d'acide acétique.

(M. I. PIERRE.)

SOUS-PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE FER.  $(\text{FeO})^3, \text{PhO}^5$ .

Lorsqu'on verse goutte à goutte une dissolution de phosphate de soude dans une dissolution d'un sel de fer au minimum, on obtient le phosphate basique  $(\text{FeO})^3, \text{PhO}^5$ . Il se présente sous la forme d'un précipité blanc caséeux, qui, après quelque temps de repos, devient demi-transparent, et la masse prend un aspect gélatineux. Si on le recueille sur un filtre, il s'oxyde rapidement et prend une coloration bleue ou verte.

On le prépare aussi en dissolvant du fer dans de l'acide phosphorique un peu concentré. Il se dégage de l'hydrogène, et le sel qui se forme d'abord se dissout dans la liqueur acide.

On rencontre quelquefois dans le règne minéral des couches d'une terre blanche qui, dès qu'elle est mise à nu et en contact avec l'air, devient très-prompement verte ou d'un bleu sale : elle se change alors en ce qu'on appelle minerai de fer bleu, qui peut être considéré comme un sous-phosphate de protoxyde de fer naturel.

M. Friedreich a trouvé dans les poumons d'un homme des composés bleus de phosphate de protoxyde de fer. M. Schlofsberger avait déjà reconnu la formation, dans le corps des animaux, d'un sous-phosphate de fer qui bleuit à l'air.

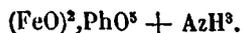
PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE FER ET DE BIOXYDE D'AZOTE.



Le phosphate de soude traité par une dissolution de protoxyde de fer saturée de bioxyde d'azote produit un précipité brun  $2[(\text{FeO})^2, \text{PhO}^5] + \text{AzO}^2$ . Au contact de l'air, il absorbe de l'oxygène, devient blanc et contient alors une combinaison de phosphate et d'azotate de sesquioxyde de fer.

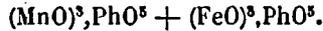
(M. PÉLIGOT.)

PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE FER ET D'AMMONIAQUE.



Le phosphate de protoxyde de fer et d'ammoniaque résulte du mélange de la dissolution d'un sel de protoxyde de fer avec une dissolution de phosphate de soude privée d'air par l'ébullition. La liqueur est ensuite additionnée d'ammoniaque et agitée dans un flacon. Le précipité, d'abord floconneux, se change bientôt en paillettes cristallines qui, lavées avec de l'eau bouillie et desséchées dans le vide, donnent un sel blanc prenant par l'oxydation une teinte verdâtre.

## PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE ET DE FER.



Le minéral compacte, d'un brun noir, non cristallin, qui porte le nom de *triplite*, n'est autre chose que du phosphate de protoxyde de manganèse et de fer. Il existe dans plusieurs localités où il contient des proportions variables des deux sels qui le constituent. Dans quelques espèces, les deux sels se trouvent combinés avec une petite portion de fluorures métalliques.

## PHOSPHATES DE SESQUIOXYDE DE FER.

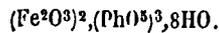
Il existe un phosphate neutre et plusieurs phosphates basiques de sesquioxyde de fer.

Le précipité blanc, insoluble, inaltérable à l'air, qu'on obtient en versant un phosphate soluble dans un sel de peroxyde de fer, est un phosphate basique qui a pour formule :  $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{PhO}^5, 4\text{HO}$ . Chauffé au rouge, il se déshydrate et devient brun.

Le phosphate de peroxyde de fer se dissout dans 12,500 fois son poids d'eau chargée d'acide carbonique. (M. I. PIERRE.)

Ce phosphate se rencontre dans certains minerais de fer, où sa présence est un inconvénient grave; le phosphore qu'il contient est réduit par le charbon, et passe dans la fonte et dans le fer qu'il rend cassants.

Lorsqu'on traite les sels de peroxyde de fer par le phosphate de soude, on obtient un sous-sel blanc pour précipité. Une dissolution saturée de ce sous-sel a laissé déposer, au bout d'un an, des cristaux cubiques insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'acide chlorhydrique et dans l'ammoniaque. L'analyse leur assigne la formule :



(M. WINCKLER.)

Suivant M. Rammelsberg, on obtient un phosphate de fer  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^3, (\text{PhO}^5)^2$  en dissolvant, dans l'acide chlorhydrique, le sel précédent  $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{PhO}^5, 4\text{HO}$ , et précipitant la solution par l'ammoniaque caustique.

En France, près de Berneau, et à l'île Maurice, il se rencontre un phosphate naturel  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^2, \text{Pl.O}^5$ . Il forme une masse résineuse, brune, amorphe, renfermant 24 équivalents d'eau pour la première localité, et 12 pour la seconde.

Quand on traite l'un des sels précédents par la potasse hydratée, on obtient un nouveau sel renfermant 15 équivalents d'oxyde de fer pour chaque équivalent d'acide phosphorique. (M. RAMMELSBURG.)

M. Barreswill a montré qu'en traitant le sulfate de fer bleu par le phosphate de soude, on obtient un sel bleu qui n'est pas décomposé par l'eau.

D'après M. Rammelsberg, le phosphate bleu, préparé artificiellement, est composé de :  $[(\text{FeO})^3, \text{PhO}^5]^2 + (\text{Fe}^2\text{O}^3)^3, (\text{PhO}^5)^2 + 16\text{HO}$ ; celui qui existe naturellement cristallisé, le *vivianite*, est formé de cette même combinaison bleue et de 4 équivalents de sous-phosphate de protoxyde de fer.



M. Nicklès a trouvé du vivianite dans des os humains ayant séjourné longtemps dans la terre.

#### PHOSPHITE DE PROTOXYDE DE FER. $(\text{FeO})^2, \text{PhO}^3$ .

Le phosphite de protoxyde de fer est presque insoluble dans l'eau. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche. Soumis à la distillation, il se décompose avec production d'un phénomène de lumière et dégagement d'hydrogène pur.

#### PHOSPHITE DE PEROXYDE DE FER. $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^2, (\text{PhO}^3)^3$ .

C'est un sel blanc, pulvérulent, qui se précipite quand on décompose un sel de peroxyde par un phosphate alcalin. Il se décompose dans la distillation sèche, avec dégagement de lumière.

#### HYPOPHOSPHITES DE FER.

L'hypophosphite de protoxyde de fer,  $\text{FeO}, \text{PhO}$ , prend naissance lorsqu'on dissout du fer dans l'acide hypophosphoreux. En évaporant la dissolution dans le vide, on obtient une masse saline, cristalline et verdâtre.

L'hypophosphite de peroxyde de fer  $\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{PhO})^3$ , est un sel blanc peu soluble dans un excès d'acide.

#### ARSÉNIATE DE PROTOXYDE DE FER. $(\text{FeO})^2, \text{AsO}^5$ .

On obtient ce sel en décomposant un arséniate soluble par un sel de fer au minimum. Il est blanc, mais il passe rapidement au vert sale, en s'oxydant au contact de l'air. L'oxydation s'arrête, comme pour le phosphate, lorsque l'oxyde de fer s'est changé en oxyde magnétique. L'arséniate de protoxyde de fer, chauffé au rouge, se décompose en acide arsénieux qui se sublime, et en arséniate basique de sesquioxyde de fer.

L'arséniate de protoxyde de fer se dissout en petite quantité dans l'ammoniaque; la dissolution devient verte au contact de l'air; mais il ne se forme pas une combinaison ammoniacale insoluble dans l'eau, comme dans le phosphate correspondant.

#### ARSÉNIATES DE PEROXYDE DE FER.

L'arséniate de peroxyde de fer  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^2, (\text{AsO}^5)^3, 12\text{HO}$ , est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, qu'on obtient par

double décomposition. Ce composé est soluble dans l'ammoniaque, et donne ainsi une liqueur rouge. Livrée à elle-même dans un endroit chaud, elle abandonne l'ammoniaque, qui se volatilise sans que l'arséniate se précipite. Cette liqueur forme, en se desséchant, une masse fendillée, transparente, d'un rouge rubis, qui consiste en un sous-sel double. L'eau la décompose en partie, mais l'ammoniaque la dissout. Soumise à la distillation sèche, elle donne de l'eau, du gaz ammoniac et de l'acide arsénieux; il reste dans la cornue une masse verte. L'arséniate de peroxyde de fer, chauffé au rouge naissant, produit un faible dégagement de lumière, après quoi sa couleur est plus pâle et seulement jaunâtre.

L'arséniate de sesquioxyde de fer  $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{AsO}^5$ , est obtenu en oxydant le sel de protoxyde de fer par l'acide nitrique, et évaporant l'acide ou précipitant la liqueur par l'ammoniaque, qui ne le dissout pas. Si l'on traite ce sel par la potasse caustique, il se forme un sous-sel contenant un plus grand excès de base et ayant l'aspect du sesquioxyde de fer précipité par la potasse. Il a pour formule :  $\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{AsO}^5)^3, 3\text{HO} + 25[(\text{Fe}^2\text{O}^3)^2, 3\text{HO}]$ .

Si on le chauffe jusqu'au rouge naissant, il devient tout à coup incandescent.

Dans plusieurs localités, on rencontre un sous-sel brun de sesquioxyde de fer, qui porte le nom d'*eisensinter*; il a presque l'aspect d'un précipité aggloméré et desséché sur le filtre. Il peut être représenté par la formule suivante :  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^2, \text{AsO}^5 + 12\text{HO}$ .

Des sous-arséniate de sesquioxyde de fer forment aussi des minéraux cristallisés.

Le *scorodite*, qui a pour formule  $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{AsO}^5 + 4\text{HO}$ , présente des cristaux verdâtres, transparents, dont les formes se déduisent d'un prisme rhomboïdal.

Son poids spécifique est 3,18.

Le *würfelerz*, dont la formule est  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^3, \text{AsO}^5 + 2[(\text{Fe}^2\text{O}^3)^3, \text{AsO}^5] + 36\text{HO}$ , cristallise en cubes opaques d'un vert foncé.

Son poids spécifique est 3,0.

#### ARSÉNITE DE PROTOXYDE DE FER. $(\text{FeO})^2, \text{AsO}^3$ .

L'arsénite de protoxyde de fer se présente sous la forme d'un précipité blanc qui se dissout dans l'ammoniaque caustique. Il s'oxyde très-rapidement par le lavage, et devient jaune d'ocre. Dans cet état, il donne, par la distillation sèche, d'abord de l'eau, puis il fond et donne de l'acide arsénieux, en laissant un résidu fondu, couleur de rouille.

#### SOUS-ARSÉNITE DE SESQUIOXYDE DE FER. $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^2, \text{AsO}^3$ .

Le sesquichlorure de fer forme, avec l'arsénite de potasse, un précipité couleur de rouille de sous-arsénite de fer. Il se dessèche en morceaux compactes à cassure brillante.

(M. GUIBOURT.)

Lorsqu'on fait digérer de l'hydrate de sesquioxyde de fer avec une

dissolution d'acide arsénieux, l'hydrate se change en un sous-sel, et l'acide arsénieux se précipite de la liqueur. L'insolubilité de ce précipité, combiné avec un grand excès de base; enlève en grande partie à l'acide arsénieux son action vénéneuse. Pour que le sesquioxyde de fer agisse commé contre-poison de l'acide arsénieux, il doit être hydraté, mais nepas renfermer de protoxyde de fer; car, dans ce cas, l'acide arsénieux se combine de préférence avec le protoxyde de fer, et produit une combinaison qui n'est pas entièrement insoluble : de sorte qu'elle est vénéneuse. Pour que tout le fer soit au maximum, on fait passer un courant de chlore, jusqu'à refus complet, dans une solution de sulfate de protoxyde de fer pur dans l'eau, de façon qu'il n'y ait plus de trace de protoxyde de fer. On obtient plus rapidement la dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer en ajoutant au sulfate de protoxyde un peu d'acide sulfurique et du chlorate de potasse; on ne doit pas précipiter l'oxyde avant qu'il se dégage une odeur d'acide chloreux bien prononcée. La précipitation se fait à froid, au moyen du bicarbonate de potasse pur. Le sesquioxyde de fer formé est lavé à l'eau froide, car l'eau chaude diminue son affinité pour l'acide arsénieux. (M. GUIBOURT.)

Pour être employé efficacement comme contre-poison de l'acide arsénieux, l'hydrate de peroxyde de fer doit avoir été tout récemment préparé, et il est alors léger et floconneux. Souvent, en effet, au bout d'un temps très-court, il devient lourd et commé cristallin. Dans cet état, il a perdu la propriété de se combiner avec l'acide arsénieux.

La modification que le peroxyde de fer hydraté gélatineux subit dans cette circonstance, consiste dans la perte d'une partie de son eau d'hydratation : il passe de  $Fe_2O_3, 2HO$  à  $2Fe_2O_3, 3HO$ .

Ce changement ne peut être attribué ni à la lumière, ni au temps éloigné de la préparation, ni enfin à l'action de l'air, mais bien à la température variable à laquelle l'hydrate de peroxyde de fer a été soumis.

Pour que le peroxyde de fer hydraté ne subisse aucune modification, il faut qu'on le conserve à une température invariable de 15 degrés centigrades environ. (M. LEROY.)

• CARBONATE DE PROTOXYDE DE FER.  $FeO, CO_2$ .

FeO	450,00	62,07
CO <sub>2</sub>	275,00	37,93
	<u>725,00</u>	<u>100,00</u>

Le carbonate de protoxyde de fer est insoluble dans l'eau; on l'obtient par double décomposition, en traitant un sel de protoxyde de fer par un carbonate alcalin. Il est d'un blanc jaunâtre, et se transforme à l'air en hydrate de sesquioxyde de fer. Dans ce dernier état, il est très-légèrement attirable à l'aimant, lorsqu'il contient encore quelque trace de protoxyde de fer; cette propriété magnétique devient plus faible par la

calcination, et disparaît en prolongeant l'action de la chaleur. (M. DE LUCA.)

Le carbonate de fer est aussi préparé en versant de l'eau chargée d'acide carbonique sur de la limaille de fer. Le précipité ainsi produit est lavé en l'introduisant dans un flacon bien fermé, puis en versant et retirant de l'eau privée d'air par l'ébullition.

On obtient le carbonate de protoxyde de fer en petits cristaux, en chauffant à 150° dans un tube fermé aux deux bouts, un mélange de carbonate de chaux et de protochlorure de fer, ou en décomposant, dans les mêmes circonstances, le sulfate de fer par le carbonate de soude. Des procédés analogues peuvent être appliqués à la reproduction d'un certain nombre de minéraux. (M. DE SÉNARMONT.)

Le carbonate de fer est soluble dans une eau qui contient de l'acide carbonique. La plupart des eaux ferrugineuses renferment du carbonate de fer dissous dans cet acide.

On trouve le carbonate de fer dans la nature. Il est souvent cristallisé en rhomboédres, et porte le nom de *fer spathique*. Il est ordinairement mélangé de carbonates de manganèse, de magnésie ou de chaux.

Le carbonate de fer est considéré comme un excellent minerai de fer. Il se trouve en rognons ou en amas au milieu des terrains houillers et constitue presque tous les minerais de fer que l'on exploite en Angleterre.

Les cristaux de fer spathique présentent la propriété singulière de n'être attaqués qu'avec une extrême lenteur par les acides, même concentrés. La chaleur les décompose ; il se dégage un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, et il reste un oxyde de fer intermédiaire.

#### CARBONATE DE PEROXYDE DE FER.

L'existence de ce sel est douteuse ; ou du moins le carbonate de peroxyde de fer est très-instable : lorsqu'on verse un carbonate alcalin dans un sel de sesquioxyde de fer, il se forme presque aussitôt un précipité d'hydrate de sesquioxyde de fer, et de l'acide carbonique se dégage.

Cependant le carbonate de sesquioxyde de fer forme avec les carbonates alcalins des sels doubles assez stables. Les bicarbonates de potasse et de soude dissolvent l'hydrate de sesquioxyde de fer ; on obtient ainsi des dissolutions rouges que l'ébullition ne décompose pas, et dont on ne sépare le peroxyde de fer que par les alcalis caustiques. L'azotate de peroxyde de fer mêlé avec un excès de carbonate de potasse, produit une liqueur d'un rouge foncé, dans laquelle on peut supposer l'existence d'un carbonate double de potasse et de sesquioxyde de fer.

Le fer métallique se dissout, avec dégagement de gaz hydrogène, dans les solutions concentrées des bicarbonates alcalins ; la dissolution jaunit rapidement à l'air.

#### BORATE DE PROTOXYDE DE FER.

L'acide borique a peu d'affinité pour les oxydes de fer. Quand on verse

du borax dans un sel de fer au minimum, il se forme un précipité qui paraît avoir pour composition  $\text{FeO}, \text{BO}^3$ ; mais il se décompose pendant les lavages, et l'eau lui enlève de l'acide borique.

## BORATE DE SESQUIOXYDE DE FER.

Ce sel se présente sous la forme d'une poudre jaune insoluble, qui brunit par la calcination, et se vitrifie à la température d'un rouge vif.

On l'obtient par double décomposition, en précipitant le borax par un sel de fer au maximum.

## SILICATES DE FER.

Le silicate de protoxyde de fer,  $(\text{FeO})^3, \text{SiO}^3$ , se forme pendant l'affinage du fer. Il est très-fusible, attaqué par les acides, et se présente tantôt en masses amorphes, tantôt en cristaux gris, d'un éclat métallique.

On trouve quelquefois dans l'intérieur des laves volcaniques un silicate de fer  $(\text{FeO})^3, 2\text{SiO}^3$ , d'un blanc grisâtre, qui noircit rapidement au contact de l'air en absorbant à la fois l'oxygène et l'humidité, et se transforme en un silicate double qui a pour formule :



Ce corps présente la même composition que l'*hisingerite* des minéralogistes; il est beaucoup moins fusible que le silicate tribasique, et se forme quelquefois dans les hauts fourneaux.

La matière d'un gris blanc, connue sous le nom d'*arbre de Mars*, qui entoure au bout de quelque temps un cristal de sulfate de fer plongé dans la *liqueur des cailloux* (mélange de silicate et de carbonate de potasse), est formée de carbonate de potasse et de silicate basique de protoxyde de fer; ce composé a pour formule :  $(\text{KO}, \text{CO}^2), (\text{FeO})^6, \text{SiO}^3$ .

(M. MULDER.)

Le silicate neutre de sesquioxyde de fer,  $\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{SiO}^3)^3, \text{HO}$ , ou *anthosidélite*, est un minéral fibreux, d'un aspect chatoyant, d'une densité égale à 3,98, plus dur que le feldspath, difficilement fusible.

La silice se trouve souvent en combinaison dans un même minéral, avec le protoxyde et le sesquioxyde de fer.

Enfin, on peut préparer par voie sèche plusieurs silicates de protoxyde et de sesquioxyde de fer, et il existe dans la nature des combinaisons de silicates de sesquioxyde de fer avec les silicates de chaux, de magnésie, de manganèse et de soude.

## SULFOSELS DE FER.

SULFARSÉNIATE DE PROTOXYDE DE FER.  $(\text{FeS})^2, \text{AsS}^5$ .

Le sulfarséniate de protoxyde de fer affecte la forme d'un précipité brun foncé, qui devient bientôt tout à fait noir. Il se décompose et prend une couleur de rouille foncée lorsqu'on le soumet à la dessiccation. Dans

ce cas, une portion du fer s'oxyde, tandis que l'autre forme, avec le soufre et le persulfure d'arsenic, du sulfarséniate de sesquioxyde de fer.

**SULFARSÉNIATE DE SESQUIOXYDE DE FER.  $Fe^2S^3, AsS^5$ .**

Le sulfarséniate de sesquioxyde de fer est précipité par le sulfarséniate de potasse ou de soude, sous forme d'une masse floconneuse d'un gris sale, tirant sur le vert.

Le précipité se dissout en partie dans un excès du réactif; la liqueur devient presque noire, et laisse un résidu noir insoluble. Le sulfosel basique se précipite plus lentement; mais ils présentent l'un et l'autre les mêmes propriétés.

**SULFARSÉNITE DE PROTOXYDE DE FER.  $(Fe^2S)^2, AsS^3$ .**

Le sulfarsénite de protoxyde de fer affecte la forme d'un précipité brun foncé, presque noir, qui se dissout en jaune brun dans un excès du précipitant. Il devient brun grisâtre en se desséchant, et donne, par la trituration, une poudre verdâtre foncé.

**SULFARSÉNITE DE SESQUIOXYDE DE FER.  $Fe^2S^3, (AsS^3)^5$ .**

Le sulfarsénite de sesquioxyde de fer se présente sous l'aspect d'un précipité vert-olive, soluble dans un excès du réactif, en donnant naissance à une liqueur noire.

La dessiccation le change en une poudre d'un beau vert jaunâtre. Il fond très-facilement, devient translucide et jaunâtre.

Le sulfarsénite de sesquioxyde de fer se décompose à la chaleur rouge, et laisse du sulfure de protoxyde de fer exempt d'arsenic.

**SULFOCARBONATE DE PROTOXYDE DE FER.  $FeS, CS^2$ .**

Le sulfocarbonate de protoxyde de fer est une liqueur d'un rouge vineux foncé, qui brunit peu à peu et paraît noire comme de l'encre. Un excès du précipitant donne à la liqueur une couleur plus foncée; un excès d'oxysel de protoxyde de fer précipite la combinaison sous forme d'une poudre noire.

**SULFOCARBONATE DE SESQUIOXYDE DE FER.  $Fe^2S^3, CS^2$ .**

Le sulfocarbonate de sesquioxyde de fer présente l'aspect d'un précipité brun foncé, qui s'agglomère bientôt en grumeaux. Il est tout à fait insoluble dans l'eau; soumis à la dessiccation, il donne une poudre couleur de terre d'ombre. Par la distillation, il produit du soufre avec un résidu de sulfure de protoxyde de fer.

**MINÉRAUX DE FER.**

Le fer se trouve dans tous les terrains; on le rencontre dans un grand nombre d'espèces minérales que l'on peut classer de la manière suivante :

FER MÉTALLIQUE.....	Fer météorique.
MINÉRAUX OXYGÉNÉS.. ..	{ Peroxyde anhydre. Peroxyde hydraté. Oxyde magnétique. Franklinite.
MINÉRAUX SULFURÉS ET TELLURÉS ...	{ Pyrites jaunes et blanches. Pyrites magnétiques. Sulfates. Tellurures.
MINÉRAUX PHOSPHORÉS ET ARSÉNIÉS..	{ Phosphates. Arséniure. Arséniosulfure. Arséniates. Arséniosulfates.
MINÉRAUX SILICÉS.....	Silicates très-nombreux.
MINÉRAUX CARBONÉS.....	{ Carbonates. Oxalate (humboldtite).
MINÉRAUX A ACIDES MÉTALLIQUES....	{ Chromites. Tungstates. Tantalites et tantalates. Titanates.

Nous avons déjà parlé de plusieurs de ces minéraux; mais nous avons maintenant à insister sur leurs propriétés minéralogiques et leur gisement.

FER NATIF. — AÉROLITHES.

Le fer natif contient souvent du nickel, du graphite et de la pyrite. Sa structure est ordinairement cristalline; on la met en évidence en traitant le métal par de l'acide azotique. Sa densité est représentée par 6,71.

Le fer métallique qu'on trouve dans la nature se rencontre généralement dans les pierres météoriques; tantôt il forme la masse entière des aérolithes, tantôt il s'y trouve seulement disséminé.

Le fer natif présente quelquefois la malléabilité, la ténacité, et même l'aspect du fer ordinaire. On l'a rencontré dans plusieurs localités.

On en a trouvé une masse du poids de 1,500 kilogrammes à Olumpa, près de San-Yago, où elle est enfoncée dans un terrain argileux. M. de Humboldt a rencontré des masses de fer natif, également très-considérables, au Pérou et au Brésil.

Les Maures ont exploité pendant longtemps, au Sénégal, une immense masse de fer natif qui n'avait besoin que d'être forgée.

On a trouvé à Aken, près de Magdebourg, sous les pavés de la ville, une masse de fer qui pesait 80 kilogrammes, et qui avait les qualités de l'acier.

Nous donnons ici la composition de quelques-unes des masses de fer qu'on a trouvées à la surface de la terre, et dont l'origine est attribuée à des phénomènes astronomiques; on remarquera que tous ces fers contiennent une quantité plus ou moins considérable de nickel.

	FER.	NICKEL.	CHROME.	SOUFRE.	SILICE.	MAGNÉSIE.
Fer de Sibérie, par Klaproth...	98,60	1,20	»	»	»	»
Fer de Sibérie, par Berzelius...	89,27	10,73	»	»	»	»
Fer de Brahim, par Laugier...	91,50	1,50	0,50	1,00	3	2,00
Fer de Hrasina, par Holger...	88,16	11,84	»	»	»	»
Fer de Santa-Rosa, par M. Bous-singault.....	91,40	8,59	»	»	»	»
Fer du Cap, par Wehrle.....	89,27	10,73	»	»	»	»
Fer de Grasse, par M. le duc de Luynes.....	87,63	17,37	»	»	»	»

Les pierres qui portent les noms de *pierres météoriques, aérolithes, bolides, pierres tombées du ciel, météorites*, ont en général un aspect grisâtre, et sont recouvertes d'une écorce ou croûte noire ordinairement vitreuse et luisante; elles présentent la texture des roches granitoïdes; on a pu retirer des météorites, par des moyens mécaniques, des cristaux de pyroxène, de labrador, de fer sulfuré magnétique, de fer natif, etc.

(M. G. ROSE.)

Les aérolithes contiennent presque toujours une proportion considérable de fer, et souvent du cobalt, du nickel, du chrome, du manganèse, de l'étain, du cuivre, du soufre, du carbone, du silicium, du phosphore, et une quantité très-faible d'une substance mal définie, qui paraît se comporter comme un nouveau corps simple.

(BERZELIUS.)

On a divisé les météorites en deux classes: la première comprend les pierres alumineuses; la seconde est formée par les pierres météoriques non alumineuses.

(M. DUFRÉNOY.)

Voici la composition de quelques-unes de ces pierres:

*Pierre météorique alumineuse tombée à Juvenas et analysée par Laugier.*

Silice.....	40,0	Oxyde de manganèse.....	6,5
Alumine.....	10,4	Potasse.....	0,2
Magnésie.....	0,8	Soufre.....	0,5
Chaux.....	9,2	Chrome.....	1,0
Oxyde de fer.....	23,5	Cendre.....	0,1

*Pierre météorique non alumineuse tombée à l'Aigle, analysée par Vauquelin.*

Silice.....	54	Oxyde de fer.....	36
Magnésie.....	9	Oxyde de nickel.....	3
Chaux.....	1		

*Pierre météorique alumineuse tombée à Château-Renard, analysée par M. Dufrénoy.*

Silice.....	30,13	Potasse.....	0,27
Alumine.....	3,82	Soude.....	0,86
Magnésie.....	38,13	Soufre.....	0,36
Chaux.....	0,14	Fer.....	7,70
Oxyde de fer.....	29,44	Nickel.....	1,55
Oxyde de manganèse.....	traces.		

*Pierre météorique non alumineuse tombée à Erxleben, analysée par Stromeyer.*

Silice.....	36,32	Alumine.....	1,60
Magnésie.....	23,58	Soude.....	0,74
Chaux.....	1,93	Soufre.....	2,95
Oxyde de fer.....	5,58	Fer.....	24,42
Oxyde de manganèse.....	0,71	Nickel.....	1,58
Oxyde de chrome.....	0,25		

Les deux analyses suivantes ont été faites récemment : la première, par M. Jackson, sur un aérolithe tombé à Dhumsalla dans l'Inde, la seconde par M. Damour, sur la pierre météorique de Chassigny, analysée déjà par Vauquelin.

*Pierre de Dhumsalla.*

Silice.....	40,0
Magnésie.....	26,6
Peroxyde de fer.....	27,7
Alumine.....	0,4
Fer métallique.....	3,5
Nickel métallique.....	0,8
	99,0

*Pierre de Chassigny.*

Silice.....	35,30
Magnésie.....	31,76
Protoxyde de fer.....	26,70
Protoxyde de manganèse.....	0,45
Oxyde de chrome.....	0,75
Potasse.....	0,66
Fer chromé, pyroxène...	3,77
	99,39

On a signalé la présence du brôme dans un aérolithe.

PEROXYDE DE FER ANHYDRE.

Le peroxyde de fer anhydre constitue plusieurs minéraux de fer, dont nous ferons connaître les principales propriétés.

*Fer oligiste métalloïde.*

Ses cristaux dérivent d'un rhomboèdre très-voisin du cube. Sa densité est égale à 5,22. Il est presque toujours légèrement magnétique, ce qui tient à la présence de traces d'oxyde de fer intermédiaire.

L'île d'Elbe renferme un gisement très-considérable de fer oligiste. Cet oxyde se trouve aussi à Framont, dans les Vosges.

Le fer oligiste constitue des dépôts plus ou moins considérables dans les terrains de cristallisation et les terrains de transition. Il forme des amas et des filons puissants, et quelquefois des montagnes entières. Il est abondant en France, en Allemagne, en Russie, etc. Il constitue un minerai de fer de bonne qualité.

*Fer oligiste spéculaire.*

On désigne sous ce nom des cristaux brillants de peroxyde de fer que l'on trouve parmi les produits volcaniques.

*Fer oligiste micacé.*

Ce minéral cristallise en tables hexagonales, douées d'un grand éclat métallique. On peut le diviser en petites paillettes translucides ; sa densité est égale à 5,25.

*Hématite rouge.*

L'hématite rouge est en masses mamelonnées, fibreuses, d'un rouge sombre, métalliques à la surface et très-dures. Elle est employée, à cause de sa dureté, pour faire des brunissoirs.

La densité de l'hématite est environ 5,0; elle contient souvent de l'oxyde de manganèse; elle devient alors presque noire.

*Fer oxydé rouge compacte.*

Cet oxyde est en grains arrondis, à cassure fibreuse; sa poussière est rouge. Cette variété est souvent mêlée d'oxyde de manganèse et de peroxyde de fer hydraté.

La *sanguine*, que l'on emploie pour faire des crayons rouges, est du fer oxydé rouge mêlé d'une matière terreuse; c'est cet oxyde qui colore les grès auxquels on a donné le nom de *grès rouges*. Le fer oxydé rouge compacte se trouve dans les mêmes gisements que le fer oligiste; on le rencontre quelquefois en couches dans les terrains secondaires (Gard et Ardèche).

## PEROXYDE DE FER HYDRATÉ. — FER OXYDÉ HYDRATÉ.

Cet oxyde se trouve dans tous les terrains; il est beaucoup plus répandu que l'oxyde anhydre.

Il est brun ou brun jaunâtre; sa poussière, dont la couleur tire sur le jaune, le fait distinguer de l'oxyde anhydre, dont la poussière est rouge; sa densité est 3,922; il perd son eau par la calcination et devient rouge. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et même dans l'acide oxalique. On le trouve très-rarement cristallisé; il se présente alors en cubes ou en octaèdres. Cette forme cristalline doit être considérée comme une épigénie provenant de la décomposition de la pyrite jaune  $\text{FeS}_2$ , sous l'influence des agents atmosphériques.

L'hydrate de peroxyde de fer est le plus abondant de tous les minerais de fer; il alimente plus des trois quarts des hauts fourneaux de France.

Il se rencontre en grandes quantités dans plusieurs formations, mais principalement dans le calcaire oolithique et dans une formation plus nouvelle que ces calcaires.

Dans la formation oolithique, les minerais de fer sont stratifiés avec les argiles et les bancs de calcaire; ces minerais ne sont jamais riches, et donnent presque toujours de mauvais fers, parce qu'ils contiennent du phosphore.

Les minerais granulaires de la formation plus moderne remplissent des crevasses ou sont disposés en bancs horizontaux qui alternent avec les argiles, les sables quartzeux et les grès. Ils sont rarement calcaires.

On a considéré pendant longtemps les minerais granulaires anhydres ou hydratés comme des *minerais d'alluvion*, parce qu'on pensait qu'ils avaient éprouvé un transport pendant lequel ils s'étaient arrondis; mais

il est bien démontré maintenant que ces minerais n'ont pas été roulés, et qu'ils se sont formés par des dépôts successifs autour d'un noyau de quartz ou d'argile.

Ces minerais contiennent depuis 40 jusqu'à 85 pour 100 de peroxyde de fer. La quantité d'eau qu'ils renferment s'élève à 10 ou 15 pour 100 ; on y trouve quelquefois jusqu'à 15 pour 100 de peroxyde de manganèse, et en outre de la silice et de l'alumine.

On distingue dans l'espèce *fer oxydé hydraté* les variétés suivantes :

#### *Hématite brune.*

Ce minerai est analogue, sauf la couleur, à l'hématite rouge ; il se trouve en concrétions sous la forme de stalactites et de rognons ; il est d'un brun noirâtre et forme des filons puissants dans les terrains anciens et dans les terrains de transition. Les Pyrénées offrent de beaux gisements d'hématite brune.

#### *Fer oxydé géodique. — Ætite.*

Ce minerai constitue des rognons, des boules informes. Le centre de ces boules est souvent occupé par un noyau d'argile endurcie par un ciment ferrugineux.

La formation de ce corps est due sans doute à des infiltrations ferrugineuses qui ont déposé du peroxyde de fer hydraté autour d'une masse d'argile qui, en se desséchant, a formé un noyau solide.

#### *Minerai de fer en grains.*

Ce minerai se présente sous la forme de petits grains sphériques, composés ordinairement de couches concentriques.

Les minerais en grains forment la richesse en fer des départements du centre de la France. Ils appartiennent aux terrains tertiaires moyens, qui recouvrent les plateaux du calcaire jurassique et de la craie ; on les désigne improprement sous le nom de *minerais d'alluvion*.

#### *Minerai de fer oolithique.*

Ce minerai se compose de grains très-petits, soudés ordinairement ensemble, et constituant des roches que l'on a désignées sous le nom d'*oolithes*, en les comparant aux œufs de poisson. Le minerai de fer oolithique est formé en grande partie d'hydrate de peroxyde de fer mélangé d'une certaine quantité de silicate et d'aluminate de fer.

#### *Lake-Ore.*

Le minerai ferrugineux qui est connu sous le nom de lake-ore (minerai de lac) est l'œuvre directe d'infusoires vivant au sein des eaux douces. Il se rencontre dans divers lacs et cours d'eau de la Suède, mais principalement dans la province de Smaland, située dans la partie méridionale de

ce pays. Ce minerai affecte cinq formes différentes, que l'on désigne en Suède par autant de noms particuliers.

Il renferme de 20 à 60 pour 100 d'oxyde de fer mêlé à de l'oxyde de manganèse, à 10 pour 100 de chlore et à quelques centièmes d'acide phosphorique. Il se trouve toujours dans les bas-fonds des lacs.

Les gisements peuvent avoir jusqu'à 200 mètres de longueur, de 5 à 10 mètres de largeur, et de 22 à 81 centimètres d'épaisseur.

En l'examinant avec soin, on aperçoit dans chaque grain l'animal à l'état pétrifié, mais bien reconnaissable encore à sa forme et à sa couleur; et il est bien probable que la petite quantité d'acide phosphorique que décèle l'analyse est due à l'existence de ces êtres qui, après avoir accompli leur tâche au fond des lacs, s'enveloppent dans le métal pour mourir en repos.

La pêche de ce minerai se fait à la fin d'automne, lorsque l'eau des lacs est couverte d'une glace déjà épaisse de 7 à 8 centimètres. Le pêcheur y creuse un trou d'un mètre de diamètre qui lui permet d'enfoncer jusqu'au fond du lac, à l'aide d'une longue perche, un crible, puis un râteau à l'aide desquels il amène à la surface le minerai mêlé de sable et d'argile. Les usines de Suède, et même de la Prusse, tiennent aujourd'hui en grande estime le minerai de lac, et en font une importante consommation.

(M. SJOGREÉN.)

#### OXYDE DE FER MAGNÉTIQUE. — FER OXYDULÉ.

Cet oxyde forme souvent des couches très-épaisses dans les terrains anciens; il est presque toujours accompagné de roches talqueuses, serpentineuses et amphiboliques.

Lorsqu'il est pur, il est d'un noir grisâtre, magnétique, et le plus souvent magnéti-polaire. Sa densité est 5,09; il cristallise en octaèdres; il est faiblement attaqué par l'acide azotique, mais il se dissout très-facilement dans l'acide chlorhydrique et dans l'eau régale.

Lorsqu'il est pur, comme celui que l'on trouve en Suède, il contient 31 pour 100 de protoxyde de fer et 69 de peroxyde. Il constitue un excellent minerai de fer.

#### *Franklinite.*

Ce corps ressemble beaucoup à l'oxyde magnétique; il est ordinairement en masses amorphes, présentant quelques faces cristallines qui appartiennent à un octaèdre régulier. Il est magnétique, mais non magnéti-polaire, et présente la composition suivante :

Peroxyde de fer.....	66
Oxyde rouge de manganèse.....	16
Oxyde de zinc.....	17
	<hr/>
	99

#### SULFURES DE FER.

On rencontre en abondance dans la nature des combinaisons de fer et

de soufre qui ont été décrites avec détail à l'article *Sulfures de fer*. On distingue principalement le *fer sulfuré jaune (pyrite jaune)*, et la *pyrite magnétique*. Les sulfures de fer ne peuvent pas être considérés comme des minerais de fer.

## PHOSPHATES DE FER.

Il existe plusieurs phosphates de fer natifs ; ces minéraux sont ordinairement à base de protoxyde : on en cite cependant qui contiennent du peroxyde de fer.

## SILICATES DE FER.

Le protoxyde et le peroxyde de fer, seuls ou associés à d'autres bases, forment avec la silice des minéraux très-différents, parmi lesquels on distingue la *chloropale*, les *grenats*, etc. Quelques-uns de ces silicates sont exploités comme minerais.

## CARBONATE DE FER.

On distingue deux variétés principales de fer carbonaté : le *fer carbonaté cristallin* ou *fer spathique*, et le *fer carbonaté compacte*.

*Fer spathique.*

Ce corps n'existe que dans les terrains primitifs et les terrains de transition (Isère, Styrie, Westphalie) ; il est d'un blanc jaunâtre ; il cristallise en rhomboédres. Sa densité est 3,8.

Le carbonate de fer natif contient toujours des carbonates de manganèse et de magnésie ; il n'est pas attaqué par l'acide acétique, et se dissout lentement dans les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique.

Le fer spathique est décomposé par la chaleur blanche. Il s'altère lentement à l'air à la température ordinaire, et se transforme en peroxyde de fer sans changer de forme cristalline ; l'acide carbonique, qu'abandonne spontanément le carbonate de fer, se porte sur le carbonate neutre de magnésie que contient le fer spathique et le transforme en bicarbonate de magnésie soluble dans l'eau. Les fers spathiques qui sont arrivés à cet état de décomposition portent le nom de *mines douces* ; ces minerais sont très-recherchés parce qu'ils donnent du fer de très-bonne qualité.

*Fer carbonaté compacte et argileux.*

Ce minéral, plus spécialement connu sous le nom de *fer carbonaté lithoïde* ou de *fer carbonaté des houillères*, se trouve principalement dans les terrains de grès houiller ; il existe aussi dans les terrains houillers calcaires ; il forme tantôt des couches minces et bien réglées, tantôt des rognons de toutes grosseurs, disséminés dans la houille et les argiles qui l'accompagnent.

Le fer carbonaté lithoïde est compacte, gris noirâtre ; il est souvent pénétré d'argile bitumineuse et de houille ; et contient des phosphates de chaux et de fer, des pyrites et quelquefois de la blende.

Le minerai en rognons est beaucoup plus pur et plus riche en fer que le minerai en couches.

Quoique le fer carbonaté lithoïde donne un métal moins estimé que celui qu'on retire du fer spathique, cependant il devient un minerai très-précieux lorsqu'il se trouve en abondance dans un bassin houiller. C'est à cette réunion du minerai et du combustible dans la plupart des bassins houillers de l'Angleterre qu'il faut attribuer l'immense développement que la fabrication du fer a reçu dans ce pays ; malheureusement en France le fer carbonaté lithoïde ne se trouve que rarement dans les terrains houillers.

---

## MÉTALLURGIE DU FER.

On donne le nom de *minerai de fer* à toute matière contenant assez de fer pour qu'on en puisse retirer le métal industriellement. Comme de petites quantités de phosphore, de soufre ou d'arsenic, ôtent au fer toute sa ténacité, on rejette les minerais dans lesquels le fer est uni à l'un ou à l'autre de ces corps. On exploite cependant quelquefois un minerai formé d'hydrate de peroxyde de fer et de phosphate de fer ; il donne des fontes phosphoreuses, applicables à certains usages, et notamment au moulage des objets d'art.

Les seuls minerais exploités sont :

L'oxyde de fer magnétique ;

Le peroxyde de fer anhydre ou fer oligiste ;

Le peroxyde de fer hydraté ;

Le carbonate de protoxyde de fer (fer spathique ou fer carbonaté des houillères).

Le métallurgiste divise les minerais de fer en deux espèces principales : *mines terreuses* et *mines en roches*. Les premières sont formées par de l'hydrate de peroxyde de fer ; les secondes comprennent toutes les autres espèces.

Les différents minerais de fer contiennent des matières étrangères appelées *gangues*, principalement formées de silice et d'alumine en proportions variables. On réduit toujours les minerais de fer par le charbon en suivant deux méthodes différentes dont nous donnerons ici le principe.

Supposons d'abord que l'on fasse cette réduction en chauffant le minerai au contact du charbon sans ajouter aucun *fondant*. La gangue se combine avec une partie de l'oxyde de fer ; il se forme ainsi des silicates basiques qui entrent facilement en fusion et s'écoulent par l'action du marteau qu'on emploie pour battre la masse spongieuse de métal réduit. Cette masse s'agrége et donne du fer ductile. C'est le procédé qui est encore en usage dans les *forges catalanes* ; on ne l'applique qu'à des minerais très-riches, car on perd une quantité de fer d'autant plus grande que le minerai renferme plus de gangue.

Dans le traitement des minerais ordinaires, on ajoute une base qui puisse rendre la gangue fusible : cette base est la chaux. Il se forme ainsi un silicate double d'alumine et de chaux qui est beaucoup moins usible que le silicate d'alumine et de fer; aussi est-on obligé d'employer une température très-élevée. Le fer se combine alors avec une petite quantité de carbone; il passe ainsi à l'état de *fonte* et devient complètement liquide. Cette méthode, dans laquelle on opère un fondage général de la gangue et du métal réduit, porte le nom de *procédé des hauts fourneaux*.

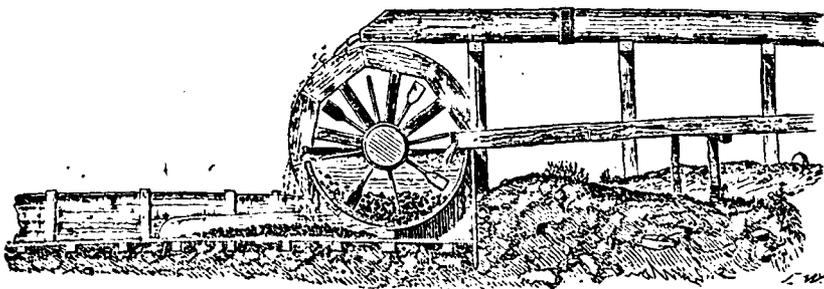
Avant de traiter un minerai par la méthode catalane ou par celle des hauts fourneaux, on doit le soumettre à une série d'opérations qui constituent la *préparation des minerais*.

#### PRÉPARATION DES MINERAIS.

Les minerais de fer, dont le prix de revient doit toujours être très-peu élevé, ne sont soumis qu'à des préparations mécaniques fort simples.

Les mines terreuses ne sont pas grillées; on se contente de les *débourber* dans un courant d'eau, en les remuant à la pelle ou au moyen d'une machine appelée *patouillet*.

Le patouillet (*fig. 5*) se compose d'une *huche* demi-cylindrique, de



*Fig. 5.*

bois ou de fonte, dans laquelle tourne l'arbre d'une roue hydraulique; cet arbre est armé de palettes courbes et de bras de fer recourbés deux fois à angles droits, qui agitent le minerai placé dans la huche et soumis à l'action d'un courant d'eau continu. L'eau bourbeuse s'écoule constamment par un déversoir supérieur. Le fond de la huche porte une large ouverture fermée par une porte que l'on enlève de temps en temps pour retirer le minerai lavé.

Les minerais argileux fortement agrégés sont souvent abandonnés à l'air pendant plusieurs mois avant d'être soumis au débouillage; l'argile se délite sous l'influence des agents atmosphériques et se détache ensuite plus facilement.

Les mines en roches, et quelquefois même les mines terreuses, sont *locardées* lorsque leur gangue est trop consistante et résiste à l'action du

patouillet. Le *bocard* est une batterie de pilons disposés comme ceux qui servent à la fabrication de la poudre (t. II, *fig.* 70); ces pilons, armés de têtes de fer, frappent sur une plaque de fonte très-épaisse sur laquelle on fait tomber le minerai qui est en même temps soumis à l'action d'un courant d'eau; les fragments de minerai et de gangue sont entraînés à travers une grille de fer verticale placée en avant des pilons.

Les mines en roches sont souvent grillées. Cette opération a pour but de rendre le minerai moins dur, plus poreux et plus facile à réduire, et d'expulser l'eau et l'acide carbonique qu'il renferme.

On peut exécuter le grillage en tas à l'air libre, ou dans des enceintes de maçonnerie, ou bien dans des fours à cuisson continue semblables aux fours à chaux. La forme et les dimensions de ces fours varient beaucoup dans les différentes usines.

#### MÉTHODE CATALANE.

La méthode catalane a pour résultat de donner immédiatement du fer malléable, sans passer par la fonte.

Dans cette méthode, la silice contenue dans la gangue produit avec l'oxyde de fer un silicate fusible qui constitue les scories. On perd ainsi une grande quantité d'oxyde de fer, et 100 parties de minerai ne donnent en moyenne que 33 pour 100 de fer métallique.

Quand on ajoute dans le foyer des minerais très-manganésifères, les scories deviennent riches en manganèse et pauvres en fer; il se produit alors de l'acier naturel en proportion très-notable.

Le minerai n'est soumis à la réduction qu'après avoir été préalablement grillé.

Les fourneaux dans lesquels s'opère la réduction sont des creusets à peu près rectangulaires (*fig.* 6). Le fond du creuset est formé d'une pierre de grès réfractaire. La paroi dans laquelle est placée la *tuyère* D se nomme la *varme* ou les *porges*; elle est formée de plusieurs masses de fer superposées. La tuyère est une épaisse feuille de cuivre rouge contournée sous forme de cône et non soudée; elle est inclinée sous un angle de 30 à 40 degrés. La paroi qui fait face à la tuyère porte le nom d'*ore* ou de *contrevent*; elle est courbe et formée de plusieurs pièces de fer comme la varme; à sa partie supérieure vient aboutir un plan incliné qui rejoint le sol de l'usine. Une des faces latérales du creuset porte le nom de *chio*; elle a une ouverture que l'on débouche de temps en temps pour faire écouler les scories. La face de chio est recouverte d'une plaque de fonte, appelée *restanque*, sur laquelle l'ouvrier appuie son ringard pour former le *massé*. Enfin, la paroi opposée à la face de chio (*cave* ou *rustine*) est un massif formé de pierres siliceuses réunies par de l'argile réfractaire, comme toute la maçonnerie du creuset.

La machine soufflante BAC employée dans les forges catalanes porte le nom de *trompe* (*fig.* 6). On fait arriver l'eau d'un ruisseau dans

un réservoir B, qui doit être élevé de 5 à 6 mètres au moins au-dessus du sol de la forge. L'eau tombe dans l'intérieur de deux tuyaux verticaux, appelés *arbres*, dont la partie supérieure *cc* est conique intérieurement; immédiatement au-dessous du rétrécissement ou *étranguillon*, les arbres portent quatre ouvertures obliques *aa*, par lesquelles l'air extérieur est aspiré et entraîné par l'eau. La

veine liquide vient se briser sur une forte planche ou *tablier*, placée dans l'intérieur d'une grande caisse de bois C; l'air entraîné se dégage et va se rendre dans un tuyau, appelé *porte-vent*, réuni par un autre tuyau en cuir à une buse de cuivre qui lance l'air dans la tuyère. La caisse porte près de son fond un tuyau recourbé *o* par lequel l'eau s'écoule en remontant

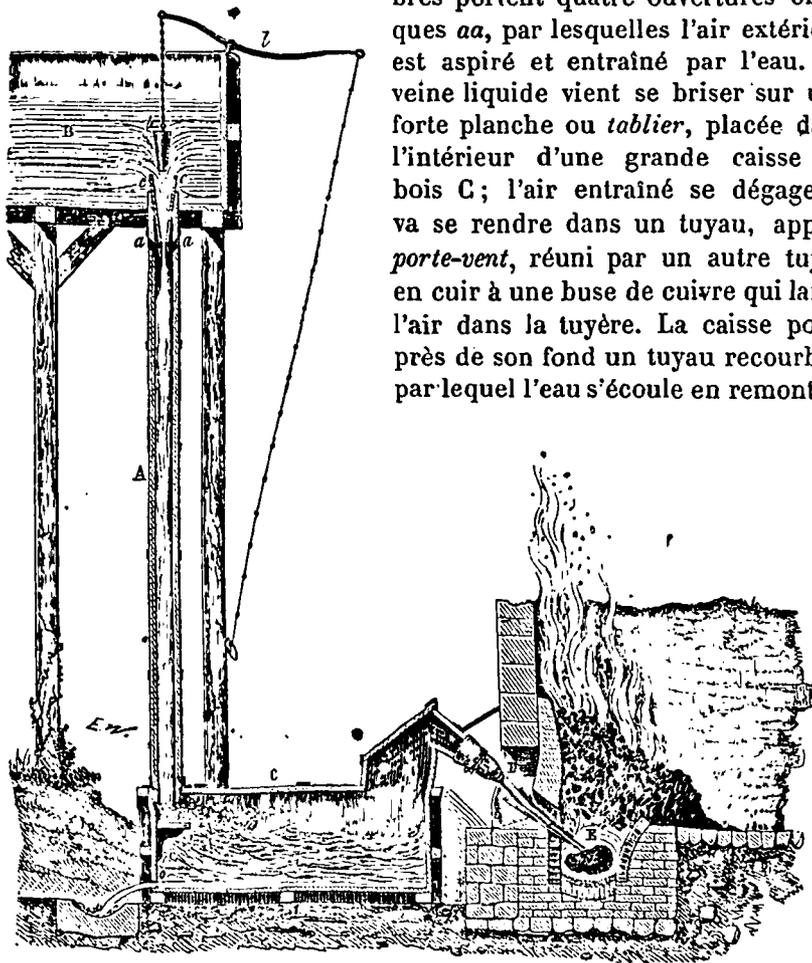


Fig. 6.

au-dessus du niveau qu'elle occupe dans la caisse, car la pression de l'air intérieur est plus forte que celle de l'atmosphère. On peut régler l'arrivée de l'eau dans chaque arbre au moyen d'une sorte de tampon *b*, qu'on manœuvre de l'intérieur de la forge par l'intermédiaire d'un levier *l*; ce qui permet de modérer à volonté l'action de la machine soufflante.

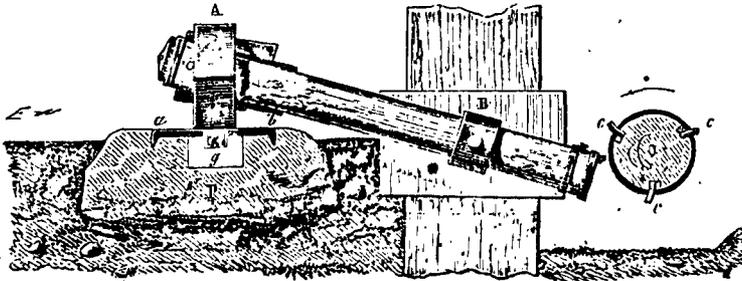
Le combustible employé généralement dans les forges catalanes est le charbon de bois.

On commence par introduire dans le creuset E du charbon incandes-

cent, jusqu'au-dessus de la tuyère, et l'on divise le foyer en deux parties au moyen d'une pelle. On place le minerai d'un côté, et de l'autre le charbon. Le combustible est toujours mis du côté de la tuyère. Lorsque le creuset est chargé, on retire la pelle qu'on avait placée d'abord pour empêcher le mélange du minerai et du charbon.

Lorsque le chargement est fait, on donne le vent d'abord avec précaution, et ensuite aussi fort que possible. Au-devant de la tuyère, le charbon se transforme en acide carbonique en présence d'un excès d'air; l'acide carbonique traversant ensuite une masse de charbon incandescent, passe à l'état d'oxyde de carbone, qui réduit le minerai. La température n'étant pas suffisamment élevée, le fer ne peut passer à l'état de fonte; au bout de deux heures, l'ouvrier commence à travailler dans le foyer avec un ringard, de manière à former le *massé*. On ajoute de temps en temps de nouvelles charges de minerai et de charbon; on profite de la chaleur du foyer pour forger les masses de fer provenant de l'opération précédente.

Vers la fin de l'opération, l'ouvrier fait écouler les scories en débouchant une petite ouverture que porte la face de chio à sa partie inférieure; et lorsqu'il juge que la réduction est complète, il rassemble les grumeaux de fer disséminés dans le creuset, en forme une masse appelée *loupe*, qu'il enlève et qu'il porte sous un lourd marteau ou *mail* A (*fig. 7*) mù



*Fig. 7.*

par une roue hydraulique; les scories s'écoulent sous l'action du marteau, le métal s'agrège; on le divise, au moyen de forts couteaux, en *lopins*, qui sont forgés et étirés en barres.

Dans les foyers catalans, une opération dure ordinairement six heures. On traite en une seule fois environ 470 kilogrammes de minerai qui consomment 500 kilogrammes de charbon et produisent 140 à 150 kilogrammes de fer *marchand*.

Le procédé des forges catalanes donne du fer très-pur et de bonne qualité; mais il ne peut s'appliquer qu'aux minerais très-riches. Le fer que l'on obtient ainsi est souvent mélangé de grains d'acier qui l'empêchent d'être laminé facilement; mais ce fer acièreux est fort recherché pour certains usages.

Nous décrirons maintenant le procédé des hauts fourneaux, dans le-

quel le fer est réduit en fonte, et qui permet l'exploitation des minerais même très-pauvres.

## FABRICATION DE LA FONTE.

Les fourneaux dans lesquels se produit la fonte portent le nom de *hauts fourneaux*. A partir du huitième siècle et dès le commencement, en Styrie, en Allemagne, en Suède, dans l'Alsace, on commença par faire usage d'appareils présentant la forme d'une pyramide tronquée assise sur sa base la plus large. Plus tard, on remplaça cette pyramide par deux cônes réunis par leur grande base. Par la partie supérieure, désignée sous le nom de *gueulard*, on chargeait le combustible et le minerai.

Après douze heures de travail, la masse était enlevée par des ouvertures pratiquées dans l'embrasure des soufflets. Quant au reste, il était évacué, non sans une grande perte de temps et de combustible.

Les produits obtenus par cette méthode étaient peu abondants et très-variables; tantôt on obtenait du fer, tantôt de l'acier ou de la fonte.

Dans le neuvième siècle, l'art des forges s'étendit vers le nord, dans la Bohême, dans la Saxe et dans le Hartz.

Les usines d'Espagne et celles des Pays-Bas prospéraient dans le dixième siècle.

L'époque et la contrée où les appareils précédents furent convertis en hauts fourneaux n'est pas bien déterminée. En Angleterre, on coula déjà beaucoup de bouches à feu en fonte de fer dans le seizième siècle (en 1547) : il est donc certain que l'on y connaissait alors ces appareils.

L'emploi du coke dans les hauts fourneaux date de 1720. Sturtevant prit, en 1612, une patente pour l'emploi de cette substance. De semblables patentes furent données à Ravenson en 1613, et à Dudley, en 1619; mais il s'écoula près d'un siècle encore avant que la fusion des minerais de fer par le coke, dans les hauts fourneaux, fût couronnée de succès. Cette découverte passa d'Angleterre en Sibérie en 1795. En France, la création de la première usine où l'on fit usage du coke pour le traitement du fer, date de 1781.

Le traitement des minerais de fer dans les hauts fourneaux exige un fondage complet : le fer réduit se combine avec une certaine quantité de carbone, et produit de la *fonte*, qui est plus fusible que le fer; les différentes substances qui forment la gangue doivent elles-mêmes entrer en fusion à l'aide de fondants convenables; elles forment ainsi le *laitier*.

Lorsque la gangue d'un minerai est argileuse, on y ajoute, pour la faire entrer en fusion, une certaine quantité de carbonate de chaux, que les ouvriers appellent *castine*, et qui forme, avec la silice, un silicate d'alumine et de chaux, fusible à la température élevée du haut fourneau.

Si la gangue est calcaire, on ajoute au minerai une matière siliceuse que l'on nomme *erbue*. Mais, le plus souvent, on mélange en propor-

tion convenable les minerais calcaires et les minerais siliceux ou argileux.

Le revêtement intérieur d'un haut fourneau est construit en briques réfractaires et en pierres siliceuses, pouvant supporter une température très-élevée sans entrer en fusion.

La forme générale des hauts fourneaux est celle de deux troncs de cône opposés base à base, réunis le plus souvent par une courbure douce, pour éviter les angles rentrants qui nuiraient à la marche de la flamme ou à celle des minerais dans l'intérieur du fourneau; souvent aussi les deux cônes sont opposés base à base, sans courbure douce au raccordement.

Le tirage d'un fourneau ordinaire serait tout à fait insuffisant pour produire, dans le haut fourneau, la température qui doit déterminer la fusion du laitier et de la fonte; on y fait arriver le vent d'une ou plusieurs tuyères, qui sont alimentées par une machine soufflante mue par une roue hydraulique ou une machine à vapeur. Leur nombre peut aller jusqu'à neuf.

Les premières machines soufflantes employées pour activer le tirage

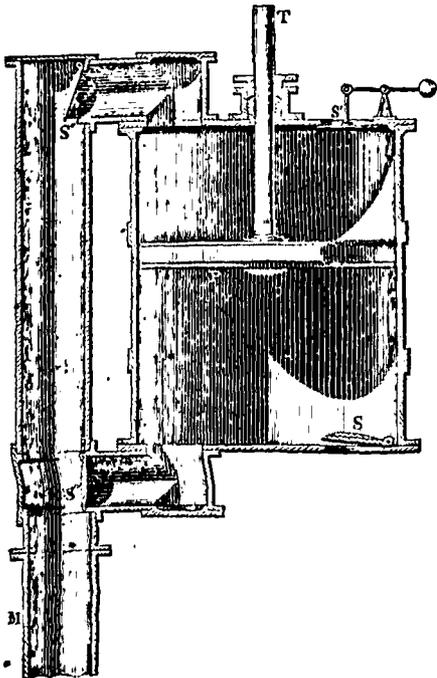


Fig. 8.

des hauts fourneaux étaient des soufflets de cuir qui furent ensuite remplacés par des soufflets de bois, formés de deux caisses prismatiques s'emboîtant exactement l'une dans l'autre. La plupart des grandes usines font maintenant usage de machines beaucoup plus puissantes, qui se composent d'un grand cylindre de fonte dans lequel se meut un piston P (fig. 8). Chacune des deux bases du cylindre porte deux ouvertures munies de soupapes à clapet S, S', S'', S''' : S et S' s'ouvrent de dehors en dedans et font communiquer l'intérieur du cylindre avec l'atmosphère; S'' et S''' s'ouvrent au contraire de dedans en dehors, dans un tuyau M qui porte le vent aux tuyères. La tige T du piston reçoit un mou-

vement rectiligne alternatif d'une roue hydraulique ou d'une machine à vapeur; le plus souvent cette tige est attachée par un parallélogramme articulé au balancier d'une machine à vapeur. Lorsque le piston s'élève, l'air se trouve comprimé dans la partie supérieure du corps de pompe; la soupape S se ferme, tandis que S'' s'ouvrant, l'air est chassé par

le piston dans le tuyau M; pendant ce temps la soupape S s'ouvre, et la soupape S'' reste fermée, car la force élastique de l'air contenu dans le cylindre, au-dessous du piston, devient plus faible que la pression de l'atmosphère. Mais lorsque le piston redescend, il comprime l'air au-dessous de lui; la soupape S se ferme, tandis que l'air pénètre dans le tuyau M en soulevant S''; pendant la descente du piston, S'' reste fermée, tandis que S' s'ouvrant, l'air extérieur pénètre dans le cylindre au-dessus du piston. Le courant d'air fourni par ce genre de soufflerie diminue périodiquement de vitesse dans les moments où le piston arrive aux *points morts*, c'est-à-dire aux instants où se termine l'ascension ou la descente; on régularise le courant en plaçant, entre le tuyau M et les tuyères, un vaste réservoir où l'air injecté par la machine se maintient sous une pression constante, comme on peut le constater au moyen d'un manomètre qu'on met en communication avec ce réservoir ou *régulateur*.

Les hauts fourneaux au charbon de bois reçoivent, par minute, au moins 40 mètres cubes d'air, sous une pression qui varie de 2 à 6 centimètres de mercure; pour les hauts fourneaux au coke, la quantité d'air lancée par la machine soufflante doit s'élever à 80 ou 100 mètres cubes par minute sous une pression comprise entre 8 et 19 centimètres de mercure, mesurée aux tuyères.

Un haut fourneau se compose de différentes parties que nous allons décrire sommairement.

On appelle *gueulard* l'ouverture supérieure du haut fourneau AB, qui est ordinairement circulaire (*fig. 9*); c'est par le gueulard que se charge le fourneau, et que l'on entasse des couches alternatives de combustible, de minerai et de fondant.

Dans la partie BC, que l'on nomme *cuve*, l'oxyde de fer est réduit par l'oxyde de carbone; aussi a-t-on donné à la cuve la forme d'un tronc de cône dont la base est dirigée vers le bas, afin qu'elle resserre la colonne gazeuse ascendante, force les gaz à un contact plus intime et plus prolongé avec le minerai, et favorise ainsi l'action réductrice de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de fer.

CD représente le *ventre* du fourneau.

L'espace DE est appelé l'*étalage* ou les *étalages*. C'est dans cette partie que commence la carburation du fer et la réduction de l'oxyde de fer par le charbon; le contact des gaz avec les matières solides de la colonne descendante n'étant pas aussi nécessaire que dans la cuve, on comprend la forme évasée de l'étalage. La hauteur de la cuve est à celle des étalages comme  $2 \frac{2}{3}$  ou  $3 \frac{1}{5}$  est à un.

C'est dans la partie EF, qui est presque cylindrique, ou carrée, et que l'on nomme *ouvrage*, que la température est le plus élevée, et que la fonte et le laitier entrent complètement en fusion, pour passer ensuite dans le *creuset* G.

La paroi antérieure du creuset est formée par une forte pierre M,

que l'on appelle *dame*. Au-dessus de la dame est une sorte de voûte qui porte le nom de *tympe*; c'est par l'intervalle compris entre la tympe et l'*avant-creuset* que s'écoule constamment le laitier sur un plan incliné MN.

A côté de la dame se trouve un canal qui va de la partie inférieure du

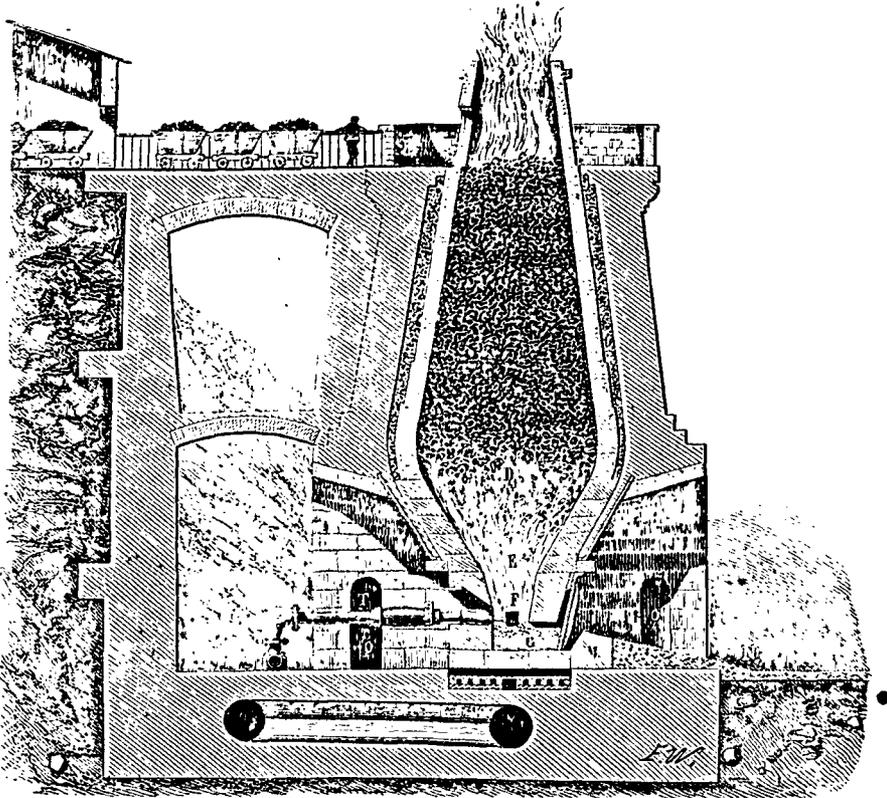


Fig. 9.

creuset au sol de l'atelier, et qui sert à conduire la fonte lorsqu'on fait la *coulée*. Pendant la réduction, le *trou de coulée* est fermé par un tampon d'argile mélangée de poussier de charbon.

La fonte vient se rendre dans des moules de sable, et forme ainsi des masses qui portent le nom de *gueuses*; dès que les gueuses sont coulées, on a soin de les recouvrir de sable pour que la chaleur qui s'en échappe fatigue moins les ouvriers qui nettoient le creuset.

On ne coule la fonte que toutes les douze ou vingt-quatre heures, suivant la hauteur du fourneau et les dimensions du creuset.

L'air est lancé dans le haut fourneau, immédiatement au-dessus du creuset, par une ou plusieurs tuyères. Les tuyères, devant résister à une température très-élevée, se composent ordinairement d'une double enveloppe de fonte de fer ou de cuivre, dans laquelle circule constamment

un courant d'eau froide : cette disposition permet de les exposer à la température d'un rouge blanc sans qu'elles entrent en fusion. Le courant d'air est amené dans l'intérieur de la tuyère par une *buse* de tôle réunie au *porte-vent* T par un tuyau flexible de cuir qui permet de donner à la buse une direction convenable.

Quand les hauts fourneaux n'ont qu'une seule tuyère, comme la plupart de ceux qui marchent au charbon de bois, elle est toujours placée sur l'une des faces du creuset adjacentes à la dame (*costières*). Lorsque chacune des *costières* est munie d'une tuyère, on a soin de ne pas les placer exactement en face l'une de l'autre, afin que les deux courants d'air ne se contrarient pas. Dans les hauts fourneaux qui ont trois tuyères, la troisième est placée dans la paroi du creuset qui est opposée à la dame (*rustine*). Le nombre des tuyères est souvent plus considérable ; certains hauts fourneaux en ont 5, 6, 8 et même jusqu'à 9.

L'enveloppe extérieure du haut fourneau, appelée *muraillement*, est traversée par des canaux destinés au dégagement de l'humidité, ce qui évite les fendillements dans la construction.

Le fourneau se charge par le haut ; on construit un plan incliné qui sert à monter le minerai et le combustible sur la plate-forme du gueulard. Souvent aussi on adosse le fourneau à une hauteur, en ayant soin de l'isoler du terrain par des voûtes de maçonnerie, pour éviter les infiltrations d'eau.

On pratique en général dans les fondations du haut fourneau des canaux destinés à réunir et à faire écouler les eaux.

La *chemise* du fourneau est construite en pierres siliceuses ou en briques très-réfractaires. Elle est séparée du muraillement extérieur par une couche de sable ou de matériaux réfractaires cassés qui empêche les pertes de chaleur, et permet aux parois de se dilater sans se fendre.

Cette disposition donne aussi la facilité de réparer l'intérieur du fourneau sans toucher au muraillement.

La hauteur des fourneaux varie avec la nature du combustible que l'on emploie. Elle est de 6 à 18 mètres pour les fourneaux au charbon de bois, et peut aller jusqu'à 20 mètres et souvent plus, pour les fourneaux qui sont alimentés par le coke.

Lorsque le fourneau est construit, on procède à la *mise en feu*.

Pour le dessécher, on allume d'abord du feu dans la chambre qui précède la dame. Il s'établit alors, par le gueulard, un tirage qui enlève une partie de l'humidité ; on attend quelques jours avant de mettre du charbon dans le creuset ; lorsqu'on pense que toute l'humidité s'est dégagée, on introduit du charbon allumé dans le creuset, on emplit peu à peu l'ouvrage, et l'on charge entièrement le fourneau de charbon, sans ajouter de minerai et sans donner de vent.

La dessiccation d'un fourneau doit se faire lentement. Pour les fourneaux à coke, elle ne doit pas durer moins de six semaines ou deux mois.

Quand le fourneau est en plein feu, on ajoute à chaque charge de combustible une quantité de minerai que l'on augmente successivement.

Lorsque le métal parait dans l'ouvrage, on donne le vent d'abord avec lenteur, et le courant d'air ne doit atteindre toute sa vitesse qu'au bout de deux ou trois jours.

Le plus souvent la fonte est grise.

Les combustibles généralement employés dans les hauts fourneaux sont le charbon de bois, le coke et le bois. On donne la préférence au coke dans toutes les localités où la houille revient à un prix peu élevé.

Certaines variétés de houille sèche sont employées directement dans les hauts fourneaux, sans calcination préalable.

*Procédé de M. Thoma.* — M. Thoma, directeur d'usines à fer en Hongrie, s'est proposé de scinder et d'accomplir séparément les trois opérations constituant les trois périodes de la production de la fonte dans le haut fourneau :

- 1° Calcination du minerai ;
- 2° Carburation du minerai calciné ;
- 3° Fusion.

La calcination du minerai en morceaux se fait dans un four à manche, en brûlant les gaz produits par des tourbes, des lignites ou autres combustibles. Ces gaz sont préalablement lavés dans un barboteur, afin de les dépouiller de produits sulfureux.

Le minerai, chargé au gueulard, est retiré par deux portes ménagées à la partie inférieure.

Il est bon d'éteindre les minerais calcinés aussitôt leur défournement, afin de les étonner et de les rendre ainsi plus faciles à casser en fragments de 5 à 6 centimètres cubes.

Ces fragments sont ensuite chargés dans un four à manche de construction spéciale, où ils sont soumis à l'action d'un courant de gaz ascendant, réducteur et chaud. Ils sont refroidis avant d'arriver au contact de l'air atmosphérique afin d'éviter leur oxydation.

Le fer ayant été réduit et carburé à une température à laquelle la silice ne peut se réduire, le produit obtenu est exempt de silicium.

Quand on a à traiter du minerai pulvérulent, la calcination et la carburation s'effectuent dans le même appareil, qui est un four à réverbère au gaz et à double sole.

Le four de fusion est un haut fourneau de dimension moyenne, avec les étalages faisant un angle de 60 à 70 degrés, et une cuve de 3<sup>m</sup>,50 à 4 mètres de hauteur munie de cinq tuyères.

Dans la composition des lits de fusion, on doit rechercher un laitier aussi fluide que possible.

M. Thoma recommande les dosages suivants :

	SILICE.	CHAUX.	ALUMINE.
1°.....	56 p. 100	30 p. 100	14 p. 100
2°.....	50	31	19
3°.....	40	38	22
4°.....	18	45	27

La fusion peut se faire au charbon de bois, au coke, au charbon de tourbe purifié et même à l'anthracite.

Les gaz du gueulard peuvent être employés à la calcination du minerai, à la carburation, au chauffage du vent, etc.

Cette nouvelle méthode se distingue par la facilité avec laquelle peuvent être dirigées les trois opérations rendues indépendantes, par la rapidité, la commodité des réparations, la simplicité du matériel et l'économie résultant de l'emploi de combustibles d'ordre inférieur, tandis que les hauts fourneaux ordinaires exigent des combustibles carbonisés de premier choix.

#### DE L'AIR CHAUD.

On a remplacé, il y a quelques années, dans les hauts fourneaux, l'air froid par de l'air chauffé de 150 à 300 degrés. La première idée de l'emploi de l'air chaud dans les hauts fourneaux date de 1819; elle est due à Neilson, directeur de l'usine à gaz de Glasgow, qui, de concert avec MM. Mac-Intosh et Wilson, fit ses essais sur les hauts fourneaux au coke de la Clyde (Écosse).

#### ÉNUMÉRATION DES EFFETS PRINCIPAUX DE L'AIR CHAUD.

1° *Accroissement de la température.* — L'emploi de l'air chaud accroît considérablement la température; tous les produits liquides sortent du fourneau dans un état plus grand de fluidité, les tuyères sont plus brillantes, le travail du fondeur est facilité, la fonte est plus grise et jette plus de graphite par un refroidissement lent.

2° *Refroidissement du gueulard.* — La flamme qui sort du gueulard diminue de force, la partie supérieure de la cuve se refroidit et il s'y dépose des cadmies abondantes lorsqu'on fond des minerais contenant du zinc.

3° *Économie de combustible.* — Il peut se brûler moins de charbon dans un temps donné, et, par conséquent, les charges descendent plus lentement. Cependant, la plus grande chaleur développée permet d'augmenter la dose de minerai et de diminuer celle du fondant, de sorte que la production journalière peut s'accroître.

4° *Remède contre les accidents.* — Un appareil à air chaud est un instrument sûr et facile à mouvoir, au moyen duquel on peut régler l'allure du fourneau, ce qui rend les dérangements moins fréquents et moins dangereux.

5° *Mise à feu facilitée.* — L'air chaud facilite, accélère et rend moins dispendieuses la mise à feu et la mise en train des hauts fourneaux, parce

qu'en resserrant le foyer, il diminue la hauteur de la partie de ces appareils dont on doit élever la température avec précaution.

6° *Altération de la qualité des fontes.* — La haute température qui règne dans les hauts fourneaux alimentés à l'air chaud favorise la réduction du silicium, de sorte que les fontes de moulage manquent de ténacité et que les fontes d'affinage s'affinent difficilement et donnent des fers qui cassent à froid. Cependant, l'air chauffé à un degré modéré, par exemple, à 100° C., n'altère pas assez la qualité des fontes pour balancer les avantages qu'il procure en facilitant le travail des hauts fourneaux.

7° *Traitement de certains minerais rendu plus facile et moins dispendieux.* — L'air chaud est un puissant auxiliaire pour le traitement des minerais réfractaires, et surtout de ceux qui sont difficiles à réduire, quoique très-fusibles, par exemple, des scories de forge.

8° *Désulfuration des fontes.* — De ce que l'air chaud permet d'employer dans le haut fourneau des mélanges plus réfractaires qu'à l'air froid, on peut diminuer la dose du fondant calcaire, si les minerais sont purs, ou l'augmenter si les minerais ou le combustible renferment du soufre ; car les mélanges deviennent réfractaires lorsqu'on emploie trop de calcaire, aussi bien que lorsqu'on en emploie une trop faible quantité. Or, un excès de calcaire est regardé comme avantageux pour forcer le soufre des minerais ou du combustible à se combiner avec les laitiers et non avec la fonte.

9° *Emploi des combustibles non préparés.* — L'air chaud facilite beaucoup l'usage de l'anhracite, de la houille crue et du bois vert ou desséché, dans l'alimentation des hauts fourneaux.

10° *Chute de mines.* — L'emploi de l'air chaud multiplie les chutes de mines parce que la nappe de charbon qui doit soutenir la charge de mine se trouve trop faible, et comme, en raison de sa pesanteur spécifique plus grande, la mine tend à descendre perpendiculairement, tandis que le charbon plus léger se porte vers la circonférence, il s'établit dans le fourneau une espèce d'entonnoir où la mine et la castine peuvent se précipiter en plus grande proportion que le charbon, qui ne peut plus supporter la charge.

(M. VALÉRIUS.)

L'air peut être chauffé dans des foyers particuliers, ou bien par la chaleur perdue des hauts fourneaux.

#### THÉORIE DU HAUT FOURNEAU.

Nous avons dit précédemment que pour faire entrer en fusion la gangue du minerai, il faut la transformer en un silicate double de chaux et d'alumine ; et que si cette gangue est siliceuse ou argileuse, on doit ajouter une certaine quantité de carbonate de chaux (castine) pour la rendre fusible.

L'addition du carbonate de chaux a aussi pour but de déplacer le protoxyde de fer, qui tend toujours à passer dans le laitier en formant un silicate fusible qui est irréductible par le charbon.

L'expérience a démontré que le silicate d'alumine et de chaux le plus fusible est celui dans lequel l'oxygène de l'acide est le double de celui

des deux bases. Il faut en outre que la chaux soit en excès par rapport à l'alumine.

Les bons laitiers présentent la composition suivante :

Silice.....	45 à 55 pour 100
Chaux.....	25 à 35 pour 100
Alumine.....	15 à 20 pour 100 au plus.

On doit, dans un haut fourneau à charbon de bois, tâcher d'obtenir des laitiers se rapprochant, par leur composition, du silicate qui entre le plus facilement en fusion.

On a remarqué que, dans un fourneau qui marche au coke, il y a de l'inconvénient à donner au laitier la composition précédente, parce que la fonte devient sulfureuse; on augmente alors la quantité de chaux, et l'on cherche à rapprocher le laitier d'un silicate dans lequel la quantité d'oxygène est la même dans l'acide et dans les bases; le soufre passe alors dans le laitier à l'état de sulfure de calcium.

Le meilleur laitier pour les fontes grises contient, sur 100 parties, 50 de silice, 30 de chaux et 20 d'alumine.

Lorsqu'on travaille en fonte blanche, il faut forcer un peu la proportion de chaux, et rendre ainsi le laitier plus fusible. Le travail en fonte blanche est ordinairement accompagné de laitiers contenant du protoxyde de fer.

• La présence du protoxyde de manganèse dans le laitier donne des résultats avantageux pour la production des fontes blanches; il augmente la fusibilité du laitier, fait passer du manganèse dans la fonte, et facilite l'affinage pour acier.

Le laitier devant recouvrir la fonte et la préserver ainsi de l'action oxydante de l'air qui entre par les tuyères, doit avoir une certaine densité pour ne pas être déplacé par le courant d'air.

Nous donnerons ici les résultats des analyses de quelques laitiers.

*Laitiers provenant de minerais oxydés.*

Silice.....	44,4	60,0	39,0
Chaux.....	28,4	20,6	19,6
Magnésie.....	1,6	7,2	2,4
Alumine.....	17,0	7,4	26,0
Protoxyde de fer.....	4,4	3,0	5,0
Protoxyde de manganèse.....	2,0	3,6	"
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	97,8	101,8	92,0

*Laitiers provenant de minerais carbonatés.*

Silice.....	56,0	64,0	45,4
Chaux.....	13,0	8,0	4,2
Magnésie.....	9,3	5,0	8,6
Alumine.....	6,5	9,0	4,6
Protoxyde de fer.....	5,0	9,0	1,8
Protoxyde de manganèse.....	9,5	7,0	33,4
Soufre.....	"	"	0,7
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,3	102,0	98,7

*Laitiers provenant de fourneaux chauffés au coke.*

Silice.....	35,4	46,6
Chaux.....	38,4	28,3
Magnésie.....	1,5	"
Alumine.....	16,2	18,8
Protoxyde de fer.....	1,2	1,8
Protoxyde de manganèse.....	2,6	2,6
Soufre.....	1,4	1,2
	<hr/>	<hr/>
	96,7	99,3

*Scories de forges catalanes.*

Silice.....	31,1	24,8
Protoxyde de fer.....	31,4	61,0
Protoxyde de manganèse.....	27,4	3,2
Chaux.....	3,2	3,0
Magnésie.....	2,4	1,6
Alumine.....	3,6	7,4
	<hr/>	<hr/>
	99,1	101,0

*Scories provenant de l'affinage de fontes communes.*

Silice.....	19,8	28,0	5,6
Protoxyde de fer.....	74,0	70,0	85,5
Protoxyde de manganèse.....	3,6	"	traces.
Chaux.....	1,8	0,4	2,4
Magnésie.....	"	"	"
Alumine.....	1,2	0,8	0,1
Acide phosphorique.....	"	"	4,7
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,4	99,2	98,3

(M. BERTHIER.)

La fluidité des laitiers, qu'on cherche à maintenir constante autant que possible, dépend de leur fusibilité et de la température qui existe dans le haut fourneau; et, comme cette température est très-différente dans les diverses espèces de hauts fourneaux, par exemple, dans les hauts fourneaux au coke et dans ceux au charbon de bois, et qu'elle varie, même d'un jour à l'autre dans chaque haut fourneau, suivant une foule de circonstances, on conçoit qu'il est impossible d'assigner une composition constante aux laitiers. Cependant, on admet qu'ils constituent ordinairement des bisilicates dans les hauts fourneaux au charbon de bois, et des silicates dans les fourneaux au coke.

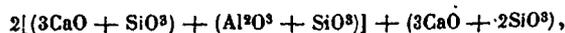
Laitiers de hauts fourneaux au charbon de bois.

	LAI TIERS DE GESBERG EN SUÈDE.		LAI TIERS DU GRAND-DUCHÉ DU RHIN (PRUSSE).		
Silice.....	58,600	61,06	49,57	48,39	37,80
Alumine.....	6,621	5,38	9,00	6,66	2,10
Protoxyde de fer.....	1,675	3,39	0,04	0,06	21,50
Protoxyde de manganèse.	2,806	2,63	25,84	33,96	29,20
Magnésie.....	10,466	7,12	15,15	10,22	8,60
Chaux.....	19,348	19,81	0,08	0,08	0,02
<b>TOTAUX.....</b>	<b>99,510</b>	<b>99,20</b>	<b>99,68</b>	<b>99,37</b>	<b>99,22</b>
	(M. ÖENGRÉN.)	(M. SJÖERGREEN)	(M. KIRSTEI.)		

Laitiers de hauts fourneaux divers au coke, décomposables par l'acide chlorhydrique.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
	Laitier à air chaud de Dudley (Angleterre).	Laitier de Blackwell (près Dudley).	Autre laitier de Blackwell.	Laitier à air froid de Tipton (Angleterre).	Laitier de Marchienne- au-Pont (Belgique).	Laitier à air chaud d'Oldbury (Angleterre).	Laitier de l'Espérance, à Seraing (Belgique).	Laitier de Gleiwitz (Silesie).
Silice.....	38,05	37,63	37,91	39,52	42,06	28,32	55,77	40,12
Alumine.....	14,11	12,78	13,01	15,11	12,93	24,24	13,90	15,37
Chaux.....	35,70	33,46	31,43	32,52	32,53	40,12	22,82	36,02
Magnésie.....	7,61	6,64	7,24	3,49	1,06	2,79	2,10	5,80
Protoxyde de manganèse..	0,40	2,64	2,70	2,89	2,28	0,07	2,52	5,80
Protoxyde de fer.....	1,27	3,91	0,93	2,02	4,94	0,27	2,12	1,25
Potasse.....	1,85	1,92	2,60	1,06	2,69	0,61	1,78	2,25
Sulfure de calcium.....	0,82	0,63	3,65	2,15	1,03	3,33	„	0,70
Phosphate d'alumine.....	„	„	„	„	0,31	„	„	„
Sulfate de chaux.....	„	„	„	„	„	0,26	„	„
<b>TOTAUX.....</b>	<b>99,81</b>	<b>99,66</b>	<b>99,56</b>	<b>98,76</b>	<b>99,91</b>	<b>100,09</b>	<b>100,41</b>	<b>101,51</b>
	(M. PERCY)		(M. FORBES.)		(M. PERCY.)		(M. FORBES)	(M. ELSNER)

Le laitier de Gleiwitz, est remarquable par la vertu hydraulique qu'il donne à la chaux lorsqu'on l'y mélange après l'avoir réduit en poudre fine. Sa composition peut être exprimée par la formule :



de sorte qu'il y a beaucoup de ressemblance, dans sa composition, avec la phrénite et avec les minéraux dits zéolithés, qui, tous aussi, jouissent d'une grande vertu hydraulique.

Cause de la fluidité de certains laitiers. — Les laitiers qui se solidifient brusquement, contiennent toujours une moindre quantité relative de silice que ceux dont la solidification se fait plus ou moins graduellement, ou qui, avant de se solidifier, passent par divers états mous.

Les premiers sont ordinairement des sous-silicates, tandis que les autres sont des bi ou des trisilicates. (N. SCHEERER.)

*Couleur et transparence des laitiers.* — Bien que la couleur des laitiers varie avec les minerais, cependant le bleu et le vert s'y rencontrent le plus fréquemment. Les minerais plombifères, fondus avec du coke, donnent des laitiers jaunes, et avec du charbon de bois, des laitiers gris clair. Les couleurs des laitiers, nuancées d'une manière infinie, sont d'autant plus claires que le fourneau est plus échauffé, deviennent plus sombres à mesure que la chaleur diminue, et passent au noir lorsqu'il y a surchage de mine. Les laitiers rubanés indiquent un mélange peu uniforme du minerai et de son fondant. — Les laitiers des hauts fourneaux au charbon de bois sont presque toujours vitreux et transparents; s'ils prennent un aspect lithoïde, compacte, émaillé, la température dans le haut fourneau est trop élevée. Les laitiers des hauts fourneaux au coke sont rarement transparents. Un laitier vitreux avec un noyau lithoïde indique une bonne marche de ces hauts fourneaux. (M. VALÉRIUS.)

*Coloration bleue des laitiers.* — Le principe colorant de plusieurs laitiers bleus est souvent l'oxyde bleu de titane. (M. KARSTEN.)

Mais si le titane possède la propriété d'amener quelquefois la teinte bleue que l'on remarque dans certains laitiers, il ne la produit pas toujours. (M. FOURNET.)

Quand on soumet du verre à bouteille de couleur verte à une dévitrification graduelle, on observe qu'au moment de la manifestation des premiers symptômes de l'opacification, il y a substitution d'une teinte bleu foncé au vert, et qu'à mesure que la première fait des progrès, la nuance contraire faiblit de manière à passer du bleu indigo au bleu lavande, puis au bleu de ciel pâle; en sorte que, finalement, il ne reste qu'un blanc d'émail; et ces effets ne sont certainement pas le résultat d'une suroxydation, puisqu'ils se manifestent simultanément au centre et à la superficie des masses vitreuses. Il faut donc admettre, en définitive, que la coloration en bleu des laitiers et des verres à bouteille est un effet pur et simple du même groupement moléculaire qui produit l'opacification.

Indépendamment des phénomènes ci-dessus mentionnés, les verres bleus offrent une autre circonstance très-remarquable, en ce que cette modification de la couleur est accompagnée d'un dichroïsme très-prononcé. Quand on taille ces verres en lames minces, avant qu'ils aient été complètement opacifiés, on voit que la lumière réfléchie fait paraître ces lames d'un bleu pur, tandis que, par transparence, elles sont douées de teintes jaunes plus ou moins verdâtres.

Les laitiers des hauts fourneaux au coke ont très-souvent un aspect cristallin; ceux des hauts fourneaux au charbon de bois paraissent avoir moins de tendance à cristalliser.

Les laitiers que l'exposition à l'air réduit en poudre peuvent être employés dans l'agriculture; la chaux qui en forme la base, ainsi que la

silice très-divisée, paraissent les rendre favorables à la culture des céréales.

Divers laitiers, par exemple, ceux de bocard des hauts fourneaux au charbon de bois, et plusieurs autres résidus d'usine ou de chauffage, appelés vulgairement *crayats*, peuvent rendre de grands services en agriculture, pour le drainage des terrains humides.

Certains laitiers ont la propriété de rendre hydraulique la chaux grasse, et peuvent servir à la fabrication des ciments.

Enfin, on emploie certains laitiers, dans les constructions, pour remplacer la pierre ou la brique.

A Muggeberg, dans la Lusace (Saxe), les laitiers sont coulés en briques, car ils sont extrêmement liquides au sortir du fourneau. (M. VALÉRIUS.)

Pour faire comprendre la théorie des réactions chimiques qui se produisent dans un haut fourneau, nous donnerons un résumé succinct des travaux importants d'Ebelmen, ainsi que ceux de MM. Bunsen et Plaifair, sur la composition des gaz des hauts fourneaux.

En examinant un haut fourneau en activité, on reconnaît que d'un côté on introduit par les tuyères une quantité d'air considérable, et que de l'autre on jette constamment par le gueulard des couches alternatives de minerai et de combustible.

Il faut donc considérer dans un haut fourneau deux colonnes de matières très-différentes : l'une, gazeuse, qui a un mouvement ascensionnel très-rapide ; l'autre, solide, qui s'abaisse lentement vers le creuset.

Ebelmen a pensé avec raison, que s'il était possible d'extraire des gaz d'un haut fourneau, à différentes hauteurs, on pourrait établir d'une manière précise la théorie du haut fourneau en déterminant la composition chimique de la colonne ascendante depuis sa sortie par le gueulard jusqu'à son origine à la tuyère.

Il se présente de grandes difficultés pour puiser avec certitude des gaz dans certaines parties du fourneau que parcourt la colonne ascendante ; on y parvient néanmoins en laissant plonger dans chacune de ces parties, pendant un temps suffisant, un tube aspirateur dont la matière doit être choisie d'après la température qu'elle doit supporter. Ainsi, au gueulard, dans la cuve, aux étalages mêmes, on peut puiser les gaz au moyen d'un tuyau de fonte ; tandis qu'à la partie inférieure de l'ouvrage, près des tuyères, il faut employer un tube de porcelaine luté, préservé de l'action immédiate du feu par une double enveloppe de fer et de terre réfractaire, et encore est-on obligé, dans ce cas, de ne donner qu'une partie du vent. Dans les expériences d'Ebelmen, le tube aspirateur se trouvait toujours en communication avec un tube rempli de ponce imprégnée d'acide sulfurique, qui faisait ainsi connaître le poids de la vapeur d'eau contenue dans les gaz.

Le gaz desséché arrivait dans un gazomètre à mercure d'une capacité de 1,600 centimètres cubes environ, ou dans un récipient rempli d'eau

recouverte d'une couche d'huile pour préserver le gaz de tout contact avec l'eau.

Le gaz desséché arrivait dans un appareil de Liebig, y cédait son acide carbonique et passait ensuite sur de l'oxyde de cuivre porté au rouge ; le carbone et l'hydrogène donnaient alors naissance à de l'acide carbonique et à de l'eau qui pouvaient être recueillis et pesés. L'azote était dosé directement.

Les premières expériences d'Ebellen furent faites sur deux hauts fourneaux dont l'un travaillait au charbon de bois, et l'autre avec un mélange de bois et de charbon.

*Gaz du gueulard.*

Acide carbonique.....	12,88
Oxyde de carbone.....	23,51
Hydrogène.....	5,82
Azote.....	57,79
	<hr/>
	100,00

La quantité de vapeur d'eau contenue dans ces gaz a varié de 9 à 4 pour 100 en volume, suivant que les gaz étaient puisés lorsque la charge du fourneau s'élevait au niveau du gueulard ou lorsqu'elle se trouvait au-dessous.

De 1<sup>m</sup>,33 à 2<sup>m</sup>,67 au-dessous du gueulard, la quantité de vapeur d'eau diminue rapidement, et les proportions des autres gaz restent les mêmes. A une distance de 2<sup>m</sup>,67 à 5<sup>m</sup>,67, l'eau disparaît complètement ; la proportion de l'acide carbonique et celle de l'hydrogène diminuent, tandis que celle de l'oxyde de carbone augmente.

*Composition des gaz pris au bas de la cuve.*

Oxyde de carbone.....	35,01
Hydrogène.....	1,92
Azote.....	63,07
	<hr/>
	100,00

On voit que dans cette partie du haut fourneau l'acide carbonique disparaît complètement, et qu'il est transformé en oxyde de carbone.

*Composition des gaz pris au bas de l'étalage.*

Acide carbonique.....	0,31
Oxyde de carbone.....	41,59
Hydrogène.....	1,42
Azote.....	56,68
	<hr/>
	100,00

*Gaz pris au niveau de la tympe.*

Oxyde de carbone.....	51,35
Hydrogène.....	1,25
Azote.....	47,40
	<hr/>
	100,00

Ces quatre dernières analyses ont été faites sur les gaz d'un haut fourneau travaillant au charbon de bois. Elles font connaître les modifications qu'éprouve la colonne gazeuse en traversant les couches de minerai et de combustible. On voit que si l'air introduit par les tuyères brûle le carbone en produisant d'abord de l'acide carbonique, ce gaz est immédiatement transformé en oxyde de carbone.

Nous devons faire remarquer que le gaz qui contient 51 pour 100 d'oxyde de carbone a été pris au niveau de la tympe et qu'il ne représente pas la composition normale de la colonne gazeuse ascendante ; car le mélange de laitier et de charbon qui recouvre la fonte dégage continuellement de l'oxyde de carbone, ce qui explique l'excès de ce gaz par rapport à l'azote.

• L'oxygène de l'air se changeant d'abord en acide carbonique, puis en oxyde de carbone, on conçoit que la colonne ascendante doit présenter successivement les deux compositions suivantes :

	I.	II.
Acide carbonique.....	20,8	»
Oxyde de carbone.....	»	41,6
Azote .....	79,2	79,2
	<hr/>	<hr/>
	100,0	120,8

L'hydrogène que l'on trouve dans les gaz jusqu'à la cuve est produit par la vapeur d'eau qui est décomposée par le charbon en hydrogène et en oxyde de carbone.

A mesure que la colonne gazeuse s'élève, la proportion d'oxyde de carbone diminue de 51 pour 100 à 23 pour 100, tandis que la quantité d'acide carbonique augmente. Ce changement de composition est dû à l'action de l'oxyde de carbone sur le peroxyde de fer, qui donne du fer métallique et de l'acide carbonique.

La quantité d'hydrogène augmente également, et elle est beaucoup plus forte au gueulard que dans les étalages.

Il peut sembler extraordinaire, au premier abord, de trouver de l'hydrogène dans un haut fourneau en présence du peroxyde de fer qui est réduit si facilement par ce gaz. Mais l'oxyde de carbone paraît avoir plus d'affinité pour l'oxygène que n'en a l'hydrogène ; si l'on fait passer une étincelle électrique dans un mélange d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, c'est l'oxyde de carbone qui se combine avec l'oxygène pour produire de l'acide carbonique, tandis que l'hydrogène reste libre. (M. W. HENRY.) Il est donc assez naturel de supposer que, dans un haut fourneau, ce soit l'oxyde de carbone qui agisse de préférence sur l'oxyde de fer et que l'hydrogène reste sans action. En supposant même que l'affinité de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène pour l'oxygène fût la même, c'est celui des deux gaz dont la proportion serait la plus considérable qui agirait de préférence ; or, comme dans le haut fourneau l'oxyde de carbone est toujours en plus grande quantité que l'hydrogène, on

conçoit que ce dernier gaz n'exerce aucune action sur l'oxyde de fer.

On peut déduire des expériences d'Ebelmen les conséquences suivantes :

1° Dans la cuve d'un haut fourneau le minerai et la castine perdent leur humidité et leur acide carbonique ; le combustible dégage aussi de la vapeur d'eau et des produits empyreumatiques.

C'est également dans la cuve que l'oxyde de carbone réduit le peroxyde de fer ; toutefois la réduction s'opère avec lenteur dans la partie voisine du gueulard ; car l'oxyde ne perd que  $\frac{1}{3}$  de son oxygène dans le haut de la cuve, tandis que dans une zone du fourneau très-peu étendue en hauteur et située un peu au-dessus du raccordement de la cuve et des étalages, on observe, au bout de deux heures au plus, que la quantité d'oxygène abandonnée s'élève à près de la moitié de celle que contient le peroxyde de fer.

Le minerai perd dans la cuve, par la réaction de l'oxyde de carbone sur le peroxyde de fer, les  $\frac{28}{33}$  de son oxygène ; les  $\frac{5}{33}$  restants sont éliminés depuis les étalages jusqu'à la tuyère, par l'action directe du carbone.

Ebelmen attribue la variation si subite de la vitesse de réduction des minerais au dégagement de l'acide carbonique de la castine et du minerai, quand ce dernier est calcaire.

Comme il est démontré que l'acide carbonique absorbe une grande quantité de chaleur latente pour passer à l'état gazeux, les gaz doivent se dépouiller, dans la zone où s'opère la calcination du carbonate de chaux, d'une partie de la chaleur sensible qu'ils possèdent, et perdre de leur énergie réductrice, soit par leur abaissement de température, soit par le mélange d'une nouvelle quantité d'acide carbonique. En s'appuyant sur des expériences de Dulong, Ebelmen établit aussi que la conversion de l'acide carbonique en oxyde de carbone doit être accompagnée d'un refroidissement considérable qui s'oppose à la réduction.

2° L'oxyde de fer qui a perdu, par l'action de l'oxyde de carbone, une grande partie de son oxygène, est réduit complètement par le charbon, dans la partie supérieure des étalages ; le fer se carbure au bas des étalages et se liquéfie, ainsi que le laitier, à  $0^m,03$  au-dessus des tuyères.

3° L'hydrogène qui provient de la décomposition de la vapeur d'eau par le charbon, et de la distillation des combustibles hydrogénés, reste sans action sur l'oxyde de fer.

4° Les métallurgistes admettent tous que la zone de fusion dans les hauts fourneaux est limitée à  $0^m,30$  au-dessus de la tuyère. A cette même hauteur, la transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone est complète ; cette réaction donne lieu à une absorption considérable de chaleur latente, par suite à un grand abaissement de température, et l'on peut dire que dans les hauts fourneaux il se fait deux combustions bien différentes : celle du charbon donne de la chaleur, tandis que la com-

bustion de l'oxyde de carbone produit du froid; il se forme de l'acide carbonique dans chacune de ces deux combustions.

Ebelmen a comparé les résultats précédents à ceux que donne un fourneau travaillant au coke.

La combustion du charbon de bois et celle du coke dans un haut fourneau présentent les différences suivantes :

Les gaz provenant de la combustion du coke, pris à 0<sup>m</sup>,24 au-dessus de la tuyère, contiennent des traces d'acide sulfhydrique. En outre, les différentes régions du haut fourneau chauffé au coke sont portées à des températures plus élevées que les régions correspondantes du haut fourneau chauffé au charbon de bois.

Dans un haut fourneau chauffé au coke, la colonne ascendante gazeuse éprouve les mêmes modifications que dans un fourneau au charbon. Mais comme le coke résiste plus longtemps à l'action de l'oxygène que le charbon de bois, et qu'il décompose plus lentement l'acide carbonique en oxyde de carbone, les changements de la décomposition de la colonne gazeuse sont moins rapides dans un haut fourneau au coke, et l'on trouve de l'acide carbonique dans les gaz pris dans le voisinage de la tuyère, ce qui n'arriverait pas dans le fourneau à charbon de bois.

Ces observations expliquent la nécessité où l'on se trouve d'augmenter la hauteur des fourneaux au coke.

*Composition des gaz extraits d'un fourneau au coke.*

	VOISINAGE de LA TUYÈRE.	À 0 <sup>m</sup> ,67 au-dessus de LA TUYÈRE.	AU GRAND VENTRE.	À LA MOITIÉ de LA CUVE.	AU GUEULARD.
Acide carbonique.....	8,11	0,16	0,17	0,68	7,15
Oxyde de carbone . . . .	16,53	36,15	34,01	35,12	28,57
Hydrogène.....	0,26	0,99	1,35	1,48	2,01
Azote.....	75,10	62,70	64,47	62,72	62,47
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

On voit, d'après ces analyses, que la colonne ascendante, arrivée aux étalages, ne contient presque plus d'acide carbonique, et que l'oxygène de l'oxyde de carbone est avec l'azote dans le même rapport que dans l'air atmosphérique; ce qui prouve que le minerai de la colonne descendante a perdu tout son oxygène lorsqu'il arrive au bas de la cuve; car autrement l'oxygène de l'oxyde de carbone serait avec l'azote dans une proportion plus forte que dans l'air.

Il résulte aussi des analyses précédentes, que les gaz pris au milieu de la cuve contiennent une quantité d'oxyde de carbone dont l'oxygène est avec l'azote dans le même rapport que dans l'air atmosphérique, ce qui démontre que jusqu'à cette région du fourneau il ne s'est encore pro-

duit aucune réaction entre la colonne ascendante et la colonne descendante, et que la réduction s'opère dans la partie supérieure de la cuve; aussi trouve-t-on une forte proportion d'acide carbonique dans les gaz qui sortent du gueulard.

Il faut en moyenne, dans un haut fourneau, deux fois plus de coke que de charbon de bois pour obtenir le même poids de la même nature de fonte. Quand on emploie du charbon de bois au lieu de coke dans les *cubilots* où l'on soumet la fonte à une nouvelle fusion, on trouve au contraire qu'il faut trois fois plus de charbon de bois que de coke pour refondre 100 kilogrammes de fonte. Ces deux résultats qui paraissent contradictoires ont été très-nettement expliqués par Ebelmen. (*Ann. des mines*; t. V, 1844, p. 32 et suiv., et p. 63.)

*Expériences de MM. Bunsen et Plaisir sur le haut fourneau à la houille crue d'Alfreton.* — L'appareil au moyen duquel on a puisé les gaz au-dessus des étalages, consistait en un système de tubes de fer d'environ 8 mètres de longueur, composé de tronçons de 0<sup>m</sup>,025 de diamètre intérieur, et de 1<sup>m</sup>,30 de longueur, qu'on vissait ensemble et que l'on rendait étanches au moyen d'un lut convenable. Ce système, qui descendait verticalement avec les charges dans le haut fourneau, était muni d'une échelle graduée, et s'adaptait, par son extrémité supérieure, à un tube de plomb qui conduisait les gaz dans des tubes de verre de 0<sup>m</sup>,10 de longueur et de 0<sup>m</sup>,018 de diamètre, effilés à leurs extrémités et réunis entre eux et avec le tube de plomb par des manchons en caoutchouc.

Les tubes convenablement remplis furent scellés avec précaution, et les gaz qu'ils contenaient, soumis à l'analyse eudiométrique. Les gaz au-dessus des étalages furent recueillis par des ouvertures percées dans la paroi antérieure du fourneau qui, en cet endroit, n'a qu'une faible épaisseur.

Le tableau suivant contient le résumé de toutes les analyses faites sur la colonne gazeuse du haut fourneau d'Alfreton marchant à la houille crue.

La composition est donnée en volumes.

*Gaz pris à diverses hauteurs dans le haut fourneau d'Alfreton.*

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Hauteur à partir du gueulard, en pieds anglais.	5	8	11	14	17	20	23	24	31
Azote (volumes).....	55,35	45,77	52,57	50,95	55,49	60,46	58,28	56,75	58,05
Acide carbonique.....	7,77	9,42	9,41	9,10	12,43	10,83	8,19	10,08	»
Oxyde de carbone.....	25,97	20,24	23,16	19,32	18,77	19,48	26,97	25,19	37,43
Gaz des houillères.....	3,75	8,23	4,58	6,64	4,31	4,40	1,64	2,33	»
Hydrogène.....	6,73	6,49	9,33	12,42	7,62	4,83	4,92	5,65	3,18
Gaz oléiant.....	0,43	0,85	0,95	1,57	1,38	»	»	»	»
Cyanogène.....	»	»	»	»	»	»	traces.	traces.	1,34
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Oxygène sur 72,2 d'azote.	24,9	23,6	24,6	19,5	25,7	23,7	28,2	27,7	22,8

Le cyanogène provient de la décomposition du cyanure de potassium qui se forme dans la partie inférieure du haut fourneau, par l'action de l'azote atmosphérique sur le charbon et l'alcali des cendres ou du minerai à la température de la réduction du potassium.

Le cyanure de potassium est volatil à de hautes températures. Arrivé dans la région du haut fourneau où se fait la réduction, il exerce son action connue comme agent réducteur, se résout en azote, en acide carbonique et en carbonate de potasse, dont les premiers sont évacués par le gueulard, tandis que le dernier redescend avec les charges au point où il peut se transformer de nouveau en cyanure de potassium, et de cette manière, une quantité assez notable de minerai se trouve réduite par une proportion relativement faible de cyanure de potassium, constamment régénéré dans les parties basses du fourneau.

Il résulte des nombres de ce tableau que la région du fourneau dans laquelle la houille se carbonise, s'étend jusqu'à une profondeur de 24 pieds.

La proportion de l'azote étant à son minimum, à une profondeur de 14 pieds, tandis que le gaz oléfiant et le gaz des houillères y sont à leur maximum, il faut que la distillation de la houille atteigne sa plus grande activité à cette profondeur.

Les gaz, jusqu'à une profondeur de 14 pieds, sont exempts de vapeur de goudron; mais à partir de ce point, jusqu'à une profondeur de 17 pieds, ils en sont abondamment chargés. La disparition de ces vapeurs dans les régions supérieures du fourneau démontre que, lors de leur passage à travers la couche de houille incandescente, elles éprouvent une décomposition au moyen de la haute température et de la vapeur d'eau; ce qui explique les rapports irréguliers qu'on observe dans les régions supérieures du fourneau, entre l'acide carbonique et le gaz oxyde de carbone.

*Analyse des gaz du haut fourneau au charbon de bois de Veckerhagen.*

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Profondeur à partir du gueulard (pieds anglais).....	2,8	4,2	5,7	7,2	8,5	11,3	14,2
Azote (volumes).....	62,34*	62,25	66,29	62,47	63,89	61,45	64,58
Acide carbonique.....	8,77	11,12	3,32	3,44	3,60	7,57	5,97
Oxyde de carbone.....	24,20	22,24	25,77	30,08	29,27	26,99	26,51
Gaz des houillères.....	3,36	3,10	4,04	2,24	1,07	3,84	1,88
Hydrogène.....	1,35	1,27	0,58	1,77	2,17	0,15	1,06
	400,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Oxygène pour 79 vol. d'azote.	25,6	27,4	18,9	22,2	21,2	26,9	22,8

*Expériences faites sur le haut fourneau au charbon de bois de Buerum (Norwège).*

Le minerai qui est traité dans ce haut fourneau est un mélange de fer

spéculaire (Eisenglanz) et de fer magnétique, auquel on n'a pas besoin d'ajouter de fondant, et qui rend en moyenne 40 à 42 pour 100 de fonte grise.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Profondeur à partir du gueulard (pieds anglais).....	5,5	8,2	10,8	13,5	16,1	19,3
Azote (volumes).....	61,43	62,65	63,20	64,28	66,12	64,97
Acide carbonique.....	22,20	18,21	12,45	4,27	8,50	5,69
Oxyde de carbone.....	8,01	15,33	18,57	29,17	20,28	26,38
Gaz des marais.....	3,87	1,24	1,27	1,23	1,18	0
Hydrogène.....	1,46	2,53	4,51	1,05	3,92	2,96
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Gaz combustibles.....	13,37	19,14	24,75	31,46	25,38	20,34
Oxygène pour les brûler....	12,13	11,50	14,09	17,58	14,47	14,68
Oxygène pour 79 d'azote....	31,3	31,0	24,3	22,3	19,9	21,2

(MM. SCHEERER et LANGBERG.)

#### EMPLOI DES GAZ DES HAUTS FOURNEAUX.

Les gaz des hauts fourneaux contiennent une quantité d'oxyde de carbone assez considérable pour que l'industrie ait pensé à en tirer parti en les brûlant.

On peut calculer approximativement la quantité de chaleur que l'on utilise dans un haut fourneau, et expliquer l'abaissement de température qui se produit au-dessus de l'ouvrage en s'appuyant sur les considérations suivantes :

Un volume de vapeur de carbone correspondant à 1 équivalent C, dont la combustion produit 2 volumes d'acide carbonique  $\text{CO}_2$ , dégage une quantité de chaleur représentée par 8080 unités, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de  $1^\circ$  la température de 8080 fois son poids d'eau.

L'expérience a démontré également que 2 volumes d'oxyde de carbone  $\text{CO}$ , qui contiennent 1 volume de vapeur de carbone, s'unissent en brûlant à 1 volume d'oxygène  $\text{O}$ , donnent 2 volumes d'acide carbonique  $\text{CO}_2$  et dégagent ainsi 5677 unités de chaleur. Par conséquent, 1 volume de vapeur de carbone C, en se transformant en oxyde de carbone  $\text{CO}$ , a dégagé une quantité de chaleur représentée par  $8080 - 5677$ , c'est-à-dire par 2403 unités.

En s'appuyant sur ces expériences, il est facile de démontrer que l'acide carbonique, en se changeant en oxyde de carbone, doit absorber et faire passer à l'état latent une quantité considérable de chaleur.

En effet, 1 volume d'acide carbonique, qui correspond à  $1/2(\text{CO}_2)$ , dégage en se produisant  $\frac{8080}{2} = 4040$  unités de chaleur. En faisant passer ce volume d'acide carbonique sur du charbon chauffé au rouge, il

s'opère une véritable combustion de charbon : 1 volume de vapeur de carbone  $\frac{C}{2}$  se trouve brûlé, et il se forme 2 volumes d'oxyde de carbone CO ; ces deux volumes d'oxyde de carbone, en brûlant, produiront 2 volumes d'acide carbonique  $CO + O = CO^2$  et dégageront 5677 unités de chaleur. Ainsi, par ces deux combustions opérées successivement, 2 volumes de vapeur de carbone C auront produit  $4040 + 5677 = 9717$  unités de chaleur ; tandis que le même volume de vapeur de carbone C, en brûlant directement et en se changeant immédiatement en acide carbonique  $CO^2$ , n'aurait dégagé que 8080 unités de chaleur. La différence  $9717 - 8080 = 1637$  représente la quantité de chaleur qui est devenue *latente* au moment de la conversion de 1 volume d'acide carbonique  $\frac{1}{2}(CO^2)$  en 2 volumes d'oxyde de carbone CO. C'est cette quantité de chaleur latente qui se dégage au moment où l'oxyde de carbone brûle pour former de l'acide carbonique.

On voit que lorsque 1 équivalent de carbone C se change en acide carbonique  $CO^2$ , il se fait un grand dégagement de chaleur, tandis qu'il se produit au contraire un abaissement de température dans cette combustion du carbone dans laquelle C s'ajoute à  $CO^2$  pour former de l'oxyde de carbone  $2CO$  : comme dans le haut fourneau, cette transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone se fait au-dessus de l'ouvrage, on doit observer dans cette partie un refroidissement considérable.

Il est facile maintenant de se rendre compte de la perte de chaleur que l'on réalise dans un haut fourneau.

Le charbon jeté au gueulard du haut fourneau, et que nous considérerons ici comme représentant 2 volumes de vapeur de carbone, se partage à peu près de cette manière : la moitié brûle dans l'ouvrage en produisant de l'acide carbonique et dégage 4040 unités de chaleur ; le gaz ainsi formé se combine dans les étalages avec l'autre moitié du combustible ; 1637 unités de chaleur passent à l'état latent dans cette réaction ; on peut regarder le gaz qui brûle en pure perte au gueulard comme contenant la totalité du carbone employé et pouvant dégager 5677 unités de chaleur, si l'on néglige la quantité de carbone qui entre en combinaison avec le fer et l'oxyde de carbone qui opère la réduction du minerai dans la cuve.

On peut donc admettre que dans un haut fourneau on n'utilise pas la moitié de l'effet calorique que le combustible peut produire. On a cherché depuis longtemps à utiliser cette quantité énorme de chaleur perdue.

M. Berthier annonça le premier qu'on pouvait employer les gaz des hauts fourneaux pour chauffer les chaudières des machines à vapeur.

Vers l'année 1809, M. Aubertot se servit des gaz des hauts fourneaux pour cuire de la chaux, des briques, ou même pour griller des minerais. Depuis plusieurs années on emploie ces gaz dans l'affinage de la fonte.

Les gaz se prennent à la partie supérieure du fourneau qui est fermé,

soit par une cloche, soit par une trémie. Il existe un très-grand nombre de dispositions pour cette prise de gaz. Mais elles sont toutes établies en prenant la trémie où la cloche pour base.

#### AFFINAGE DE LA FONTE.

La fonte est affinée dans des usines qui portent le nom de *forges*.

Le but de l'affinage est d'oxyder partiellement la fonte afin de la décarburer et de transformer son silicium en acide silicique, qui forme ensuite avec l'oxyde de fer un silicate fusible dont la composition tend à se rapprocher de la formule :  $3\text{FeO}, \text{SiO}^2$ .

On affine la fonte par divers procédés.

#### AFFINAGE AU PETIT FOYER.

Avant de soumettre la fonte à l'affinage, on commence dans quelques usines par la faire fondre, on la coule dans des rigoles plates, et on la

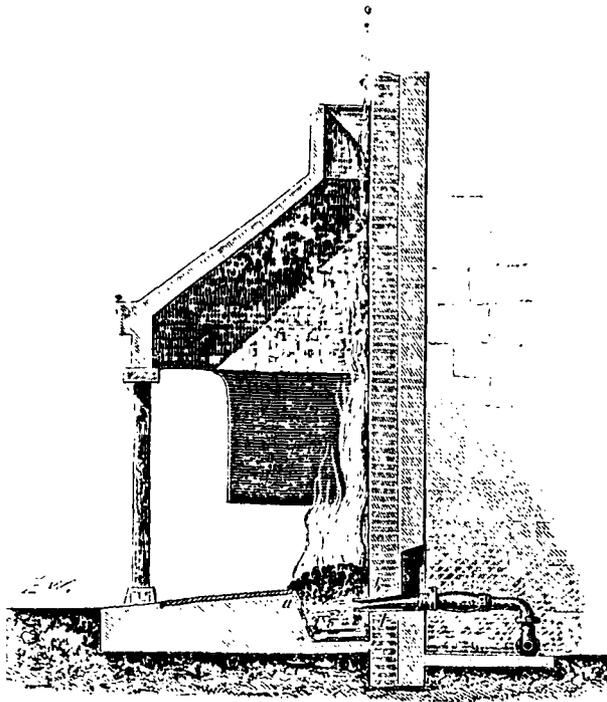


Fig. 10.

brise en morceaux. Cette opération préliminaire porte le nom de *mazéage*.

Un foyer ou feu d'affinerie comtois (*fig. 10*), est une cavité prismatique *ab* à base rectangulaire horizontale, limitée par quatre plaques de fer revêtues d'argile; on y brûle du charbon de bois, et la température de ce foyer

est assez élevée pour qu'on puisse décarburer la fonte, souder toutes les parties du métal, le forger et l'étirer en barres. Les dispositions du foyer comtois ressemblent beaucoup à celles du foyer catalan.

L'air qui doit activer la combustion du charbon est introduit dans le foyer au moyen d'une ou de deux tuyères *t* qui traversent une des parois verticales du creuset appelé *varme*.

La profondeur du foyer ou du *feu* étant de 0<sup>m</sup>,25, le museau de la tuyère est à 0<sup>m</sup>,21 environ au-dessus du fond.

On distingue dans un feu d'affinerie trois régions différentes : La *région moyenne*, où s'opère la combustion vive du charbon par la projection de l'air sur le combustible.

La *région inférieure*, qui contient du charbon. Il ne s'y fait pas de combustion parce que l'air est introduit dans le foyer suivant une direction presque horizontale.

La *région supérieure*, occupée par du charbon et des gaz carburés.

Lorsque le foyer est rempli de charbon incandescent, on fait avancer la fonte sur des rouleaux au-dessus du foyer ; elle entre en fusion et tombe au fond du creuset. On ajoute ordinairement à la fonte une certaine quantité de scories et de battitures de fer.

On peut diviser l'affinage en deux périodes. Dans la première, la fonte se trouve en présence de l'oxyde de fer qui la décarbure par son oxygène en passant à l'état de fer métallique. (M. CHEVREUL.) Tous les efforts de l'ouvrier tendent donc à multiplier les contacts de la fonte et de l'oxyde de fer.

Dans la seconde période, on soulève la fonte afin de la *désorner*, c'est-à-dire de la séparer des *scories* ou scories qui sont adhérentes au fond ou aux angles du foyer. La fonte désornée est présentée au vent de la tuyère, qui oxyde le silicium et forme du silicate de fer. Lorsqu'elle est en partie affinée, elle retombe au fond du feu où la carburation s'achève. Alors l'ouvrier *avale la loupe*, c'est-à-dire qu'il réunit les grumeaux de fer affiné, pour en former une loupe, qu'il porte ensuite sous un marteau à soulèvement pesant de 300 à 600 kilogrammes : c'est ce qu'on appelle *cingler la loupe*.

La loupe est partagée en deux *lopins*, qui sont réchauffés au rouge soudant et étirés ensuite sous le marteau en deux chauffes. L'étirage au *martinet* ne se fait que pour le petit fer. Le *martinet* est un marteau plus léger qui est mis en mouvement par sa queue comme le marteau des forges catalanes.

Par le procédé comtois on affine en une seule opération 100 à 150 kilogrammes de fonte ; le déchet est de 25 à 30 pour 100 du poids de la fonte. Le fer affiné au petit foyer est généralement de très-bonne qualité, pourvu que la fonte ne contienne pas trop de soufre ou de phosphore. On peut obtenir par le procédé comtois de bons fers avec des fontes très-impures ; mais alors le déchet augmente.

Des expériences analytiques que l'on doit à Ebelmen ont établi d'une manière certaine la théorie de l'affinage au petit foyer.

Les gaz pris dans la région moyenne du foyer, à l'endroit où la température est le plus élevée, et dans la première période de l'affinage, ont présenté la composition suivante :

Acide carbonique.....	20,73
Oxyde de carbone.....	3,06
Hydrogène.....	0,70
Azote.....	75,51
	<hr/>
	100,00

En puisant les gaz un peu plus haut, on reconnaît qu'une partie de l'acide carbonique s'est transformée en oxyde de carbone :

Acide carbonique.....	7,70
Oxyde de carbone.....	20,31
Hydrogène.....	0,37
Azote.....	71,62
	<hr/>
	100,00

Les gaz puisés dans le voisinage de la fonte placée au contrevent ont pour composition :

Acide carbonique.....	1,64
Oxyde de carbone.....	29,20
Hydrogène.....	1,92
Azote.....	67,24
	<hr/>
	100,00

On voit que la fusion de la fonte s'opère dans une atmosphère non oxydante.

Il résulte donc de ces analyses, que, dans la première période de l'affinage, l'acide carbonique se change en oxyde de carbone dans la partie supérieure du foyer, et que le charbon perd de son hydrogène jusque dans la partie moyenne, où il se transforme en acide carbonique.

Pour apprécier les différentes modifications qu'éprouvent les gaz dans la seconde période de l'affinage, depuis le désornage jusqu'au moment où l'ouvrier avale la loupe, Ebelmen a analysé les gaz à diverses époques de l'opération :

	1 <sup>re</sup> ÉPOQUE.	2 <sup>e</sup> ÉPOQUE.	3 <sup>e</sup> ÉPOQUE.	4 <sup>e</sup> ÉPOQUE.
Acide carbonique.....	11,87	12,42	10,25	9,26
Oxyde de carbone.....	8,81	2,65	1,38	0,40
Hydrogène.....	3,15	0,78	»	0,22
Oxygène.....	1,12	4,10	6,52	6,05
Azote.....	75,05	80,05	81,85	84,07
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00	100,00

Ces analyses démontrent que les gaz contiennent des quantités d'oxygène qui vont en augmentant, et qui peuvent agir par conséquent sur le carbone et le silicium, pour affiner la fonte ou former l'oxyde de fer qui achève l'affinage en brûlant le carbone.

Les mêmes expériences prouvent que les gaz provenant de l'affinage contiennent une grande quantité d'oxyde de carbone, et peuvent être utilisés comme combustibles ; il est préférable d'employer les gaz produits dans la première période de l'affinage, parce qu'ils contiennent des gaz combustibles en excès et qu'ils ne sont mélangés qu'à de faibles proportions d'oxygène.

On a essayé d'employer l'air chaud dans l'affinage au petit foyer ; mais le travail devenait ainsi plus irrégulier et l'on a repris généralement la marche à l'air froid.

#### AFFINAGE A LA HOUILLE PAR LE PROCÉDÉ ANGLAIS.

L'emploi du coke dans les hauts fourneaux a dû faire penser à tirer parti de ce combustible ou de la houille dans l'affinage de la fonte. Mais cette opération ne pouvait se faire dans les foyers ordinaires d'affinage, parce que le métal en contact avec le coke se sulfure rapidement et devient cassant.

On a remplacé alors les feux d'affinage par des fours dans lesquels la fonte est chauffée par la flamme seule du combustible.

Dans ce procédé, l'affinage se compose de trois opérations. La pre-

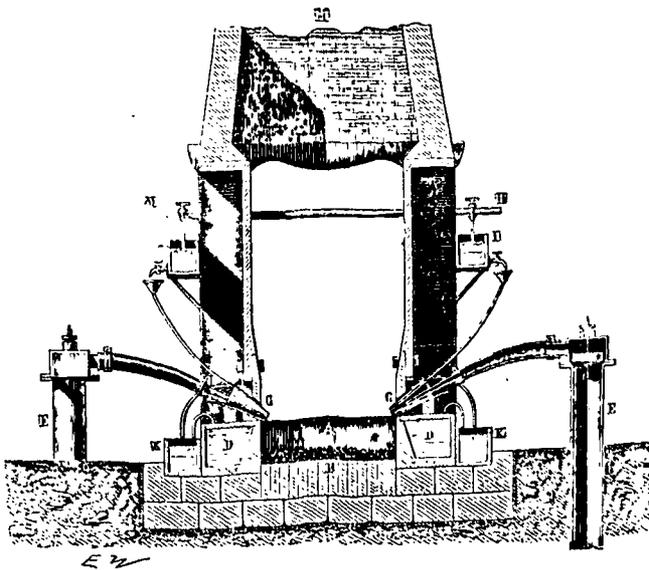


Fig. 11.

mière se fait dans les *fineries* (fig. 11), qui ressemblent beaucoup aux foyers d'affinage, la seconde, dans un four à réverbère qui porte le nom de *four*

à *puddler* ; la troisième, dans un autre four à réverbère que l'on nomme *four à réchauffer*.

Cependant l'emploi des fineries n'est pas indispensable. Beaucoup de forges les ont complètement supprimées.

Les *fineries* se composent d'un creuset A revêtu latéralement de plaques de fonte creuses D, D.

Le creuset est surmonté d'une cheminée M. Quatre ou six tuyères G, G placées presque en face l'une de l'autre, amènent le vent à la surface du bain. On fait circuler de l'eau froide dans les tuyères et dans les caisses de fonte D, D qui forment les parois du creuset, afin que ces pièces n'entrent pas en fusion.

Les appareils E, E communiquent avec le système de soufflerie, et l'eau froide est apportée dans le réservoir I par le tuyau HH.

On introduit du coke dans le creuset sur lequel on pose 1,000 à 1,200 kilogrammes de fonte, et l'on élève assez la température pour que la fonte devienne très-liquide.

Au bout d'une heure et demie environ, on la coule dans un bassin large et peu profond, et on la refroidit avec de l'eau pour qu'elle devienne cassante. On obtient ainsi le *fine metal*.

Dans cette première opération, la fonte s'est débarrassée en partie du carbone, du manganèse et du silicium qu'elle contenait; 100 parties de fonte donnent environ 90 parties de fine metal; pour produire 100 kilogrammes de fine metal, il faut brûler 45 kilogrammes de coke.

Pour décarburer complètement la fonte, on la chauffe ensuite dans le *four à puddler* (fig. 12) en la brassant continuellement avec des scories riches en oxyde de fer et des battitures; cette opération a pour but de faire réagir l'oxyde de fer sur la fonte afin de brûler complètement son carbone.

La sole du four à puddler est légèrement inclinée; elle est de fonte ou de briques très-réfractaires; on la recouvre ordinairement de scories broyées ou de sable.

Le pont de briques réfractaires C, qui la sépare de la grille A, sert à garantir le métal de la chaleur directe du foyer.

On commence par chauffer le four au rouge blanc; on y jette alors 200 à 250 kilogrammes de fine metal et 50 kilogrammes de battitures de fer ou de scories riches en oxyde de fer. Le métal entre bientôt en fusion; on le brasse vivement avec un ringard qu'on introduit par la porte latérale E qu'on ouvre le moins possible, afin que l'air du four ne devienne pas trop oxydant.

A mesure que l'opération avance, on voit la fonte prendre une consistance de plus en plus pâteuse; elle dégage de l'oxyde de carbone qui brûle en produisant des flammèches bleues. Lorsque la décarburation est opérée, on porte la température au blanc soudant; on forme avec le fer affiné plusieurs *balles* ou *loupes* que l'on porte d'abord sous le *marteau à cingler* (fig. 13) et ensuite sous les *cylindres dégrossisseurs* (fig. 14).

Le marteau à cingler est une énorme masse de fer M adaptée au

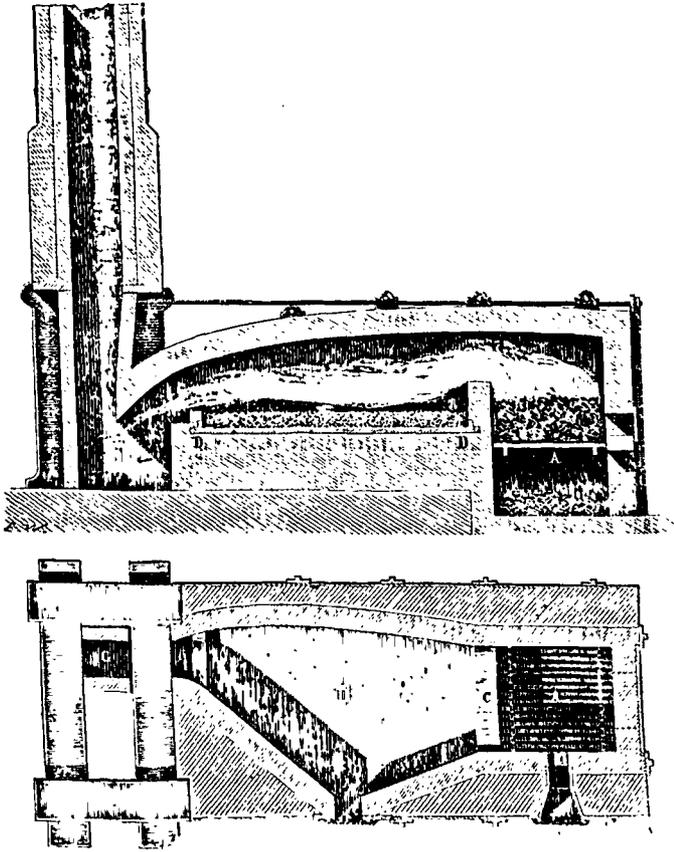


Fig. 12.

levier AB, et qui, dans le mouvement qu'imprime à celui-ci la roue

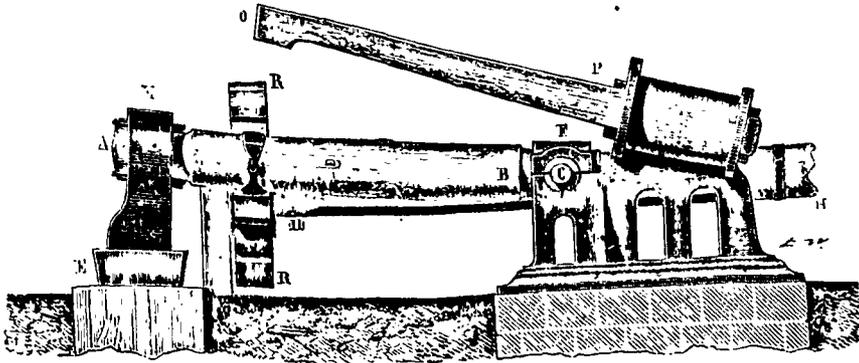


Fig. 13.

RR, vient battre l'enclume E. L'extrémité B du levier repose par le

tourillon C sur le palier F, et l'arbre HH fait tourner la roue RR.

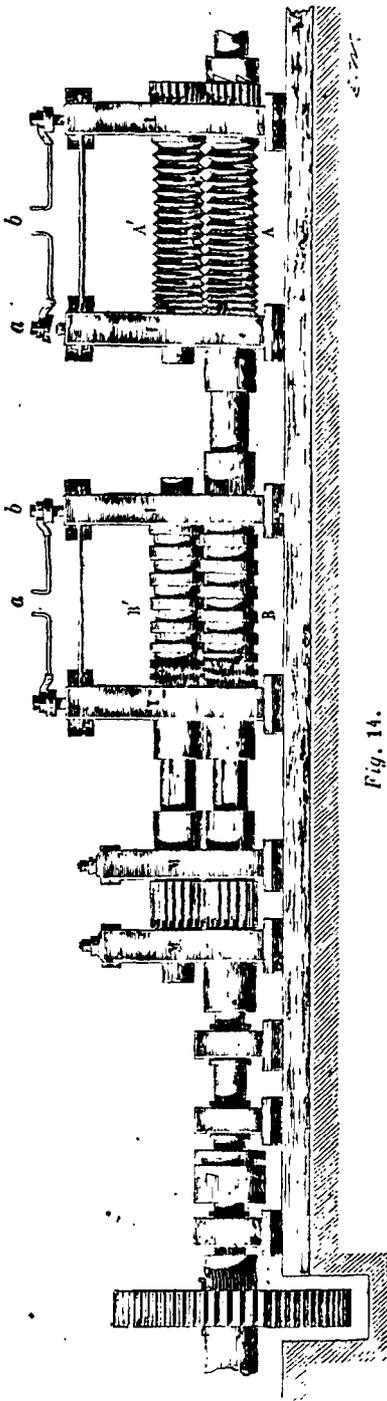


Fig. 14.

Les cylindres dégrossisseurs vont par couples : une première paire de cylindres AA' à cannelures carrées de grandeurs décroissantes, façonnent la loupe en barres ; une seconde BB', à cannelures rectangulaires entrant les unes dans les autres, aplatissent les barres à section carrée. H, H sont des rouleaux pour laminier la tôle. Au moyen des leviers a, b, on règle la pression des cylindres, et la roue à engrenage R donne le mouvement à tout l'appareil.

La pression exercée par les cylindres est si énergique, que les scories jaillissent avec force, et que le fer se laisse comprimer en quelque sorte comme une éponge.

Une seule opération au four à puddler dure une heure et demie à deux heures. On consomme 100 kilogrammes de houille pour produire 100 kilogrammes de fer puddlé. Le déchet est de 7 à 8 pour 100 sur le poids du fine metal. Les fontes au charbon de bois et même les fontes au coke suffisamment pures sont souvent puddlées directement sans qu'on les soumette au finage. Mais le puddlage est plus long et le déchet augmente.

Pour faire comprendre la théorie des changements que subit la fonte pendant sa transformation en fer, nous donnerons un résumé succinct des travaux de MM. Calvert et Richard Johnson.

La fonte sur laquelle les expériences qui vont suivre ont été faites, était une excellente fonte grise à air froid du Staffordshire, de la qualité de celle que l'on emploie pour préparer le fer aux tréfileries.

Sa composition était la suivante :

Carbone.....	2,275
Silicium.....	2,720
Phosphore.....	0,645
Soufre.....	0,301
Manganèse et aluminium.....	traces.
Fer.....	94,059
	100,000

200 kilogrammes de cette fonte furent introduits dans le four à pudler. Une demi-heure après, la fonte commença à se ramollir et à se laisser entamer facilement, dix minutes plus tard elle était en pleine fusion.

*1<sup>er</sup> échantillon, 0<sup>h</sup> 40<sup>m</sup>.* — Un échantillon de fonte liquide pris à ce moment et versé sur une dalle en pierre pour en opérer le refroidissement, n'avait plus du tout l'aspect de la fonte grise qui lui avait donné naissance; sa cassure était métallique, d'un blanc argentin et en tout semblable à celle du métal affiné; mais ce changement si grand dans son aspect physique doit être rapporté, sans aucun doute, à son refroidissement subit. Sa composition en carbone et en silicium était la suivante :

Carbone.....	2,726
Silicium.....	0,915

La fonte, durant ces quarante minutes, avait subi deux modifications inverses dans sa composition chimique; la quantité de carbone qu'elle contenait avait augmenté, tandis que celle du silicium avait diminué rapidement.

Ce fait si curieux se trouve, du reste, reproduit et confirmé par l'analyse d'un second échantillon retiré du four au bout d'une heure.

*2<sup>e</sup> échantillon, 1 heure.* — Cet échantillon contenait :

Carbone.....	2,905
Silicium.....	0,197

Il avait le même aspect blanc argentin que l'échantillon n<sup>o</sup> 1, mais avec cette différence, qu'au lieu d'être cassant comme ce dernier, il était légèrement malléable sous l'action du marteau.

*3<sup>e</sup> échantillon, 1<sup>h</sup> 5<sup>m</sup>.* — Cet échantillon renfermait :

Carbone.....	2,444
Silicium.....	0,194

La masse de fonte, étant devenue très-liquide, commençait à augmenter de volume et à produire le phénomène du bouillon.

L'échantillon, après refroidissement, était noir à l'extérieur, constitué par de petits globules métalliques adhérents les uns aux autres et mélangés avec les scories. Ces globules, pris séparément, se laissaient briser avec la plus grande facilité sous l'action du marteau, leur cassure jouissant d'un vif éclat métallique.

La masse était légère et spongieuse.

4<sup>e</sup> *échantillon*, 1<sup>h</sup> 20<sup>m</sup>. — Aussitôt après avoir retiré l'échantillon précédent du four, on ouvrit un peu le registre de la cheminée,

Cet afflux d'air détermina l'oxydation du carbone contenu dans la fonte, oxydation que, de son côté, l'ouvrier facilitait encore par un brassage continu de la masse fondue.

Sous l'influence de ces deux actions, la masse gonfla rapidement et atteignit bientôt un volume quatre ou cinq fois plus grand que celui qu'elle occupait au commencement de l'opération; c'est à ce moment, la fonte étant en pleine ébullition, que l'on retira le quatrième échantillon. En se refroidissant, il dégageait de toute sa masse de petites flammes bleues d'oxyde de carbone. Il était formé d'un nombre infini de globules n'ayant aucune adhérence entre eux. Noirs à l'extérieur, ils se laissaient briser avec la plus grande facilité sous le marteau, et les fragments résultants, doués de l'éclat métallique, étaient d'un blanc d'argent.

Les quantités de carbone et de silicium qu'ils contenaient pour 100 étaient de :

Carbone.....	2,305
Silicium.....	0,182

5<sup>e</sup> *échantillon*, 1<sup>h</sup> 35<sup>m</sup>. — Cet échantillon fut le premier dans lequel on trouva du fer malléable et s'aplatissant sous le marteau. On le retira du four au moment où, le bouillon touchant à sa fin, la masse commençait à s'affaisser; le registre de la cheminée était entièrement ouvert de manière à déterminer un très-fort tirage. Il contenait :

Carbone.....	1,647
Silicium.....	0,185

6<sup>e</sup> *échantillon*, 1<sup>h</sup> 40<sup>m</sup>. — L'aspect de cet échantillon se rapprochait beaucoup de celui du précédent; cependant, la scorie n'y était pas si intimement mélangée avec les globules de fer, et ceux-ci, plus gros, se soulevaient en partie les uns aux autres sous l'action du marteau.

Le carbone et le silicium s'y trouvaient dans les proportions suivantes :

Carbone.....	1,206
Silicium.....	0,163

Le silicium restant toujours à peu près stationnaire, nous voyons que le carbone diminue de plus en plus, puisque cinq minutes ont suffi pour brûler 28 pour 100 du carbone total.

7<sup>e</sup> *échantillon*, 1<sup>h</sup> 45<sup>m</sup>. — Les granules qui le composaient, presque entièrement séparés des scories, qui formaient une couche distincte à l'extérieur de la masse, étaient plus gros, beaucoup plus malléables et s'aplatissaient facilement au marteau.

L'analyse donna :

Carbone.....	0,963
Silicium.....	0,163

8° *échantillon*, 1<sup>h</sup> 50<sup>m</sup>. — Cet échantillon fut détaché de l'une des loupes déjà faites et que l'ouvrier se préparait à enlever bientôt du four pour les porter sous le marteau à cingler. La masse spongieuse et granulée encore, comme celle des échantillons précédents, se faisait remarquer par la malléabilité de plus en plus grande des globules qui la constituaient, et par leur adhérence déjà suffisante pour qu'il fallût employer une force assez grande pour les séparer.

Leur composition en carbone et silicium était alors :

Carbone.....	0,772
Silicium.....	0,168

9° *échantillon*. — *Fer puddlé*. — Les loupes, après avoir été retirées du four, furent portées sous le marteau à cingler, puis transformées en barres au moyen des cylindres dégrossisseurs.

Leur analyse donna :

Carbone.....	0,296
Silicium.....	0,120
Soufre.....	0,134
Phosphore.....	0,139

10° *échantillon*. — *Fil de fer*. — Les barres précédentes, étirées en fils et soumises à l'analyse, contenaient :

Carbone.....	0,111
Silicium.....	0,088
Soufre.....	0,094
Phosphore.....	0,117

Pour achever l'examen des différents produits ayant rapport à la conversion de la fonte en fer, il restait à déterminer la composition des scories restées dans le four après la séparation des loupes.

C'est ce qu'exprime l'analyse suivante :

Silice.....	16,53
Protoxyde de fer.....	66,23
Sulfure de fer.....	6,80
Acide phosphorique.....	3,80
Protoxyde de manganèse.....	4,90
Alumine.....	1,04
Chaux.....	0,70
	<hr/>
	100,00

On voit, par conséquent, que l'on retrouve dans les scories, le silicium, le phosphore, le soufre, qui existaient primitivement dans la fonte.

Le travail important dont nous venons de donner l'extrait précise nettement les réactions chimiques qui se produisent dans l'affinage.

Pour terminer l'affinage du fer, on le coupe lorsqu'il est encore rouge ; on en forme des paquets que l'on porte au blanc soudant dans le *four à réchauffer* (fig. 15), et que l'on soumet de nouveau à l'action des cylindres

dégrossisseurs. Cette opération porte le nom de *corroyage* : on fait souvent subir au fer puddlé un second et même quelquefois un troisième corroyage.

Afin de diminuer autant que possible le déchet que produit l'oxydation partielle du fer à chaque corroyage, on a soin de maintenir sur la grille A du four à réchauffer une épaisse couche de combustible que l'air est obligé de traverser pour pénétrer dans l'intérieur du four. De plus,

la porte de travail D est placée à la base de la cheminée E, de sorte que l'air qui s'introduit par cette porte est entraîné par le tirage dans la cheminée et n'oxyde pas le fer placé sur la sole C.

Le réchauffage du fer consomme à peu près autant de combustible que le puddlage.

Pour certaines applications qui n'exigent pas que le fer ait une texture bien homogène, on emploie du fer puddlé qui n'a subi aucun corroyage, c'est-à-dire du *fer ébauché*. Ce fer est rempli de fissures et de *pailles*, mais il est dur et convient, par exemple, à la confection des rails de chemins de fer. Un rail est ordinairement composé de plusieurs

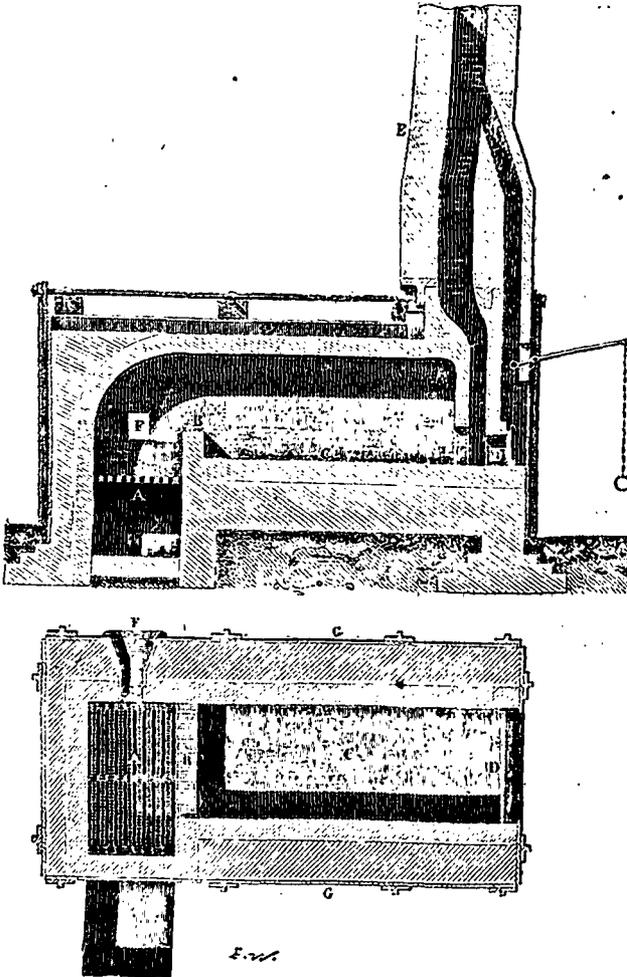


Fig. 15.

barres de fer ébauché recouvertes d'autres barres de fer corroyé une ou deux fois, qui forment les surfaces sur lesquelles roulent les wagons. Le *paquet* ainsi préparé est porté au blanc soudant dans un four à réchauffer d'une construction particulière ; on le fait passer ensuite dans des cylindres dont les cannelures lui font prendre peu à peu la forme qu'il doit conserver. Le rail est terminé en une seule *chaude* ; on coupe

nettement les deux extrémités au moyen d'une scie circulaire mue par une machine ; il ne reste plus qu'à enlever les bavures au moyen de la lime ou du ciseau.

Dans certaines usines on n'emploie pas de marteau à cingler ; les balles de fer puddlé sont portées immédiatement aux cylindres dégrossisseurs. Cette méthode occasionne moins de déchet et de perte de force motrice que le cinglage au marteau ; mais le fer ainsi fabriqué n'est jamais aussi compacte et aussi homogène que le fer cinglé au marteau.

Dans le plus grand nombre des laminaires anglais on cingle les balles de fer puddlé au moyen d'une sorte de presse à charnière appelée *squeezer*. Cette machine ressemble à la cisaille mécanique qui sert à couper les barres de fer ébauché pour en former des paquets. La mâchoire inférieure est une enclume formée de deux panes de hauteurs inégales ; la mâchoire supérieure est une forte pièce de fonte fixée par des boulons à un balancier de fonte mobile autour d'un axe de rotation, et mis en mouvement par sa queue, au moyen d'un excentrique ou d'une bielle coudée. La *plaque de mâchoire* porte de légères cannelures afin de retenir les balles de fer puddlé qu'on place entre la panne et cette mâchoire. Le *squeezer* peut être considéré, pour les avantages aussi bien que pour les inconvénients, comme tenant le milieu entre le marteau et le laminoir.

On fait usage depuis plusieurs années, pour le travail des grosses pièces de fer, d'une machine appelée *marteau-pilon* ou *marteau à vapeur*. Cette machine se compose d'une enclume sur laquelle vient battre une masse de fonte, armée, comme l'enclume, d'une panne de fer acéréux ; cette masse peut se mouvoir entre deux coulisses verticales portées par un bâti de fonte ; elle est attachée à la tige d'un piston qui se meut dans un corps de pompe où l'on fait arriver à volonté de la vapeur à haute pression. L'entrée et la sortie de la vapeur sont réglées par un tiroir que l'on peut disposer de manière à donner au marteau une course déterminée à l'avance, mais qui est ordinairement manœuvré à la main. Cette condition est très-importante dans la pratique, car elle permet de faire varier à volonté la force du coup.

On prétend que le fer puddlé peut être purifié en plaçant les barres de fer dans un four de cémentation où elles sont entourées complètement des substances suivantes :

Oxyde de fer.....	14 parties.
Argile très-alumineuse.....	30
Carbonate de chaux ou cendre de bois...	50
Charbon de bois pulvérisé.....	4
Carbonate de potasse.....	1
Carbonate de soude.....	1

(M. l'abbé PAUVERT.)

### MÉTHODE ALLEMANDE.

La méthode allemande diffère de la méthode française en ce qu'elle

réunit le mazéage à l'affinage. Au commencement de la période désignée sous le nom de *travail*, la masse ferreuse forme un gâteau presque liquide, auquel l'ouvrier cherche à donner une consistance pâteuse par des additions de scories riches ou par d'autres moyens, afin de pouvoir le soulever. Dans le premier soulèvement, la masse se divise en morceaux que l'ouvrier ramène les uns après les autres devant la tuyère pour les faire fondre de nouveau, et dont il favorise l'affinage de manière qu'en redescendant au fond du creuset, ils se prennent en une masse qu'il puisse soulever sans qu'elle se divise. Cette masse, portée devant la tuyère, entre en fusion pâteuse et redescend au fond du creuset. Alors on la soulève de nouveau, en l'appuyant contre le contrevent, et, après avoir ramené les charbons embrasés au milieu du feu, on la renverse par-dessus, puis elle est recouverte de combustible frais, et portée à la plus haute température possible. L'opération se termine par l'avalage, quand la masse est redescendue au fond du creuset. (M. VALÉRIUS.)

#### MÉTHODE CHAMPENOISE.

L'affinage champenois diffère de l'affinage comtois sous plusieurs rapports que nous allons indiquer :

1° La gueuse est plus rapprochée du foyer, afin que la fonte soit mieux exposée à l'action du vent et fonde en écailles et non goutte à goutte, la fusion par gouttes favorisant trop la décarburation de la fonte; 2° à plusieurs reprises, pendant la fusion, le forgeron détache de la gueuse, par un coup de ringard, son extrémité amincie, dans le but de retarder la coagulation de la matière ferreuse; 3° chacune des trois parties de l'affinage se fait en moins de temps, et l'opération est surtout abrégée par la moins longue exposition de la matière ferreuse à l'action du vent; 4° au lieu de diviser la loupe en deux lopins lorsqu'elle est cinglée, on n'en fait qu'une seule pièce qu'on nomme *renard*, et qui est forgée en barre de la dimension qu'on veut avoir; 5° enfin, le déchet est un peu plus grand, et la consommation de combustible un peu plus faible que dans l'affinage comtois.

#### MÉTHODE BOURGUIGNONNE.

L'affinage bourguignon diffère essentiellement des affinages comtois et champenois, en ce qu'il ne comprend que deux périodes distinctes, la fusion et l'avalage.

La matière ferreuse produite par la fusion de la fonte ne devant pas être décarburee par l'exposition au vent, il est nécessaire que la fonte se décarbure en majeure partie dans le trajet qu'elle fait en tombant de la gueuse au fond du creuset, et pour cela il faut qu'elle tombe par gouttes afin que l'oxygène de l'air y exerce plus d'action. On ne jette jamais dans le feu, pendant l'opération, des morceaux de scories riches ou de battitures.

Dans la méthode bourguignonne, la gueuse est placée au milieu du feu,

quand on forge en maquette le lopin donné par la loupe. Dans cette position qu'elle occupe pendant les 8 à 10 minutes nécessaires pour forger les bouts de barre, elle fond plus rapidement que quand elle se trouvait près du contrevent, le vent ayant alors toute son intensité, et la fonte qui s'en détache produit, pour le moins, autant de matière ferreuse que celle qui est tombée dans le foyer pendant les 20 à 25 minutes écoulées depuis le commencement de l'opération.

Le déchet, dans la méthode bourguignonne, est plus fort que dans la méthode champenoise, mais la consommation de combustible, pour une quantité donnée de fer produit, y est plus faible. (M. VALÉRIUS.)

## FABRICATION DE LA TÔLE.

Le fer réduit en feuilles porte le nom de *tôle*.

Les *tôles fines* ont une épaisseur égale à 0<sup>m</sup>,0015, ou encore plus faible : l'épaisseur des *tôles moyennes* varie entre 0<sup>m</sup>,0015 et 0<sup>m</sup>,006 ; on comprend sous le nom de *tôles fortes* celles dont l'épaisseur dépasse cette dernière limite.

Le fer qu'on emploie pour la fabrication de la tôle doit toujours être de très-bonne qualité. On fait des tôles fortes et moyennes avec du fer puddlé, mais on se sert de fer affiné au charbon de bois pour fabriquer les tôles fines.

Toutes les tôles anciennes étaient obtenues au moyen du marteau ; cette méthode, aujourd'hui très-peu employée, donne des produits de bonne qualité, mais d'une épaisseur généralement peu uniforme.

On a remplacé, dans la plupart des usines, l'action du marteau par celle du laminoir. On coupe des barres de fer plates en morceaux, appelés *bidons*, d'une longueur égale à la largeur que doit avoir la feuille de tôle. Les bidons sont portés au rouge blanc dans un four à réchauffer ; on les passe alors dans un premier équipage de cylindres, de manière que leur longueur soit parallèle à l'axe des cylindres ; chaque fois que le bidon passe entre les cylindres, on les rapproche au moyen de vis de pression. La feuille de tôle est reportée au four à réchauffer ; on la fait ensuite passer entre les cylindres finisseurs, dont la surface est dressée et polie avec soin. La tôle est soumise à un recuit afin qu'elle reprenne toute sa malléabilité que l'action du laminoir tend à diminuer ; le recuit est indispensable pour les tôles fines. Les feuilles de tôle sont coupées à la grandeur convenable au moyen de cisailles ; lorsqu'elles doivent être converties en fer-blanc, on superpose un grand nombre de feuilles qu'on chauffe au rouge brun dans un four et que l'on comprime ensuite à la presse hydraulique. Cette opération a pour but de rendre les feuilles exactement planes.

## FABRICATION DU FIL DE FER.

On emploie pour fabriquer le fil de fer les meilleures qualités de fer fort. On distingue, parmi les fers forts, les *fers durs* et les *fers mous* ; les

premiers donnent de meilleurs fils que les seconds, qui sont sujets à se crevasser par l'action de la filière. Le fil de fer de très-bonne qualité est fabriqué avec du fer affiné au charbon de bois. Les fils préparés avec le fer puddlé ont beaucoup de dureté; on les emploie pour confectionner les *pointes de Paris*.

Le fer qui doit être transformé en fils est d'abord réduit par le laminoir en barres rondes de 0<sup>m</sup>,003 à 0<sup>m</sup>,009 de diamètre et de 30 à 50 mètres de longueur. On enroule sur une bobine une de ces barres qu'on a recuites avec soin de manière à leur donner toute la ductilité possible; on effile une des extrémités de la barre et on l'engage dans le premier trou de la *filière*. La filière est une plaque d'acier très-dur, percée d'une série de trous légèrement coniques, dont les diamètres vont en décroissant d'une manière presque insensible. Une pince est fixée à l'extrémité d'une chaîne portée par une bobine qui se meut autour d'un axe vertical; elle vient saisir l'extrémité appointée de la barre qui traverse forcément la filière et vient s'enrouler sur la bobine. Le fil est alors reporté sur la première bobine; on engage son extrémité dans le second trou de la filière, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il soit réduit au diamètre demandé. Il est nécessaire de recuire de temps en temps les fils, qui, sans cette précaution, deviendraient cassants: le recuit s'opère en chauffant les paquets de fils avec du poussier de charbon dans des marmites annulaires de fonte. On doit décapager les fils après le recuit; en effet, l'oxyde dont ils sont recouverts pourrait user la filière, ou du moins produirait des stries longitudinales à la surface du fil. Le décapage s'opère avec de l'eau contenant 1/240 de son volume d'acide sulfurique.

Il reste maintenant à classer les fers du commerce, et à examiner, avec certains détails, leurs principales propriétés, pour compléter les quelques notions déjà données page 61.

#### CLASSIFICATION ET PROPRIÉTÉS DES FERS DU COMMERCE.

Les fers du commerce se divisent en cinq catégories principales que nous dénommerons ainsi, savoir :

- 1<sup>re</sup> catégorie. — Fers forgés.
- 2<sup>o</sup> — Fers puddlés supérieurs.
- 3<sup>o</sup> — Fers puddlés méliés.
- 4<sup>o</sup> — Fers puddlés ordinaires.
- 5<sup>o</sup> — Fers puddlés inférieurs.

La première catégorie comprend tous les fers doux ou forts, c'est-à-dire à nerf ou à grain, peu carburés ou très-carburés, provenant de fontes au bois supérieures, telles que celles de *Corse*, *Périgord*, *Alleverd*, *Frauche-Comté*, etc., affinées au charbon de bois.

La deuxième catégorie comprend les fers doux ou forts provenant des mêmes fontes puddlées.

La troisième catégorie comprend les fers doux ou forts provenant de

fontes au bois légèrement phosphoreuses, telles que celles de *Champagne*, *Bretagne* puddlées.

La quatrième catégorie comprend les fers puddlés à facettes provenant de fontes au coke puddlées.

*Fer malléable.* — *Fer fort.* — La couleur, l'éclat et la texture du fer ne peuvent être reconnus que sur une cassure récente, en se plaçant dans l'ombre, hors des ateliers et en présentant au jour la cassure entourée des deux mains.

Le fer fort a une couleur gris clair bleuâtre, avec l'éclat métallique. La nuance de la couleur, l'éclat et la texture varient beaucoup.

Considérons d'abord le fer fort fabriqué au moyen du charbon de bois, et particulièrement les fers à acier de la Suède.

On distingue le fer fort et *dur* et le fer fort et *mou*. L'un et l'autre peuvent avoir une texture grenue; mais les grains du fer fort et dur sont petits, blancs et mats, comme ceux de l'acier, dont ils diffèrent parce qu'ils sont irréguliers et surmontés de pointes crochues et déliées, visibles au moment de la rupture, tandis que les grains du fer fort et mou sont gros, foncés et brillants, à peu près comme ceux de la fonte grise.

Toutefois, le fer n'est jamais homogène, il y a des veines molles dans le fer dur, et des parties dures dans le fer mou.

Chauffé au rouge et forgé, le fer fort grenu devient nerveux, ou prend une texture fibreuse.

Le fer fort et mou prend plus facilement une texture nerveuse que le fer fort et dur; en outre, il acquiert un nerf plus long, moins fin et plus pâteux.

Le fer nerveux a toujours une couleur plus foncée et plus terne que le fer grenu.

Pour que le nerf devienne apparent, il faut que le fer puisse s'étendre lorsqu'on le soumet à l'action du marteau. En général, toutes les fois qu'on bat le fer sans qu'il puisse y avoir allongement, par exemple, à froid et dans plusieurs directions, les éléments des fibres perdent leur adhérence entre eux, et le fer paraît devenir grenu. Le battage à froid opéré sur un fer à texture grenue a pour effet de resserrer le grain et de diminuer sa grosseur.

La manière de casser les barres, la température du fer au moment de la rupture influent sur l'apparition du nerf. Ainsi, tel fer qui, dans les circonstances ordinaires, casse net, peut plier et paraître nerveux, lorsqu'on le rompt à petits coups, ou lorsque, avant de le casser, on le chauffe, ne fût-ce qu'à 50 ou 100 degrés.

La trempe ne détruit pas la texture nerveuse du fer; elle n'a d'autre effet que de rendre le nerf un peu plus foncé en couleur.

Les fers forts au charbon de bois, fabriqués en Belgique, peuvent avoir la cassure grenue des fers de Suède; mais on y apercevra toujours des points brillants que l'on croit devoir attribuer au silicium.

Le plus souvent les fers forts belges au charbon de bois renferment à

la fois du phosphore et du silicium, qui rendent leur cassure plus ou moins blanche et brillante, et à grains plus ou moins plats.

Le fer fort des forges à l'anglaise est ordinairement nerveux. Il est d'autant plus estimé que son nerf est plus long, plus fin, plus blanc et plus égal. (M. VALÉRIUS.)

*Fers qui cassent à froid.* — Quand l'oxygène rencontre le fer à une haute température, il convertit sa surface en oxyde magnétique ; mais là ne se borne pas son action. Il pénètre cette éponge et s'y dissout ; s'il y rencontre du carbone, comme dans la fonte grise et l'acier, il se combine avec ce corps et se dégage à l'état d'oxyde de carbone, jusqu'à ce qu'il n'y en ait plus. Dès qu'il ne reste plus que du fer pur, l'oxygène s'y dissout et donne un métal qui, étiré en barre, se comporte exactement de la même manière que le fer allié d'étain, présentant une texture analogue, seulement un peu plus brillante, et possédant la même fragilité. Ce fer est celui que dans les arts on désigne sous le nom fort impropre de *fer brûlé*.

Le fer brûlé cémenté pendant douze heures dans du charbon de bois, ou recuit pendant vingt-quatre heures en vase clos, change complètement de texture et devient fibreux, accusant le nerf long, gris clair et éclatant des fers supérieurs dont il provient ; de plus, il est aussi bon à chaud que s'il n'avait pas subi cette métamorphose. Il n'est donc à craindre qu'au point de vue de la dépense supplémentaire de fabrication qu'il occasionne.

Deux moyens peuvent être employés pour éviter le recuit en vase clos, qui rend aux fers fabriqués la ténacité dont leur composition chimique est susceptible. Le premier est de ne fabriquer que du fer fort, c'est-à-dire du fer aussi carburé que possible. Le second, quand le nerf est de rigueur, est de n'employer que du charbon à longue flamme, et un fort tirage pour le chauffage des paquets à souder. Dans ce dernier cas, en effet, la dissolution de l'oxygène dans le métal ne pouvant être neutralisée par le carbone, ce qui convient le mieux est de chauffer vite ; aussi doit-on éviter de faire les paquets trop gros.

Les chauffeurs s'aperçoivent bien vite quand le chauffage n'est pas convenable. Si la combustion est active et la flamme suffisamment longue, le chauffage est *gras* ; le fer se recouvre d'un vernis luisant d'oxyde magnétique liquide engendré par l'action directe de l'oxygène à haute température. Si, au contraire, la combustion est lente et la flamme courte, le chauffage est *sec* ; la température est insuffisante pour que le contact de l'oxygène avec le fer produise une réaction vive, et alors il se forme à peine de l'oxyde magnétique, mais en revanche l'oxygène se dissout dans le métal.

Aussi remarque-t-on généralement que les bons charbons donnent plus de déchet aux fours à souder que les mauvais ; mais ils chauffent plus vite, font plus de besogne dans le même temps, ne détériorent pas le fer et produisent, à flamme perdue, une quantité de vapeur qui compense largement l'augmentation du déchet.

Le recuit du fer à nerf en vase clos est donc, comme on le voit, nécessaire pour plusieurs articles de la fabrication du fer qui exigent une grande ténacité : tels que le fer-blanc brillant, par exemple. Les fers à grains n'ont pas besoin de cette opération, en tant que vase clos, mais ils exigent néanmoins le recuit ; seulement l'opération, dans ce cas, s'effectue dans des fours à air libre.

L'opération du recuit n'a pas seulement pour but d'enlever au fer l'oxygène qu'il retient en dissolution, sans quoi celle-ci s'opérerait toujours en vase clos ; elle a pareillement pour objet de rendre au fer la ténacité qui lui a été enlevée par l'écrouissage, soit pendant son passage au laminoir, soit sous le marteau. (M. CAHOURS.)

Le fer *tendre*, dont la texture est à facettes semblables à des écailles minces, est encore une espèce de fer qui casse à froid ; sa couleur est légèrement jaunâtre, et sa surface extérieure exempte de rouille. Le corroyage peut aussi transformer le fer le plus tendre en fer fort, à texture entièrement nerveuse.

*Fers qui cassent à chaud.* — Les fers rouverains peuvent avoir une texture nerveuse, analogue à celle du fer fort bon à chaud, mais leur couleur est plus foncée et plus terne, et leur nerf, plus grossier d'ailleurs, présente des solutions de continuité, des *criques* dans le sens transversal qui peuvent être mis à découvert au moyen de la rupture par la flexion.

Ce défaut, lorsqu'il n'est pas très-prononcé, n'empêche pas le fer de pouvoir être travaillé à certaines températures, propriété qui a valu à ce fer le nom de *fer de couleur* ; mais, quand le fer est fortement entaché du défaut dont il s'agit, il perd toute espèce de soudabilité et tombe en pièces sous le marteau ; quand il le possède au plus haut degré, il devient à la fois brisant à chaud et cassant à froid.

Le fer rouverain qui ne renferme qu'une faible quantité de soufre peut être employé pour la fabrication des rails et des instruments aratoires, parce qu'il possède, à froid, les propriétés du fer fort.

Le fer rouverain se rouille plus facilement que les autres fers, sans doute à cause des défauts qu'il offre à sa surface. Ce fer se fait également remarquer par les battitures épaisses et abondantes qu'il jette lorsqu'on le travaille à chaud, et par l'odeur d'hydrogène sulfuré qu'il donne quand on l'arrose d'eau après l'avoir chauffé au rouge. (M. VALÉRIUS.)

*Fers qui cassent à froid et à chaud.* — Leur couleur, leur éclat et leur texture dépendent des matières étrangères qu'ils renferment. Un fer contenant à la fois du phosphore et du soufre présenterait, dans sa cassure, une grande ressemblance avec le fer tendre, mais les facettes en seraient plus foncées que celles de ce dernier. Une autre espèce de ce fer, désignée par les métallurgistes allemands sous la qualification de *rohbruechig* (mal affiné) ou sous celle de *faulbruechig*, suivant qu'elle doit ses qualités au carbone avec peu de matières étrangères, ou à la présence simultanée du silicium et d'une forte proportion de carbone, a les caractères suivants : cassure terne, comme celle de la fonte peu carburée ; grain petit

serré, comme celui du fer dur et fort, mais anguleux, foncé, et, pour la variété dite *faulbruechig*, sans éclat. Sa rupture présente par-ci par-là quelques nerfs courts, grossiers et sombres.

En résumé, la couleur claire de la cassure du fer peut être produite : 1° par une trop faible dose de carbone ; 2° par le phosphore ; 3° par le silicium ; la couleur foncée résulte : 1° d'un excès de carbone ; 2° du soufre ; 3° du manganèse. (M. SCHEERER.)

Pour que le fer soit fort, la cassure doit être blanche et terne ou foncée et brillante. Les autres fers ont une cassure blanche et brillante ou foncée et terne.

*Densité.* — La densité du fer dépend de plusieurs circonstances : 1° de la nature du minerai au moyen duquel on l'a fabriqué ; 2° de la texture : le fer nerveux est moins dense que le fer à grains ; 3° du mode d'éti-rage : le fer laminé pèse moins que le fer battu au marteau, toutes choses égales d'ailleurs ; 4° du nombre des manipulations que le fer a éprouvées dans la forge : des corroyages réitérés ou des forgeages nombreux, qui diminuent les dimensions transversales des pièces, augmentent leur densité d'une manière progressive ; 5° de l'éti-rage à la filière qui augmente la densité du fer, mais l'accroissement dans les passages successifs est moins rapide qu'au laminoir, ou au marteau, et la tôle pèsera plus que le fil dont le diamètre égale l'épaisseur de la tôle ; la rupture par allongement diminue la densité du fer.

*Dureté.* — Le fer grenu est plus dur que le fer nerveux. L'érouissage, auquel le fer dur est le plus sensible, augmente la dureté et l'aigreur de tous les fers. Le fer tendre se distingue entre les fers grenus par sa grande dureté ; et, parmi les fers nerveux, un des plus durs est le fer rouverain.

Le fer qui, après avoir été chauffé au rouge, est plongé dans l'eau froide n'augmente pas de dureté.

*Ténacité.* — L'éti-rage à froid augmente la ténacité du fer dans le rapport du simple au double. Le diamètre des fils diminuant, la résistance à la rupture augmente, pourvu que les fils ne soient pas trop fins.

Lorsqu'on charge le fer d'un poids supérieur à la moitié de celui qui produirait la rupture, la limite de l'élasticité de ce métal est dépassée et l'allongement produit par la traction devient permanent.

La résistance du fer fort et dur est environ deux fois plus grande que celle du fer fort et mou. L'endroit de la rupture est nerveux et contracté en gorge pour ce dernier, à grains et sans aucune striction pour le fer fort et dur.

Le recuit diminue la force du fer de moitié.

Un fer chauffé au rouge sombre a rompu sous une tension six fois moindre que celle qu'il avait exigée à froid.

Tous ces résultats ont été obtenus avec de bons fers provenant de fontes au charbon de bois et à l'air froid.

*Malléabilité et ductilité.* — La malléabilité et la ductilité dépendent du rapport de la dureté à la ténacité.

La malléabilité et la ductilité du fer augmentent avec la température; elles diminuent par l'érouissage ou le battage à froid, qui a pour effet fâcheux de faire cristalliser le fer et le plus souvent de le faire devenir magnétique. Le fer devient alors cassant. L'érouissage est une cause de cristallisation du fer d'autant plus énergique, que ce dernier est moins pur; il convient alors, en général, de recuire tous les fers érouis, avant de s'en servir, quand ils sont destinés à faire un travail qui exige de la ténacité, comme le travail des sondes, des essieux, des bandages de roues, etc. De plus, il faut se garder de tremper ces pièces dans l'eau quand elles affectent la température rouge, parce que, dans ce cas, on fait cristalliser le carbone qu'elles peuvent contenir, et qui, en les durcissant, les rend fragiles. Le fer occupe un des premiers rangs parmi les métaux malléables et ductiles.

Le fer forgé devient très-magnétique, à la surface de rupture même, lorsqu'on le rompt par la traction; le fer mou acquiert par ce moyen le magnétisme à un plus haut degré que le fer dur.

(M. LAGERHJELM.)

*Soudabilité.* — Le fer fort et dur arrive plus vite à la température du blanc soudant et conserve moins longtemps cette température que le fer fort et mou. Le fer tendre conserve longtemps la température blanc soudant; mais le fer rouverain la perd vite, ce qui le rend peu soudable. Le fer brûlé est insoudable, ou, s'il se soude, ce n'est qu'imparfaitement, et avec la plus grande difficulté, parce que ce fer, exempt de carbone, ne peut, comme le fer ordinaire, réduire une couche très-mince d'oxyde qui se trouverait entre les surfaces à joindre.

L'acier se soude à une température plus basse que le fer. La fonte grise est très-peu soudable; la fonte blanche est entièrement dépourvue de soudabilité, du moins par les moyens connus.

Le fer conduit facilement la chaleur et l'électricité; cependant il est moins bon conducteur de la chaleur que l'or, l'argent et le cuivre, et meilleur conducteur que les autres métaux. La faculté conductrice de l'or étant représentée par 1000, celle du fer est 374.

La faculté conductrice du fer malléable pour l'électricité est à peu près 0,18 de celle du cuivre. L'acier non trempé est meilleur conducteur que l'acier trempé, et probablement moins bon conducteur que le fer. La fonte grise surpasse la fonte blanche et peut-être aussi l'acier trempé; aucune fonte n'égale le fer malléable.

(M. VALÉRIUS.)

*Fer et hydrogène.* — Le fer le plus nerveux, soumis pendant quelques heures à l'action de l'hydrogène à une température élevée, devient très-cristallin, cassant et présente l'aspect de l'acier. Ce corps est cependant du fer et non de l'acier; car il n'a pas de force coercitive, il ne conserve pas l'aimantation, et lorsqu'on le travaille à chaud, il perd son état cristallin et redevient fibreux comme précédemment.

Des barreaux de fer, des spirales de cuivre fortes deviennent cassants et fragiles en quelques heures sous l'influence de l'hydrogène pur; ce

qui fait croire à M. Bouis que lorsque les métaux deviennent cassants sous l'influence du gaz ammoniac, on peut attribuer le phénomène à l'hydrogène qui se produit par la décomposition du gaz.

Cependant la chaleur seule produit en partie le même effet sur le fer principalement, mais d'une manière plus lente. Ce phénomène a été observé en chauffant des métaux au rouge dans le vide pendant des jours entiers. (M. BOUIS.)

*Fer et azote.* — Du fil de fer exposé pendant neuf heures à un courant de gaz ammoniac, éprouve une augmentation de  $\frac{1}{870}$  dans son poids, et sa pesanteur spécifique descend de 7,788 à 7,6637. Au bout de une ou deux heures de réaction, le fer présente une cassure à grains fins, comme l'acier, se laisse durcir par la trempe et donne des étincelles par le choc du briquet. Si le fer reste exposé plus longtemps à l'influence du gaz, par exemple pendant 8 à 10 heures, il perd la propriété de se laisser tremper, devient même plus mou que le fer ordinaire, prend une couleur gris noirâtre dans sa cassure et acquiert une texture presque semblable à celle de la plombagine. (M. SAVART.)

Le fer ainsi azoté, chauffé dans un courant de gaz hydrogène, diminue de poids et dégage de l'ammoniaque.

Tous les fers renferment de l'azote; on le trouve surtout avec facilité dans le résidu charbonneux de leur traitement par les acides, par les chlorures ou par l'iode. (M. SCHAFFHEUTL.)

*Fer et carbone.* — Le carbone a pour effet de raccourcir le nerf du fer, de le rendre grenu et crochu, s'il est peu abondant et si l'étirage qu'a subi la barre est faible; de le rendre fin et soyeux, s'il est abondant et si l'étirage qu'a subi la barre est fort. En outre, il rend le fer dur et plus tenace que quand il est pur.

*Fer et zinc.* — Le fer produit par l'affinage des fontes zincifères est, en général, de bonne qualité et ne contient pas la plus petite trace de zinc. Le zinc et le fer se combinent cependant en toutes proportions, lorsqu'on les chauffe lentement ensemble à l'abri du contact de l'air. Les alliages sont cassants et cristallins, et se décomposent totalement à une température élevée. (M. VALÉRIUS.)

*Fer et étain.* — La fonte qui renferme 1 p. 100 d'étain donne un fer extrêmement fragile à froid; mais il n'est point rouverain et il se laisse très-bien forger à chaud, en dégageant continuellement des vapeurs blanches qui se condensent sur l'enclume et le marteau. (M. KÄRSTEN.)

L'étain s'allie en toutes proportions avec le fer; ces alliages sont cassants et plus ou moins fusibles, selon les quantités relatives de l'étain. Un pareil mélange donne, après fusion et refroidissement lent, deux couches séparées, constituant chacune un alliage particulier: l'un de ces alliages se compose de 21 parties d'étain et 1 de fer, l'autre de 2 de fer et 1 d'étain. Le premier est malléable, plus dur et d'une couleur plus foncée que l'étain; l'autre est peu ductile et si dur qu'on ne peut le rayer avec le couteau. (M. BERGMAN.)

L'alliage avec excès d'étain, étant soumis à une chaleur graduée, donne d'abord de l'étain pur, puis de l'étain de plus en plus allié de fer, et laisse un alliage dans lequel le fer domine, et qui entre en fusion sans se décomposer.

(M. BERTHIER.)

*Fer et titane.* — Le titane augmente la dureté et la ténacité du fer et de la fonte, sans nuire à leur qualité; mais il est difficile d'unir ces métaux, parce qu'ils ne possèdent qu'une faible affinité l'un pour l'autre, et que d'ailleurs le titane est beaucoup moins fusible que le fer. Le titane contenu dans les fontes se trouve presque complètement éliminé par l'affinage. Cependant, on en trouve des traces dans beaucoup de fers ductiles.

(M. VALÉRIUS.)

*Fer et antimoine.* — Un fer contenant 0,23 p. 100 d'antimoine a été trouvé très-cassant à chaud comme à froid.

Le fer paraît s'unir à l'antimoine dans toutes les proportions, il en devient plus dur, plus aigre, plus fusible, et se rapproche de la fonte. L'antimoine, à son tour, devient, en s'alliant au fer, plus dur et moins fusible. L'alliage que l'on fait fondre dans des vases ouverts, perd une partie de l'antimoine par volatilisation.

(M. KARSTEN.)

L'antimoniure renfermant des équivalents égaux de fer et d'antimoine est indécomposable par la plus haute chaleur, mais les antimoniures qui renferment une plus forte proportion d'antimoine sont ramenés, par une température de 150°, à n'en contenir qu'environ 1 équivalent pour 1 équivalent de fer.

L'antimoine paraît contribuer, plus qu'aucun autre métal, à priver le fer de ses propriétés magnétiques.

(BERZELIUS.)

*Fer et cuivre.* — Il paraît certain que de très-petites quantités de cuivre rendent le fer rouvrain. On prétend même qu'un petit morceau de cuivre, détaché de la tuyère des affineurs, peut dénaturer une loupe entière.

Le fer cuivreux exige beaucoup plus de temps pour se dissoudre dans l'acide sulfurique et l'eau régale que le fer non allié au cuivre.

(M. VALÉRIUS.)

Un échantillon de fer de Siegen, contenant 0,44 p. 100 de cuivre et 0,425 p. 100 de soufre fut forgé en une bande mince, à la chaleur jaune, et la petite face se montra rude et un peu fendillée; à la chaleur rouge, il se forma beaucoup plus de fissures fines. Il faut remarquer toutefois, que malgré la forte proportion de cuivre contenue dans ce fer, les fissures, toujours très-fines, ne se formèrent que sur l'épaisseur de la barre, qui put d'ailleurs être portée à volonté à la chaleur rouge, sans qu'il s'y fit la moindre rupture. Ce fer est donc réellement très-malléable, et en raison de sa dureté et de sa ténacité, il est recherché pour la confection d'un grand nombre d'objets; et, s'il montre un commencement de ce défaut d'être cassant à chaud, ce dont les petites fissures que nous avons signalées sont l'indice, il faut l'attribuer uniquement à la quantité de cuivre qu'il contient.

(M. STENDEL.)

Le fer et le cuivre ont entre eux une grande affinité. Ces deux métaux s'allient en toutes proportions, pourvu que le fer soit exempt de carbone.

(M. MUSSET.)

Les différents modes de traitement qui ont été examinés fournissent du fer renfermant, sur 1,000 parties, de 990 à 999 de fer pur. Quelle que soit la méthode employée pour se procurer ces fers du commerce, qu'on les extraie directement des minerais, comme dans la méthode catalane, ou qu'on les retire de la fonte, on ne les obtient jamais à l'état liquide, mais seulement à l'état de grenaille pâteuse, baignant dans un laitier fondu. Il en résulte qu'ils possèdent toujours deux genres d'impuretés : l'impureté *chimique*, et l'impureté *mécanique*.

L'impureté chimique est due à la combinaison du fer avec les différents corps dont nous venons d'examiner l'action.

L'impureté mécanique est produite par la paille d'oxyde intercalée.

Quand les fers sont nerveux, c'est-à-dire très-peu chargés de carbone en dissolution, la paille d'oxyde est extrêmement nuisible à leur ténacité en ce sens que, quelle que soit la température à laquelle on les chauffe, ils ne se soudent pas. Quand, au contraire, ils sont à grain, c'est-à-dire suffisamment chargés de carbone en dissolution, cet élément réagit sur l'oxyde intercalé, à une haute température, et le décompose en fer métallique et oxyde de carbone qui se manifeste par des soufflures ; mais les surfaces en contact sont décapées, et il suffit d'une passe au laminoir ou de quelques coups de marteau-pilon pour opérer le soudage.

En faisant suivre cette opération préparatoire d'une chaude suante avant d'achever l'étirage, on donne au carbone restant le temps de se répartir uniformément dans la masse, et l'on obtient du fer homogène.

Les fers à grain présentent donc sur les fers à nerf une supériorité notable en ce sens que, s'ils sont chargés d'une dose suffisante de carbone en dissolution, ils sont susceptibles d'acquérir une homogénéité comparable à celle de l'acier fondu. Mais, si les fers à grain doivent être préférés aux fers à nerf pour tous les usages où la ténacité et l'homogénéité de la composition sont nécessaires, c'est à la condition qu'ils ne contiennent, comme matière étrangère, que du carbone et des traces de silicium. Tout fer à grain qui contient du phosphore est un fer à facettes, cassant à froid ; ce que nous venons de dire ne peut donc s'appliquer qu'aux fers fabriqués avec des fontes ou des minerais de qualité supérieure.

(M. VALÉRIUS.)

## FONTES.

Lorsque le minerai de fer est soumis dans les hauts fourneaux à l'action du combustible, il donne naissance à une substance plus fusible que le fer qui prend le nom de *fonte*.

On admet généralement que dans cette opération le carbone est le seul agent de fusion du fer et que la fonte est un carbure de fer. On sait en effet que le fer possède pour le carbone une affinité que nous avons constatée précédemment en traitant de l'action des métalloïdes sur le fer. Quelques chimistes admettent même l'existence d'un grand nombre de carbures de fer qui seraient représentés par les formules suivantes :



Les proportions et l'état du carbone venant à varier dans la fonte donneraient naissance aux différentes espèces de fontes qui sont connues dans le commerce sous le nom de *fonte noire*, *fonte grise*, *fonte blanche*, *fonte truitée*, etc.

A côté de cette théorie sur la constitution des fontes, on en a proposé récemment une autre qui est fondée sur le rôle *constitutif* que peuvent jouer dans les fontes les autres éléments tels que le soufre, le phosphore, le silicium, l'azote, l'arsenic, le manganèse, qui existent dans presque toutes les fontes et que l'on considère jusqu'à présent comme étrangers à leur constitution.

(FREMY, *Recherches sur la constitution des fontes et des aciers*.)

Dans cette nouvelle théorie, les corps simples que nous venons de citer pourraient, comme le carbone, se combiner au fer, le rendre fusible, et former de véritables fontes comparables, jusqu'à un certain point, à celle qui est produite par le carbone.

Les fontes du commerce résulteraient donc du mélange de ces composés fusibles : les variations de leurs propriétés ne seraient pas dues à des proportions variables de carbone ou à des états particuliers de ce métalloïde, mais à la nature même des corps simples qui sont unis au fer.

Ces idées théoriques ont été confirmées par des expériences directes dans lesquelles on a produit des fontes véritables en remplaçant le carbone par le silicium, le phosphore, le manganèse, l'antimoine, etc. ; elles prendront du reste plus d'importance lorsque nous les appliquerons à la constitution des aciers.

En résumé, dans la théorie admise jusqu'à présent, la fonte est considérée comme un carbure de fer fusible.

Dans la nouvelle théorie, il existe une *famille nombreuse de fontes* produites par la combinaison du fer avec un grand nombre de corps

simples. La fonte au carbone est sans aucun doute la plus importante : elle constitue en grande partie les fontes du commerce; mais ses propriétés sont modifiées par celles des autres fontes.

Nous allons faire connaître les résultats fournis par l'analyse des fontes.

	FONTES GRISES obtenues PAR LE CHARBON DE BOIS.		FONTE GRISE DU BERRY obtenue par un mélange DE COKE ET DE CHARBON.
	CHAMPAGNE.	NIVERNAIS.	
Carbone.....	2,100	2,254	2,319
Silicium.....	1,060	1,030	1,920
Phosphore.....	0,869	1,043	0,188
Manganèse.....	trace.	trace.	trace.
Fer.....	95,971	95,673	95,573
	100,000	100,000	100,000

*Fontes grises au coke.*

	PAYS DE GALLES.			FRANCHE- COMTÉ.	CREUZOT.
Carbone.....	2,450	2,550	1,666	2,800	2,021
Silicium.....	1,620	1,200	3,000	1,160	3,490
Phosphore.....	0,780	0,440	0,492	0,351	0,604
Manganèse.....	trace.	trace.	trace.	trace.	trace.
Fer.....	95,150	95,810	94,842	95,689	93,885
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

*Fontes au charbon de bois, par M. Berthier.*

	Fer et manganèse.	Carbone.	Silicium.
Belabre.....	96,77	2,95	0,28
Autrey.....	96,20	3,50	0,30
Bèze.....	96,88	3,05	0,07
Saint-Dizier.....	96,00	3,60	0,40
Suède.....	95,30	4,20	0,50
Trédion.....	95,90	3,60	0,50
Lohe.....	96,05	3,50	0,45

*Fontes blanches obtenues par le charbon de bois.*

Carbone.....	2,324	2,636	2,690	2,441
Silicium.....	0,840	0,260	0,230	0,230
Phosphore.....	0,703	0,280	0,162	0,185
Manganèse.....	trace	2,137	2,590	2,490
Fer.....	96,133	94,687	94,328	94,654
	100,000	100,000	100,000	100,000

*Composition de quelques fontes grises.*

Carbone en combinaison.	0,48	1,03	1,44	0,68	0,93
Graphite.. .. .	3,85	3,62	2,71	2,57	2,34
Soufre .. . . .	trace	»	trace	»	0,06
Phosphore.....	1,22	»	1,22	»	0,15
Silicium.....	0,79	»	3,21	»	3,37
Manganèse.....	trace	»	trace	»	»
Fer.....	93,66	95,35	91,42	96,75	93,15
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

FORTE

	BLANCHE.	TRUITÉE.
Fer.....	95,21	93,29
Carbone en combinaison..	2,91	2,78
Graphite .. . . .	»	1,99
Soufre .. . . .	0,01	»
Phosphore.....	0,08	1,23
Silicium.....	»	0,71
Manganèse.....	1,79	»
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

*Fontes manganésifères.*

Fer.....	89,20	94,91	89,72	89,85
Carbone en combinaison.....	5,41	4,92	5,14	5,80
Soufre.....	trace.	0,17	0,02	trace.
Phosphore.....	trace.	»	0,08	trace.
Silicium .. . . .	0,37	»	0,55	0,18
Manganèse.....	4,24	»	4,49	4,00
Cuivre.....	0,18	»	»	0,17
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

	FORTE DE BUSZKITLA, noire, à l'air froid.	FORTE DE STEPHANSBERG. grise, à l'air chaud et au charbon de hêtre; bonne pour moulage.	FORTE DE LUNKAYE, . à l'air froid et au charbon de hêtre.
Soufre.....	0,060	0,105	0,029
Silicium.....	2,570	1,145	0,484
Manganèse.....	5,090	3,040	11,110
Carbone.....	3,177	3,624	3,120

(Extrait de la *Revue universelle des mines, de la métallurgie, etc.*)

	FORTE MIROITANTE			FORTE CAVERNEUSE	
	DE VORDENBERG, texture cristalline et très-lamelleuse.	DE MOSINZ, éminemment cris- talline.	D'ERERSTEIN, en lopins très-caractérisés.	DE VORDENBERG, d'un blanc bleuâtre, grenu et rayonnant.	DE FLOUS, au charbon de bois.
Carbone.. . .	4,14	4,09	3,75	3,31	3,03
Silicium.....	0,01	0,26	0,27	trace.	0,1

	FONTE BLANCHE				FONTE demi-affinée DE ZOLLING.
	de ZIÉZEN. rayonnante.	DE ZIÉZEN, dure et plus grenue.	de ZIÉZEN, dure et grenue.	de JOACHIMSTHAL, dure, rayonnante.	
Carbone.....	3,40	2,70	2,13	3,60	3,34
Silicium.....	0,14	0,10	0,10	0,66	0,10

	FONTE DE ZIÉZEN		FONTE GRISE			FONTE	
	demi-affinée.	demi-affinée avec moins de vent.	de Joachimsthal.	de Blansko.	de Blansko.	à gros grains rugueuse de Blansko.	très-carburée d'un gris noir.
Carbone combiné.	2,72	2,17	1,35	1,18	0,71	0,38	0,26
Graphite.....	0,20	2,11	2,47	2,42	2,79	3,28	3,83
Silicium.....	0,26	0,09	0,70	0,66	1,53	1,62	0,59

Certaines variétés de fontes contiennent plus de carbone que celles qui se trouvent inscrites dans les tableaux précédents ; la proportion du carbone peut quelquefois s'élever dans les fontes jusqu'à 4 et 5 pour 100. Cette composition s'approche de celle du carbure à proportions définies représenté par la formule  $Fe^4C$ .

Dans la détermination du carbone contenu dans les fontes, il faut avoir soin de ne jamais confondre le carbone qui est réellement combiné avec le fer et qui se dégage à l'état de carbure d'hydrogène huileux, très-odorant, quand les fontes sont traitées par les acides, avec le carbone qui se trouve à l'état de graphite et qui n'est qu'interposé dans la masse métallique.

*Composé graphitoïde tiré de la fonte.* — La quantité de résidu carburé obtenu en dissolvant la fonte dans l'acide chlorhydrique varie selon qu'on emploie ce dernier à un état de concentration plus ou moins grand.

Ce résultat a donné l'idée d'examiner l'action de différents acides très-faibles sur la fonte. (M. CALVERT.)

On a pu constater, au bout d'un certain temps d'action, que, bien qu'une grande partie du fer se fût déjà dissoute, les masses de fontes grises, ayant la forme d'un cube de 0<sup>m</sup>,01 de côté sur lesquelles on opérât, ne paraissaient nullement changer de volume ou d'apparence. Après quelques mois, l'action chimique avait été suffisante pour que l'on pût faire pénétrer facilement une lame de canif dans la masse.

Après avoir été soumis pendant deux ans à l'action d'acides faibles et renouvelés de temps en temps, ces cubes, primitivement en fonte, étaient entièrement transformés en une substance graphitoïde que l'on pouvait enlamer, traverser de part en part. Ces cubes, qui n'avaient rien

perdu de leur forme et de leur dimension primitives, pesaient au commencement de l'expérience 15,324, à la fin ils ne pesaient plus que 3,489.

Le centimètre cube avait donc perdu 77,13 p. 100 en fer, carbone, soufre, phosphore et silicium.

Dans cette expérience l'acide acétique donne les meilleurs résultats. Son action, en effet, est continue; une même quantité d'acide peut, sans être renouvelée, agir sur la fonte pendant des années, tandis que l'action des autres acides est relativement plus rapide.

COMPOSITION	
de la fonte employée.	du nouveau composé graphitoïde tiré de la fonte.
Carbone.....	2,900 .....
Azote .....	0,790 .....
Silicium.....	0,478 .....
Fer.....	95,413 .....
Soufre.....	0,179 .....
Phosphore.....	0,132 .....
Perte.....	0,098 .....
100,000	11,020
	2,590
	6,070
	79,960
	0,096
	0,059
	0,205
	100,000

De ces nombres, on tire les conclusions suivantes :

1° La quantité d'azote, dans la masse graphitoïde, est considérable; elle représente plus de la moitié de l'azote qui existait dans la fonte employée; le reste de cet azote se trouvait dans les liqueurs acides à l'état d'acétate d'ammoniaque.

2° Il se dégage toujours de l'hydrogène silicié, lorsqu'on dissout la fonte dans un acide quel qu'il soit; il faut faire une exception toutefois pour l'eau régale.

3° Le chiffre donné, quoique déjà bien élevé, ne représente cependant pas tout le carbone existant dans la fonte; une partie s'est transformée en une matière huileuse, semblable à celle que Proust a étudiée.

4° Lors même que la substance graphitoïde ne cède plus de fer à l'acide acétique, elle contient encore 79,960 de fer métallique. On n'obtient aucune trace d'eau, en faisant passer un courant d'hydrogène pur et sec, à la température du rouge sombre, sur la substance graphitoïde préalablement desséchée à 230°.

Le carbone et le fer paraissent toujours exister dans ce composé dans les rapports de 4C à 6Fe, toutes les fois du moins que l'on emploie les fontes grises; car la proportion du carbone diminue à mesure que la fonte devient plus blanche. Le carbone est quelquefois aussi remplacé par du silicium.

On peut encore obtenir un carbure de fer ayant pour formule  $C^4Fe^6$ , en saturant la fonte avec du carbone, par exemple, en la faisant fondre en présence d'un excès de coke dans un four Wilkinson.

Exposée à l'air, la substance graphitoïde s'échauffe rapidement par suite de l'oxydation du fer qu'elle contient. Si la masse sur laquelle on agit

contient encore de la fonte, et qu'on la place dans un flacon avec de l'eau distillée, on remarque bientôt que l'oxyde de fer existant auparavant est réduit en même temps qu'il se forme du carbonate de fer.

(M. CALVERT.)

*Densité.* — La densité des fontes est plus grande pour les fontes blanches que pour les fontes grises, pour les fontes au charbon de bois que pour les fontes au coke de même couleur et de même texture, pour les fontes refondues que pour celles de première fusion, et elle est la moindre possible pour la fonte grise produisant du fer tendre.

La densité des fontes dépend : 1° de la température de la coulée ; 2° de la nature de la fonte ; 3° de la pression exercée par la masselotte ; 4° de la durée du refroidissement, et 5° des dimensions de l'objet coulé.

*Dureté.* — La fonte grise est plus dure que le fer, et la fonte blanche l'est plus que l'acier. On peut admettre que la fonte est d'autant plus dure, que sa couleur est plus claire.

La fonte blanche lamelleuse est la plus dure de toutes les fontes ; elle raye le verre et résiste à la meilleure lime ; sa dureté peut égaler celle du quartz. Il y a des fontes grises qui se laissent forer, limer, scier, et qui reçoivent même l'empreinte du marteau.

La fonte blanche est éminemment élastique et sonore, tandis que la fonte grise est dépourvue d'élasticité, et ne rend que des sons ternes. En général, les fontes à l'air chaud offrent moins de résistance au choc et sont moins tenaces que les fontes à l'air froid. (M. VALÉRIUS.)

La résistance de la fonte grise à l'écrasement est au moins double de celle du fer forgé ; celle de la fonte blanche les surpasse toutes, et la résistance de la fonte blanche non lamelleuse peut même dépasser 3 fois  $1/2$  celle du fer. Lorsque la fonte blanche est écrasée, elle se réduit en poussière ou en fragments, souvent avec détonation et dégagement de lumière.

*Trempe des fontes.* — La trempe durcit et aigrit extraordinairement la fonte blanche, et son action sur la fonte grise est analogue, quoique infiniment plus faible, du moins aux températures éloignées du point de fusion. A cette température, l'action sur la fonte grise devient des plus énergiques : en effet, le refroidissement brusque après la fusion transforme cette fonte en fonte blanche ; mais la fonte blanche obtenue de cette manière diffère de la fonte blanche naturelle, par sa dureté moindre, par sa couleur jaunâtre et par sa tendance à redevenir grise au moyen d'une seconde fusion suivie d'une solidification lente.

Le recuit diminue la dureté et l'aigreur de toutes les fontes.

Les fontes blanches peu carburées, qui sont grillées hors du contact de l'air, perdent leur texture rayonnante, leur couleur, leur dureté et leur aigreur ; elles deviennent grenues, grisâtres, douces, malléables, tenaces, et se rapprochent de l'acier. Cet effet peut être hâté et rendu possible sur toutes les fontes blanches au moyen d'un enduit qui puisse céder de l'oxygène ou qui permette l'arrivée d'une petite quantité d'air.

Le meilleur enduit est l'oxyde rouge de fer. Mais la sanguine, la craie, les cendres d'os, l'argile réfractaire, la calamine, le sable quartzeux et même la poussière de charbon, peuvent servir d'enveloppe.

(M. KARSTEN.)

C'est sur cette propriété de la fonte blanche que repose la fabrication de la fonte appelée *fonte malléable*. Cette propriété est également utilisée pour adoucir la fonte grise devenue dure et blanche à la surface, par suite d'un refroidissement subit.

Si le grillage dans une enveloppe de peroxyde de fer est continué pendant un temps suffisant, la fonte blanche passe successivement à l'état d'acier, de fer ordinaire, de fer brûlé et de peroxyde de fer.

La fonte blanche, chauffée bien au delà de son point de fusion et soumise à un refroidissement très-lent, par exemple, sous une couche épaisse de laitier liquide, prend tous les caractères de la fonte grise.

Traitée de la même manière, la fonte grise se rapproche de plus en plus de la fonte noire, et acquiert une maille très-large. (M. VALÉRIUS.)

Nous allons examiner l'influence des métalloïdes et des métaux sur la fonte.

Il existe une différence essentielle entre les combinaisons de fer avec le soufre, le phosphore et le silicium, et les combinaisons de ce métal avec le carbone. Les trois premières se font en toutes proportions, et ne changent ni par la trempe ni par le recuit; elles donnent indistinctement des produits mauvais pour l'usage, et présentant, dans certains cas, des qualités particulières qui n'ont aucun rapport avec celles de l'acier. La fonte et l'acier, au contraire, semblent n'être qu'une dissolution de carbone dans le fer, faite à haute température, dissolution particulière dont se sépare le charbon par un refroidissement lent comme dans la fonte grise et l'acier recuit, et dans laquelle il reste à l'état combiné lorsqu'il y a refroidissement brusque, comme dans la fonte blanche et dans l'acier trempé. Aucun autre corps que le carbone ne donne de semblables caractères avec le fer. (M. CARON.)

*Fonte et Soufre.* — L'effet principal du soufre sur la fonte est d'augmenter sa fusibilité et sa tendance à blanchir.

Il accélère de même la solidification par refroidissement lent. Aussi les fontes qui contiennent du soufre trempent elles-mêmes dans les moules en sable. L'action du soufre sur le carbone au moment de la solidification se manifeste par une augmentation du pouvoir rayonnant.

La fonte grise dans laquelle on jette un peu de soufre devient entièrement blanche, quoique refroidie lentement, et conserve, du reste, le caractère du fer cru. (M. VALÉRIUS.)

La fonte blanche liquéfiée avec du soufre dans un creuset fermé, présente à sa surface inférieure du carbone, sous forme de suie et sans éclat. (M. KARSTEN.)

Le soufre renfermé dans la fonte s'y trouve répandu ou dissous uniformément si la température dépasse de beaucoup le point de fusion;

mais au moment de la solidification, la combinaison, toujours plus pauvre en soufre que le protosulfure, se partage au moins en deux sulfures de fusibilité différente.

La fonte grise et très-chaude paraît également renfermer le soufre à l'état de dissolution uniforme. Au moment où elle se solidifie dans les moules, elle expulse assez souvent de petits globules de la grosseur d'un pois, qui prennent un mouvement de rotation très-rapide à sa surface, et s'agitent aussi longtemps que la masse est liquide.

Cette fonte porte le nom de *fonte diamantée* et les petits globules, qui sont de la fonte blanche excessivement dure et riche en soufre, s'appellent *diamants*. (M. VALÉRIUS.)

Il se peut que le soufre existe à l'état de sulfure de fer dans la fonte grise, mais il n'en est pas de même du soufre de la fonte blanche; car la fonte blanche peu sulfureuse donne lieu, lorsqu'on la décompose par l'argent corné, non pas à du sulfure qui n'est pas attaqué par ce dernier, mais à un dégagement continu d'hydrogène sulfuré, ce qui prouve que le soufre n'existait pas à l'état de sulfure dans la fonte. (M. KARSTEN.)

*Fonte et phosphore.* — Le phosphore, en petite quantité dans la fonte, la rend plus fusible et ralentit sa solidification brusque; cela explique pourquoi les fontes de Champagne, qui sont toutes un peu phosphoreuses, s'emploient avec tant de succès à la fabrication de divers ustensiles destinés aux usages domestiques. Mais si d'une part, le phosphore communique à la fonte la propriété précieuse de retenir plus longtemps son calorique latent de solidification, d'autre part il la rend plus cassante et impropre à la confection d'objets qui exigent une grande ténacité.

Le phosphore, que l'on trouve dans beaucoup de minerais de fer et dans les cendres du charbon de bois, paraît passer intégralement dans la fonte; mais, en la faisant fondre au milieu d'un fort courant d'air, une partie du phosphore s'acidifie et passe dans les scories.

La fonte phosphoreuse présente en quelque sorte les propriétés du fer résultant de l'affinage de cette fonte.

Celle qui est grise a une texture compacte, un grain serré et fin; elle est fusible, lente à se figer, et convient parfaitement au moulage des objets qui doivent avoir beaucoup d'homogénéité; mais il est nécessaire que la quantité de phosphore soit inférieure à celle qui ôterait au métal la résistance qu'il doit avoir.

Il semble n'exister aucun moyen d'enlever aux fontes le phosphore qu'elles contiennent; d'autre part, comme elles ne manquent jamais de s'allier à ce corps lorsqu'elles le rencontrent, il est donc important d'écartier toutes les causes qui peuvent contribuer à introduire ce métalloïde nuisible dans la fabrication des fontes. Parmi ces causes, il en est une qu'il faut examiner, c'est la composition chimique des combustibles végétaux.

Presque tous les bois contiennent du phosphore, aussi les fontes au bois, faites avec des minerais où l'on ne rencontre pas trace de phos-

phore, en renferment toujours au moins 0,2 pour 100. A cette dose le phosphore n'est pas nuisible; à 0,5 pour 100, il est encore inoffensif, mais à 0,7 pour 100, le fer qu'on obtient se brise déjà par la percussion, bien qu'il puisse encore être plié à angle droit.

Il est donc de la plus grande importance de ne jamais employer des charbons capables de donner à la fonte 0,7 pour 100 de phosphore. Il est alors nécessaire de choisir avec discernement le bois qui doit servir à la réduction du minerai.

Les différentes espèces de bois contiennent des quantités différentes de phosphore, non-seulement suivant la nature du terrain qui les produit, mais aussi, dans le même terrain, suivant leur espèce.

Le chêne de la Rogue-les-Arts, par exemple, dont les cendres contiennent 0,008 d'acide phosphorique, ne pourrait être remplacé comme réducteur par du charme de la Somme ou de la Nièvre, dont les résidus de la combustion renferment jusqu'à 0,09 ou 0,10 du même corps. La quantité de phosphore absorbé dans le premier cas serait inoffensive, mais, dans le deuxième cas, elle deviendrait incontestablement nuisible.

Ainsi donc, s'il est indispensable, pour obtenir des fontes de bonne qualité, de choisir avec soin les minerais à réduire, il n'est pas moins important de s'assurer que le réducteur, c'est-à-dire le combustible, n'apportera pas au métal des impuretés nuisibles qu'on ne pourrait plus enlever ensuite.

Les fontes qui contiennent du soufre ou du phosphore donnent des fers cassants à chaud ou à froid; mais, en affinant un mélange convenable de ces deux espèces de fonte, on obtient un métal dans lequel ces défauts sont beaucoup moins sensibles :

Deux fontes, l'une sulfureuse, l'autre phosphoreuse, contenaient pour 100 de métal :

<i>Fonte sulfureuse.</i>	
Soufre.....	1,04
<i>Fonte phosphoreuse.</i>	
Phosphore .....	0,85

Des poids égaux de ces deux fontes ont été fondus ensemble et coulés; le lingot contenait :

Soufre pour 100 de fonte.....	0,51
Phosphore pour 100 de fonte.....	0,42

Il n'avait disparu sensiblement ni soufre ni phosphore; seulement chacun de ces corps se trouvait réparti dans une quantité double de métal.

Le lingot de fontes mélangées, affiné au moyen d'une addition d'oxyde de fer, contenait encore après cet affinage :

Soufre pour 100 de fonte.....	0,49
Phosphore pour 100 de fonte.....	0,40

L'effet de l'affinage a donc été presque nul.

Enfin on a refondu ce dernier lingot avec 6 pour 100 de manganèse métallique ; la fonte analysée a donné :

Soufre pour 100 de fonte.....	0,15
Phosphore pour 100 de fonte.....	0,39

Le soufre avait disparu en grande partie, mais le phosphore était resté.

Ainsi donc, lorsque dans l'industrie on mélange des fontes sulfureuses et phosphoreuses destinées à être ensuite affinées ensemble, on ne fait disparaître en aucune façon ni le soufre ni le phosphore; cette opération n'a d'autre effet que de disséminer les métalloïdes nuisibles dans une plus grande quantité de métal; autrement dit, au lieu d'obtenir des fers très-cassants à chaud ou très-cassants à froid, on a des fers qui possèdent en même temps ces deux défauts, mais à un degré moindre qui permet de les employer plus avantageusement dans l'industrie.

(M. CARON.)

*Fonte et silicium.* — Toutes les fontes contiennent du silicium, puisque si le minerai n'en contient que peu ou point, on en ajoute, à l'état de silice, pour faciliter la fusion des laitiers dans le haut fourneau.

Le silicium ne nuit pas à la qualité de la fonte lorsqu'il n'y entre qu'en minime proportion, et, si cette fonte est destinée à la fabrication du fer, la présence du silicium n'a d'importance qu'au point de vue du déchet résultant de son départ, pendant l'affinage, à l'état de silice. Quand une fonte, comme celle de Danemora (Suède), ne contient comme matière étrangère qu'une petite proportion de silicium, prise *blanche*, elle est lamelleuse, compacte et très-dure; *grise*, elle ne se casse pas, elle se déchire sous l'action du mouton. Aussi est-ce de cette qualité qu'il faut partir pour apprécier toutes les autres.

Quand la proportion de silicium augmente, la ténacité de la fonte diminue, comme cela résulte, en général, de la présence d'une troisième substance dans les alliages de fer et de carbone. Néanmoins on peut dire que, si, pour la fabrication du fer, on n'avait jamais à redouter dans la fonte que la présence du silicium, on ignorerait ce que c'est que de mauvais fer.

Un silicio-carbure de fer contenant 19 pour 100 de silice est très-mou et se laisse marteler à froid en lame très-mince. (BERZELIUS.)

Lorsque, dans les hauts fourneaux, on emploie des minerais très-siliceux et peu de pierre calcaire, et qu'on opère à une température très-élevée, on peut obtenir des fontes contenant de 1 à 4 pour 100 de silicium. La fonte grise en renferme plus que la fonte blanche, la fonte au coke plus que la fonte au charbon de bois, et d'autant plus, que le coke donne plus de cendres; la fonte à l'air chaud en offre plus que la fonte à l'air froid. (M. VALÉRIUS.)

Si la fonte renferme beaucoup de silicium, celui-ci s'en sépare à l'état de silice, présentant une belle texture rayonnante, étoilée ou fibreuse, d'une couleur blanche et d'un éclat soyeux. Ces dépôts, présentant quelquefois 0<sup>m</sup>,015 d'épaisseur, se trouvent toujours au milieu de la masse de

fer cru dans des cavités ou soufflurés, et sont le résultat d'une seconde oxydation.

(M. KARSTEN.)

Les fontes silicifères sont très-facilement attaquables par les acides.

(M. BERTHIER.)

La fonte grise avec excès de silicium a une couleur claire jointe à un éclat métallique faible; elle est dite *sèche*.

(M. VALÉRIUS.)

*Fonte et arsenic.* — L'arsenic a pour effet de rendre la fonte très-fragile et peu propre à la fabrication du fer ou de l'acier.

La présence de l'arsenic dans la fonte se manifeste toujours, quand on la chauffe au rouge, par le dégagement de l'odeur alliagée caractéristique de ce corps.

Des bombes trouvées lors de la conquête d'Alger étaient à cassure lamelleuse, à lames éclatantes, étroites, traversant la masse perpendiculairement aux faces de moulage, présentant çà et là des cavités arrondies et ovales assez grandes. Le métal était gris blanc, très-fragile, facile à réduire en poudre et d'une densité de 7,585.

Des boulets trouvés dans les mêmes circonstances étaient encore plus fragiles que les bombes. Avec quelque attention, on parvenait aisément à les rompre suivant un plan diamétral, et alors on voyait qu'ils présentaient une cassure rayonnée, à rayons partant du centre et aboutissant à la circonférence. Ces boulets étaient raboteux et picotés à la surface, et presque toujours caverneux. La pesanteur spécifique d'un fragment fut trouvée de 7,65.

Ces fontes ne renfermaient que de l'arsenic et du carbone dans la proportion suivante :

	BOMBES.	BOULETS.
Arsenic.....	0,098	0,270
Carbone.....	0,015	0,010
	<hr/>	<hr/>
	0,113	0,280

Elles ne contenaient ni soufre, ni manganèse, ni cuivre, ni silicium.

(M. BERTHIER.)

*Fonte et manganèse.* — Le manganèse rend la combinaison du fer avec le carbone plus stable, et il paraît être essentiel à la formation de la fonte blanche lamelleuse dans les hauts fournaux.

(M. VALÉRIUS.)

Les fontes manganésifères lamelleuses, que l'on prépare en Prusse et qui sont connues sous le nom de *spiegel-eisen*, peuvent contenir jusqu'à 10 ou 12 centièmes de manganèse; elles sont excessivement recherchées pour la fabrication de l'acier.

L'influence du manganèse sur les propriétés du fer et de l'acier paraît tenir à la force avec laquelle les fers manganésifères retiennent le carbone, et non à une action immédiate.

(M. KARSTEN.)

*Action du manganèse sur les fontes phosphorées.* — Deux quantités égales de fonte phosphorée sont placées dans deux creusets, l'une sans addition d'aucun autre corps; l'autre avec 6 pour 100 de manganèse métallique;

on maintient le métal en fusion pendant une heure et on coule. Dans cette opération les fontes sont soumises à un léger affinage produit par l'atmosphère oxydante du creuset.

En voici l'analyse :

	POUR 100 DE FONTE.	
	PHOSPHORE.	MANGANÈSE.
Fonte phosphorée (A).....	0,83	»
N° 1. Fonte phosphorée refondue seule.....	0,82	»
N° 2. Fonte phosphorée refondue avec 6 p. 100 de manganèse..	0,80	4,58
N° 1. Deuxième fusion sans addition.....	0,79	»
N° 2. Deuxième fusion sans addition.....	0,78	3,74
N° 1. Troisième fusion sans addition.....	0,78	»
N° 2. Troisième fusion sans addition.....	0,76	1,62

La fonte phosphorée (A) soumise à un affinage plus énergique, en la fondant avec 10 pour 100 d'oxyde de fer, donne à l'analyse :

	POUR 100 DE FONTE.	
	PHOSPHORE.	MANGANÈSE.
Fonte phosphorée (A) refondue avec 10 p. 100 d'oxyde de fer..	0,76	»
Fonte phosphorée (A) refondue avec 10 p. 100 d'oxyde de fer et 6 p. 100 de manganèse.....	0,74	1,57

On peut conclure de ces analyses que, dans l'affinage d'une fonte phosphorée, le manganèse ne peut servir efficacement pour l'expulsion du phosphore.

*Action du manganèse sur les fontes sulfurées.* — Une fonte sulfurée traitée dans les mêmes conditions que la précédente donne à l'analyse :

	POUR 100 DE FONTE.	
	SOUFRE.	MANGANÈSE
Fonte sulfurée (B).....	1,15	»
N° 1. Fonte sulfurée refondue seule.....	1,14	»
N° 2. Fonte sulfurée refondue avec 6 p. 100 de manganèse..	1,15	3,92
N° 1. Deuxième fusion sans addition.....	1,05	»
N° 2. Deuxième fusion sans addition.....	0,10	2,81
N° 1. Troisième fusion sans addition.....	0,96	»
N° 2. Troisième fusion sans addition.....	0,08	1,73
Fonte sulfurée (B) refondue avec 10 p. 100 d'oxyde de fer....	1,08	»
Fonte sulfurée (B) refondue avec 10 p. 100 d'oxyde de fer et 6 p. 100 de manganèse.....	0,07	1,22

On voit que, par une simple fusion dans un creuset où l'air a accès, le manganèse enlève à la fonte plus des 7/10 du soufre qu'elle contient, et, en refondant cette même fonte avec une nouvelle dose de manganèse, on parvient à ne plus lui laisser que des traces de soufre.

*Action du manganèse sur la fonte silicée.* — La fonte silicée, traitée comme les précédentes, donne aussi des résultats particuliers :

	POUR 100 DE FORTE.	
	SILICIUM.	MANGANÈSE.
Fonte silicée (C).....	0,99	»
N° 1. Fonte silicée refondue seule.....	0,88	»
N° 2. Fonte silicée refondue avec 6 p. 100 de manganèse. ...	1,30	4,77
N° 1. Deuxième fusion sans addition.....	0,80	»
N° 2. Deuxième fusion sans addition.....	1,66	2,98

Le manganèse employé dans ces conditions augmente la quantité de silicium de la fonte, d'abord parce qu'il en contient lui-même, et ensuite parce qu'il réduit la silice des creusets. Il n'en est plus ainsi lorsqu'on affine la fonte par une addition d'oxyde de fer.

	POUR 100 DE FORTE.	
	SILICIUM.	MANGANÈSE.
Fonte silicée (C).....	0,99	»
N° 1. Fonte silicée refondue avec 10 p. 100 d'oxyde de fer..	0,61	»
N° 2. Fonte silicée refondue avec 10 p. 100 d'oxyde de fer et 6 p. 100 de manganèse.....	0,37	2,52
N° 1. Deuxième fusion avec 10 p. 100 d'oxyde de fer.....	0,52	»
N° 2. Deuxième fusion avec 10 p. 100 d'oxyde de fer (sans manganèse).....	0,13	1,10

On peut conclure de ces analyses que, dans l'affinage de la fonte, le manganèse sert à expulser une grande partie du silicium.

*De l'influence des flux sur la composition des fontes manganésifères.* — Ayant reconnu l'influence du manganèse dans les fontes, il était important de chercher les moyens d'extraire d'un minerai donné la fonte la plus chargée de ce métal épurateur.

Toutes choses égales d'ailleurs, il y a deux causes qui influent singulièrement sur la richesse des fontes en manganèse : 1° le fondant employé dans la réduction du minerai ; 2° la température à laquelle s'effectue cette réduction. Les effets de ces deux causes ont été constatés par les expériences suivantes :

Le minerai sur lequel les essais ont été faits est un carbonate de fer et de manganèse ayant la composition suivante :

Carbonate de fer .....	71,0
— de manganèse.....	13,3
— de magnésie.....	11,2
— de chaux.....	0,2
Silice (quartz).....	4,3

La quantité de minerai employé a toujours été la même, et le charbon de bois mélangé était aussi dans les mêmes conditions ; enfin, les creusets étaient tous brasqués avec un mélange de graphite de cornue à gaz et de mélasse ou de coal-tar.

Le tableau suivant indique l'espèce et la quantité des fondants employés pour 100 de minerai, et, en regard, la couleur des fontes obtenues, ainsi que leur teneur en silicium et en manganèse.

FONDANT.	COULEUR DE LA FONTE.	MANGANÈSE p. 100.	SILICIUM p. 100.
N° 1. Carbonate de chaux.. 10	Blanche.	7,93	0,05
N° 2. Id. .... 5	Id.	6,32	0,08
N° 3. Fluorure de calcium.. 5	Truitee.	4,70	0,30
N° 4. Terre siliceuse..... 5	Grise.	3,81	0,55
N° 5. Id. .... 10	Très-grise.	2,25	0,76
N° 6. Id. .... 5	Grise.	3,90	0,50
N° 7. Id. .... 5	Id.	2,10	0,75

Les essais n° 1, 2, 3, 4 et 5, montrent que, pour obtenir avec un minerai donné les fontes les plus riches en manganèse, il faut employer dans les fondants autant de chaux qu'on pourra en introduire sans nuire à la fusibilité des laitiers. On voit, au contraire, que la proportion de manganèse diminue lorsqu'on augmente la quantité de fondant siliceux ; et, chose remarquable, à mesure que le manganèse disparaît, le silicium le remplace dans la fonte.

Les essais 6 et 7 montrent que, plus la température est élevée, moins on trouve de manganèse dans la fonte, mais aussi plus on y rencontre de silicium.

Il n'est pas non plus sans intérêt de remarquer la nature des fontes obtenues. La chaux en quantité suffisante donne des fontes blanches, la silice des fontes grises ; un simple changement de flux suffit donc, la température restant la même, pour obtenir à volonté une fonte blanche ou une fonte grise, une fonte à acier ou une fonte à fer.

(M. CARON.)

*Fer et zinc.* — La fonte qui contient du zinc exhale ordinairement des fumées et jette des flammes bleues en sortant du haut fourneau. Souvent la fonte provenant de minerais calaminaires ne contient pas la plus petite trace de zinc.

(M. BERTHIER.)

*Fonte et étain.* — La fonte stannifère a une texture aussi fine que l'acier ; elle est très-fusible et très-sonore, peut recevoir un très-beau poli, possède une grande densité sans se fendre aussi facilement par les secousses, ni se rouiller aussi vite que la fonte ordinaire.

*Fonte et titane.* — Lorsque les minerais de fer contiennent de l'oxyde de titane, la majeure partie de cet oxyde passe dans les laitiers, auxquels il communique une couleur bleue et qu'il rend, dit-on, très-réfractaires ; le reste se réduit : une portion du métal se dépose dans le haut fourneau à l'état de cristaux cubiques d'une belle couleur rouge cuivrée ; une autre s'unit à la fonte grise. Lors du refroidissement, une partie du titane se sépare de la fonte et apparaît dans la masse sous la forme de petits globules.

Les cristaux cubiques qu'on rencontre assez souvent dans les hauts

fourneaux et que l'on prenait pour du titane métallique, sont formés de cyanure et d'azoture de titane. Ils renferment :

Azoture de titane.....	83,79	
Cyanure de titane... ..	16,21	(M. WOELER.)

*Fonte et antimoine.* — La fonte truitée à laquelle on ajoute 0,05 à 0,08 d'antimoine métallique se laisse bien couler, remplit les empreintes les plus délicates des moules, et ne perd rien de sa dureté. (M. LAMPADIUS.)

*Fonte et cuivre.* — Le cuivre, en petite quantité dans la fonte, ne lui est nuisible qu'autant qu'elle est destinée à la fabrication du fer.

La fonte, contenant depuis 0,25 jusqu'à 2 p. 100 de cuivre, se moule avec la plus grande facilité, pénètre jusque dans les plus petites cavités, et ne prend presque aucun retrait en se solidifiant; elle peut, de plus, recevoir un très-beau poli, et se trempe comme l'acier. Le refroidissement brusque lui donne une cassure lamellaire et brillante, une extrême dureté, et la rend propre à résister à l'action des acides et à l'usure des frottements; tandis que, par la solidification lente, elle prend une structure à grain fin et mat; elle devient tellement douce, qu'on peut la travailler sur le tour avec la plus grande facilité; elle acquiert même un certain degré de malléabilité.

Le cuivre rouge et la fonte peuvent être réunis par la fusion en diverses proportions; mais ces mélanges ne persistent qu'au moyen d'une brusque congélation.

Cette union de la fonte et du cuivre n'est qu'un mélange, et non une combinaison. On peut les séparer en mettant l'alliage à l'état de pleine fusion, et en enlevant le fer aussitôt qu'il est solidifié par le refroidissement.

(M. KRILOWSKI.)

*Fonte et tungstène.* — L'addition du wolfram réduit augmente considérablement la ténacité et la dureté de la fonte. Plusieurs barreaux de fonte ayant été soumis à des expériences de flexion, on a reconnu que la résistance croissait d'une manière constante avec la proportion de tungstène, et qu'ainsi l'addition à faible dose de ce métal avait sur les propriétés de la fonte une influence marquée; le grain de cette fonte était régulier, fin et grisâtre, et la cassure dénotait une grande homogénéité. (M. CARON.)

Des expériences sur les changements produits dans la fonte par son mélange avec des quantités de wolfram variant de 1/8 à 1 pour 100, ont appris que, dans ces limites, la ténacité et l'élasticité de la fonte vont toujours en augmentant.

Lorsque la proportion de wolfram croît de 1 jusqu'à 2 1/2 p. 100, cette augmentation persiste; et, à cette dernière dose de wolfram, la ténacité de la fonte s'est déjà accrue d'un tiers. Ce n'est pas à dire par là qu'en donnant à l'alliage un titre plus élevé, il n'acquière encore plus de force; mais l'épreuve n'en a pas encore été faite. (M. P. LÉGUEN.)

Après avoir donné les propriétés générales des fontes, nous décrirons les principales espèces de fonte que l'on rencontre dans le commerce.

## FONTE NOIRE.

La fonte noire peut prendre l'empreinte du marteau, quelquefois elle se casse facilement; sa texture présente de gros grains au milieu desquels on aperçoit très-distinctement des paillettes de graphite: la présence de ce corps donne à la fonte noire sa couleur caractéristique. La fonte a donc la propriété de dissoudre du charbon sous l'influence de la chaleur, et de le laisser déposer sous la forme de graphite quand elle se refroidit lentement.

Lorsqu'on traite la fonte noire par les acides, elle dégage de l'hydrogène, qui est toujours accompagné d'un carbure d'hydrogène fétide, et laisse un résidu de graphite.

La fonte noire est plus fusible que les autres fontes; elle se produit dans les hauts fourneaux lorsqu'on a employé un excès de charbon par rapport au minerai; elle est très-recherchée pour les moulages en seconde fusion.

## FONTE GRISE.

La fonte grise provient en général de minerais de bonne qualité, lorsque le haut fourneau fonctionne régulièrement et à une température très-élevée; elle est d'un gris foncé, et quelquefois d'un gris clair. Sa cassure est grenue; elle est toujours poreuse; elle ne prend jamais un beau poli. Plus elle devient foncée en couleur et se rapproche de la fonte noire, plus ses grains, qui sont des lames cubiques ou des cubes plus ou moins bien achevés, et que les ouvriers appellent la *maille*, deviennent gros, et plus son éclat augmente. Sa densité varie entre 6,79 et 7,05. Elle se laisse limer, couper au ciseau, et forer facilement. Traitée par les acides, elle donne un résidu de graphite, qui est moins considérable que pour la fonte noire. La fonte grise contient toujours une quantité notable de silicium.

Cette fonte exposée à l'air s'oxyde avec plus de rapidité que la fonte blanche, parce qu'elle est plus poreuse que cette dernière.

Lorsqu'après avoir fondu certaines fontes grises, on les refroidit subitement en les coulant dans l'eau froide, on leur fait éprouver une sorte de trempé, et on les transforme en fonte blanche. Cette modification se produit toujours partiellement lorsqu'une fonte grise est refroidie trop brusquement; la fonte devient alors beaucoup plus dure et plus cassante: on peut du reste l'adoucir en la faisant fondre de nouveau et refroidir lentement. Toutes les fontes blanches ne s'adoucissent pas par le recuit; celles qui contiennent du manganèse restent toujours blanches.

Certaines fontes grises au bois, coulées dans des manchons de fer épais, éprouvent une sorte de liquation; les parties qui touchent aux parois du moule, qui se sont refroidies en premier lieu, et qui sont probablement moins fusibles, ne contiennent environ que 1 ou 1,5 pour 100 de charbon; elles sont très-dures et possèdent la plupart des propriétés de l'acier, tandis que les parties centrales sont riches en carbone et beaucoup

plus fusibles. On profite souvent de cette propriété pour durcir à la surface les pièces de fonte qui servent à la confection des laminoirs.

Le phosphore contenu dans les fontes grises au charbon de bois diminue leur ténacité, mais augmente leur fluidité et les rend propres au moulage des objets d'art.

La fonte grise sert, soit pour le moulage en première fusion, soit pour l'affinage.

## FONTE BLANCHE.

Il existe plusieurs espèces de fontes blanches : les unes sont produites par la trempe des fontes grises ; les autres, par la combinaison du fer, soit avec le carbone, soit avec le soufre, soit avec le manganèse, etc. Chacune de ces fontes blanches présente des propriétés qui varient avec l'espèce de corps qui l'a produite ou qui y prédomine ; nous trouvons ici l'application des idées nouvelles que nous avons émises précédemment sur la constitution des fontes.

Parmi les fontes blanches, on distingue surtout la fonte blanche lamelleuse et la fonte blanche *par surcharge*.

La fonte blanche lamelleuse est obtenue lorsque, dans le haut fourneau, la réduction et la carburation se font complètement et qu'il ne s'opère pas d'autre réaction. Cette fonte est accompagnée d'un laitier pur ou exempt de fer.

Elle provient toujours de minerais contenant beaucoup d'oxyde de manganèse, notamment des fers carbonatés spathiques, des minerais magnétiques et des hématites brunes. Ces minerais ne renferment ni phosphore, ni arsenic, mais quelquefois des pyrites de fer et de cuivre. Les fontes lamelleuses ne donnent cependant à l'analyse que des traces de soufre, mais elles contiennent parfois quelques dix-millièmes de cuivre. Le silicium s'y rencontre toujours en petite quantité, et se trouve éliminé facilement par l'affinage, grâce à la présence du manganèse.

Une bonne fonte blanche lamelleuse au charbon de bois a une texture à grandes lames, comme le zinc, une couleur argentine et beaucoup d'éclat. Souvent cette fonte offre une texture à rayons ou même esquilleuse, mais elle se distingue toujours par sa couleur d'un blanc pur et par son éclat.

Les fontes blanches par surcharge se produisent lorsqu'un excès de minerai, dans le haut fourneau, empêche la réduction complète, de sorte qu'il reste de l'oxyde de fer dans les laitiers et que la fonte se trouve dépouillée d'une partie de son carbone. Cette décarburation n'ayant pas de limite précise, les fontes blanches par surcharge passent, par des nuances imperceptibles, de l'acier le plus carburé à la fonte blanche lamelleuse. Le caractère des fontes blanches par surcharge est d'être accompagnées d'un laitier noir plus ou moins ferrifère.

Elles renferment des proportions très-variables de silicium, de soufre,

de phosphore, d'arsenic, probablement même d'aluminium, de calcium et de magnésium.

La fonte blanche par surcharge a une texture rayonnante, grenue ou indéterminée ; sa couleur tire sur le gris, et elle a beaucoup d'éclat.

Les fontes qui forment la transition de la fonte blanche lamelleuse aux fontes grises sont formées de cristaux appartenant au système régulier, et de cristaux prismatiques. Ceux-là dominent dans les fontes presque grises, et ceux-ci dans les fontes qui se rapprochent des fontes lamelleuses ou, miroitantes.

(M. KARSTEN.)

La fonte blanche manganésifère, qui est surtout employée dans la fabrication de l'acier, cristallise souvent en pyramides quadrangulaires volumineuses. Sa densité varie entre 7,44 et 7,84. Elle contient de 4 à 12 pour 100 de manganèse.

La fonte blanche est très-dure ; elle ne peut être entamée par la lime, et casse sous le marteau sans en recevoir l'empreinte. Elle résiste à l'écrasement mieux que la fonte grise. Elle est plus fusible, mais elle reste toujours à l'état de fusion pâteuse, tandis que celle-ci acquiert une grande fluidité. La fonte blanche fond entre 1050 et 1100 degrés, tandis que la fonte grise n'entre en fusion que vers 1200°. Ces nombres sont probablement trop faibles.

La cassure de la fonte grise, étant examinée à la loupe, montre que sa couleur est due à une multitude de paillettes noires disséminées dans toute la masse, et qui ne sont autre chose que du graphite ; la fonte blanche, au contraire, présente partout une couleur uniforme : ainsi, dans la fonte grise, une partie du carbone est mécaniquement interposée, tandis que dans la fonte blanche il se trouve, soit en dissolution, soit à l'état de combinaison : les fontes blanches contiennent cependant encore une certaine quantité de graphite interposé.

#### FONTES TRUITÉES.

Les fontes truitées sont des mélanges à proportions variables de fonte blanche et de fonte grise. Lorsqu'elles sont employées pour le moulage ou pour l'affinage, elles présentent des propriétés qui varient avec la nature des deux fontes qui les constituent. Ces fontes offrent, dans leur cassure, des taches grises sur un fond blanc, ou des taches blanches sur un fond gris.

Elles sont presque toujours produites par des minerais de bonne qualité, et ne contiennent que des proportions très-faibles de soufre, de phosphore, d'arsenic, de silicium et de manganèse. Les fontes truitées sont généralement très-résistantes, et se laissent facilement attaquer par la lime.

#### FONTE MALLÉABLE.

Réaumur, dans une série de mémoires datés de 1722, expose que, d'après la tradition des ouvriers, les ouvrages ciselés que les connaisseurs

admiraient étaient en fonte rendue malléable par un procédé tenu secret. Mais cette utile fabrication était perdue lorsque Réaumur entreprit une longue suite d'essais pour obtenir un résultat dont la possibilité seule lui était démontrée.

Il fit chauffer les objets en fonte blanche dans des vases fermés remplis de toutes sortes de matières ; il s'arrêta, après bien des recherches, à un mélange de craie ou de chaux, d'os et de charbon, mélange qui lui donnait les meilleurs résultats.

L'invention de Réaumur a été oubliée, et on représente aujourd'hui en France l'adoucissement de la fonte comme un procédé qui aurait été importé d'Angleterre il y a une trentaine d'années. On trouve dans les patentes anglaises une spécification déposée en 1804 par un maître de forges de Sheffield, nommé Samuel Lucas, dans laquelle existe exposé tout au long un procédé pour épurer la fonte coulée et la rendre douce et malléable.

La fonte la plus employée en France pour la fabrication de la fonte malléable est la fonte au bois d'Ilverstone, en Écosse. Elle provient d'hématite rouge, et paraît être une fonte à propension acieuse. On la fond dans des creusets d'une contenance d'environ 30 kilogrammes chauffés au coke dans des fours analogues à ceux qui servent à la fusion de l'acier. Elle est peu fusible, et il faut forcer beaucoup la température pour obtenir des moulages d'une grande finesse.

Les pièces coulées sont ébarbées, elles présentent à cet état une cassure blanche rayonnante, elles sont d'une fragilité extraordinaire et absolument inattaquables à la lime.

La décarburation est obtenue en mettant les objets dans des creusets en fonte avec des lits alternés de mine de fer, et en faisant chauffer ces creusets empilés sur plusieurs rangées et lutés avec de la terre à four dans des fourneaux ayant la forme de chambres rectangulaires fermées. La température est élevée peu à peu et atteint le rouge vif au bout de vingt-quatre heures ; on continue à chauffer pendant trois, quatre ou cinq jours, suivant la grosseur des pièces et le degré de malléabilité qu'on veut obtenir, on laisse ensuite tomber le feu, et on défourne dès que le four est refroidi. Les pièces épaisses, et celles qui doivent être forées suivant leur axe, sont soumises à un second recuit, qui s'opère comme le premier.

La fonte malléable est analogue par l'ensemble de ses propriétés au fer de bonne qualité. Elle a à peu près la même densité que la fonte ; la couleur extérieure des pièces qui sortent du recuit est moins noire que celle du fer et se distingue aussi de celle de la fonte, qui varie d'ailleurs beaucoup.

La cassure des petites pièces est généralement à grains fins, blancs et brillants, peu arrachée ; quelquefois elle est grise, fine, à tendance de neu, et a l'aspect soyeux propre aux aciers doux. •

À la lime, la fonte malléable prend à peu près l'apparence du fer ; elle se polit mieux que lui, et aussi bien que l'acier. Elle n'est pas, en général, très-dure, les outils l'entament aisément, et elle s'use assez vite par le

frottement. Elle est beaucoup plus sonore que le fer, et cette propriété permet quelquefois de la distinguer de ce métal.

La fonte malléable, surtout en petites dimensions, se laisse aisément tordre ou plier sous un angle fort aigu, sans qu'il se déclare de gerçure; mais, si le morceau est assez gros, l'âme en fonte se casse, tandis que l'enveloppe en fer continue à résister. On peut marteler, estamper et laminier à froid la fonte malléable. Elle se forge aussi assez bien à basse température; au blanc naissant, elle se brise sous le marteau, et à une chaleur plus forte le centre fuse et part en étincelles.

La fonte décarburée est très-difficilement fusible; elle résiste au feu bien mieux que la fonte et aussi bien que le fer, ce qui permet de l'employer en poches de fonderie, creusets pour métaux précieux, etc.

On cimente comme le fer ordinaire la fonte malléable: l'opération réussit même mieux tant sous le rapport de la durée et de la profondeur de l'action, que sous le rapport de la conservation des surfaces et de la qualité du produit.

Il résulte d'expériences faites par M. Brühl et par MM. le général Morin et Tresca que la fonte malléable serait aussi résistante et aussi élastique que le bon fer, sans atteindre cependant, sous ce rapport, la valeur des qualités de choix, mais qu'elle serait de beaucoup inférieure aux fers même moyens pour la faculté de déformation, de sorte qu'elle résisterait moins bien aux chocs intenses.

Il y a en France une quinzaine de fonderies de fonte malléable; il s'en fabrique par jour de 4,000 à 5,000 kilogrammes, dont le prix de vente moyen, pour pièces ordinaires, varie entre 1<sup>f</sup>,30 et 2 francs.

On en fabrique beaucoup en Angleterre, et le prix des objets courants ne dépasse pas 0<sup>f</sup>,80 à 1 franc le kilogramme; à cause de cette différence, il s'importe en France divers articles de commerce.

On fabrique aussi de la fonte décarburée en Allemagne, en Suisse, en Belgique, en Amérique. C'est une industrie assez répandue aujourd'hui dans tous les pays civilisés.

*Emploi.* — On ne peut exécuter en fonte malléable que les objets suffisamment minces, pour peu du moins qu'il s'agisse d'obtenir quelque solidité. D'ailleurs, les objets épais ont généralement un poids assez élevé, le forgeage n'en est pas assez coûteux pour qu'il ne soit pas avantageux de conserver le fer pour leur fabrication. Cependant, pour certaines pièces compliquées, comme une tête de piston, une bielle à fourche, un petit arbre coudé, les difficultés du forgeage, l'énorme déchet et la main-d'œuvre laborieuse qu'il laisse après lui, peuvent quelquefois conduire à admettre la fonte malléable.

Dans quelques cas spéciaux, l'emploi de la fonte malléable donne, en dehors de l'économie, des avantages de qualité. Les pièces renfermant des soudures difficiles ou les pièces qui s'obtiennent par des déformations considérables du métal, qui peuvent en altérer la qualité, comme les viroles de tubes, sont des exemples de ces cas particuliers.

Cependant le manque d'homogénéité de la fonte malléable, sa solidité insuffisante, ses défauts intérieurs, son prix élevé sont, dans divers cas, des raisons d'exclusion presque absolues.

Quoi qu'il en soit, la fonte malléable est largement entrée dans la vie usuelle, dans les arts et dans la mécanique.

L'une des applications les plus intéressantes est celle des clous de souliers qui se fabriquent en Angleterre, et que l'on importe en France depuis peu de temps.

Cette industrie entre dans celle de la fonte malléable par le mode de fabrication : les clous sont fondus et soumis à la décarburation ; mais ce procédé n'est pas applicable intégralement, on arrête plus tôt la décarburation, en sorte que les clous se rapprochent moins du fer que la fonte malléable ordinaire. Le métal qui les compose est un intermédiaire entre la fonte et le fer, il présente la dureté de l'acier : c'est un très-grand avantage dans ce cas particulier, puisqu'il s'agit de pièces qui s'usent par frottement.

Réaumur a remarqué, en étudiant les différentes phases de la décarburation, qu'en l'arrêtant à temps, on obtenait un produit d'une grande dureté, prenant bien la trempe et qui ressemblait fort à l'acier.

*Fonte malléable et soudable.* — La matière première est une fonte brute, au charbon de bois, à grain fin et d'une qualité tout à fait spéciale. Cette fonte liquéfiée dans des creusets est coulée dans des moules formés d'un sable gras fortement chauffé avant la coulée.

Pour amener à l'état de fonte malléable les pièces retirées des moules, on expose ces pièces à la chaleur rouge dans des creusets cylindriques renfermant de l'oxyde de fer, et que l'on place dans un fourneau d'une construction assez semblable à celle des fourneaux des potiers. Le temps nécessaire est de huit à dix heures pour les petits objets et de quarante à soixante heures pour les fortes pièces.

La fonte devenue malléable par ce procédé est d'une excellente qualité, et peut être soudée. Elle possède plus de douceur et de liant que beaucoup d'autres produits du même genre ; elle peut être ployée et même courbée en hélice, se soude très-bien avec le fer doux et l'acier, et, lorsqu'on la lime, laisse voir l'éclat et la couleur du fer forgé ordinaire.

(M. SCHMIDT.)

*Procédé de M. Eaton.* — M. Eaton propose d'employer l'oxyde de zinc, au lieu de l'oxyde de fer, pour décarburer les objets en fonte et les rendre malléables. Il entoure donc ces objets d'oxyde de zinc, et les porte à une température élevée.

L'oxyde se réduit aux dépens du carbone de la fonte, et le zinc libre se volatilise ; on le recueille en faisant passer la vapeur dans l'eau. Par les procédés ordinaires, on est obligé de soutenir l'incandescence pendant huit ou neuf jours sans interruption, et l'on a souvent beaucoup de peine à nettoyer les pièces métalliques auxquelles le ciment d'oxyde de fer s'est soudé en quelque sorte. Non-seulement l'emploi de l'oxyde de

zinc dispense de ce travail, mais encore il accélère la décarburation, qui s'effectue moyennement en quarante heures, et qui exige une température moins élevée. Le ciment n'adhère nullement à la surface des objets. Le fer que l'on obtient est de très-bonne qualité, se forge bien, et coûte moins cher, parce que la chaleur n'a pas besoin d'être aussi longtemps prolongée et que l'on recueille en grande partie le zinc, contenu dans la poudre de cémentation.

Un avantage particulier de ce procédé est la sûreté de l'opération; car, si l'on a soin d'employer un excès d'oxyde de zinc, la cessation de la distillation du métal avertit que la décarburation est terminée.

#### HYDROCARBURES RÉSULTANT DE LA DISSOLUTION DE LA FONTE DANS LES ACIDES.

Pour compléter l'étude de la fonte, nous décrirons ici les carbures d'hydrogène que l'acier et surtout la fonte produisent pendant leur dissolution dans les acides.

A la fin du siècle dernier (1799), Proust observa que la fonte noire, traitée par l'acide sulfurique faible, donnait lieu à la formation d'une matière huileuse, dont une portion était entraînée par le gaz hydrogène et graissait les tubes de l'appareil, tandis que l'autre portion restait mêlée au résidu noir, duquel on pouvait l'extraire au moyen de l'alcool. M. Chevreul cite cette belle observation comme un exemple de la possibilité de produire, par les forces chimiques, des composés analogues à ceux de la nature organique.

La fonte noire n'est pas la seule qui produise ces composés huileux; toute fonte, attaquée par un acide étendu, donne naissance à des hydrocarbures liquides, et aussi à des corps gazeux, que MM. Berthelot, Schafhœutl et Reynolds ont étudiés sans pouvoir y constater d'une manière certaine la présence d'hydrogènes carbonés. M. Schafhœutl, cependant, avait cru reconnaître dans ces gaz la présence de l'éthyle  $C^2H^5$  et de l'éthylène  $C^2H^4$ . M. Hahn a approfondi la question, et c'est à son travail que nous empruntons les considérations suivantes.

Les gaz produits par la dissolution de la fonte dans l'acide chlorhydrique furent lavés et débarrassés de l'acide sulfhydrique et de l'hydrogène phosphoré. On les traita alors, selon la méthode de Bunsen, par une balle de coke imprégnée d'acide sulfurique, et la contraction du volume gazeux indiqua la présence d'un hydrogène carboné de la formule  $C^n H^n$ . En brûlant ce gaz par l'oxygène et en absorbant l'acide carbonique formé, la présence d'autres hydrocarbures put être constatée. Comme la fonte blanche fournit plus de carbone à l'état gazeux, elle fut employée de préférence.

Pour savoir si le gaz absorbé par l'acide sulfurique était constitué par de l'éthylène ou par un mélange de ce corps avec du propylène et du butylène, on le condensa dans du brome; la plus grande partie de ce corps se volatilisa, et il resta un liquide lourd qui, lavé par la potasse et

desséché sur du chlorure de calcium, commençait à bouillir à 100°. Le thermomètre restait stationnaire pendant quelques instants à 140°,3 et 140°,4, et monta à 161°,9 lorsque la distillation fut terminée.

Une autre portion du liquide bromé entra en ébullition vers 100°. Le récipient fut changé chaque fois que le point d'ébullition se trouvait à 143°,1, 153°,7, 162°,9, 174°,3 et 180°,6. Ces points d'ébullition correspondent à ceux des bromures homologues, placés entre le bromure d'éthylène  $C^4H^4Br^2$ , qui bout à 132°, et le bromure de caprolyène, qui bout vers 190°. Le gaz condensé dans le brome contenait donc un mélange d'hydrocarbures homologues de l'éthylène.

Comme la fonte blanche se dissout difficilement dans les acides à froid, l'acide avait été porté à l'ébullition, et il est probable que des hydrocarbures liquides, comme l'amyène, passèrent dans le brome.

Les différentes portions des liquides bromés, séparées par la distillation et soumises à l'analyse, donnèrent les résultats suivants :

TEMPÉRATURE de L'ÉBULLITION.	POUR 100 PARTIES.	
	CARBONE.	HYDROGÈNE.
100,0-143°,1.....	20,6 .....	3,5 .....
143,1-153°,7.....	18,4 .....	3,2 .....
153,7-162°,9.....	24,2 .....	4,1 .....
162,9-174°,3.....	24,3 .....	4,1 .....
174,3-180°,6.....	30,1 .....	5,0 .....

Le calcul donne pour les différents bromures :

	$C^4H^4Br^2$ .	$C^6H^6Br^2$ .	$C^8H^8Br^2$ .	$C^{10}H^{10}Br^2$ .	$C^{12}H^{12}Br^2$ .	$C^{14}H^{14}Br^2$ .
C.....	12,76	17,82	22,22	26,09	29,51	32,56
H.....	2,13	2,97	3,70	4,35	4,92	5,43
Br.....	85,11	79,21	74,08	69,56	65,57	62,01

Les gaz produits par la dissolution de la fonte passèrent pendant plusieurs semaines dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre  $Cu^2Cl$  sans qu'il se produisit d'acétylure de cuivre.

La quantité d'hydrocarbures  $C^nH^n$  renfermée dans le gaz qui se dégage de la fonte pendant sa dissolution varie avec l'espèce du métal employé. Une fonte lamelleuse, obtenue à Teichhütte avec un vent froid, en a fourni 3,40 pour 100 parties de gaz (en volume) ; 1,26 d'hydrocarbures  $C^nH^n$  a été donné par une fonte blanche malléable de la même provenance et purifiée par du manganèse ; une fonte grise de Lerbach, produite avec un vent chaud et contenant 4 pour 100 de silicium, en a seulement produit 0,28 pour 100 de gaz ; enfin, 1,60 volume d'hydrocarbures a été fourni par une fonte miroitante de Peine, pauvre en carbone, mais riche en phosphore.

Quant aux composés huileux, observés d'abord par Proust,

M. Schrœtter les regarde comme homologues de l'éthylène. M. Kastner, au contraire, les croyait analogues aux huiles végétales éthérées ( $C^{20}H^{16}$ ), tandis que M. Schaffœuill a cru leur reconnaître des caractères acides.

Pour obtenir ces hydrocarbures, M. Hahn a fait passer les gaz provenant de la dissolution de la fonte et préalablement lavés au moyen de deux dissolutions de potasse et de cuivre, par une série de flacons contenant de l'eau.

Le produit huileux, ainsi préparé au moyen d'une grande quantité de fonte grise, avait pour composition :

C.....	85,3	85,7	85,9
H.....	14,7	15,0	14,0

nombres qui s'accordent suffisamment avec la formule  $C^mH^n$ .

Cette huile est incolore, plus légère que l'eau, elle jaunit à l'air et possède une odeur désagréable et pénétrante; l'acide sulfurique la dissout et la transforme peu à peu en une substance brune, tandis qu'il se dégage de l'acide sulfureux.

Elle commence à bouillir vers  $100^\circ$ ; mais le thermomètre monte rapidement à  $275^\circ$ . La densité de la vapeur du liquide ayant passé dans l'intervalle a été trouvée de 6,30. A partir de  $275^\circ$ , des vapeurs blanches se dégagent, et, vers  $290^\circ$ , tout le liquide a passé; il ne reste dans la cornue qu'une masse charbonneuse.

Ces résultats prouvent que l'huile est constituée par un mélange des hydrocarbures homologues de l'éthylène, dont les points d'ébullition sont :

OEnanthylène.....	$C^{14}H^{14}$ ....	vers	$95^\circ$
Caprylène.....	$C^{16}H^{16}$ .....		125
Nonylène.....	$C^{18}H^{18}$ .....		144
Paramylène.....	$C^{20}H^{20}$ .....		163
Cétène.....	$C^{32}H^{32}$ .....		275

La petite quantité du liquide condensé dans le ballon ayant servi à la détermination de la densité, possédait l'odeur du cétène.

Ces corps ne sont pas les seuls produits carbonés qui se forment par la dissolution de la fonte. L'huile condensée, d'abord incolore, ne tarde pas à jaunir et à se transformer en un liquide de couleur brune. L'acide sulfurique concentré la décolore. Par la distillation de l'huile incolore, le contenu de la cornue se teinte et la portion qui passe vers  $300^\circ$  est brune; le liquide condensé dans le ballon, ayant servi à déterminer la densité, avait la même couleur. Mis en contact avec des dissolutions aqueuses de chlore ou de brome, ce liquide forme une masse résineuse, soluble dans l'éther, à odeur de camphre. Avec l'iode, il se colore en rouge en abandonnant un précipité brun floconneux. Ces propriétés distinguent ce corps des hydrocarbures  $C^mH^n$ , qui ne s'oxydent que difficilement et produisent, avec le brome, le chlore et l'iode, des composés incolores; mais elles le rapprochent des huiles éthérées ( $C^{20}H^{16}$ ).

Le résidu du traitement de la fonte par un acide cède à l'alcool absolu ou à l'éther une matière jaune, soluble dans l'acide sulfurique, et s'en séparant de nouveau en présence de l'eau. Sa dissolution alcoolique a une réaction acide et précipite en jaune les solutions alcooliques d'acétate de plomb. Il est probable que ce corps est le résultat de l'oxydation des huiles étherées ; cette masse résineuse constitue ce que M. Schaffœufl a regardé comme une combinaison ammoniacale organique.

## FABRICATION DES OBJETS MOULÉS EN FONTE.

La fonte des hauts fourneaux est employée immédiatement pour le moulage de certains objets, tels que tuyaux, plaques de cheminée, grilles, colonnes de fonte, etc. La fonte liquide, au sortir du creuset, se rend par des rigoles dans une série de moules de sable creusés dans le sol de l'usine et les remplit successivement. Pour les pièces de petites dimensions, telles que les marmites, les ouvriers viennent prendre de la fonte au trou de coulée dans de grandes poches de tôle revêtues d'argile, qui sont portées par quatre ou cinq hommes ; la fonte est versée ensuite dans les moules. L'opération est continue et ne se fait pas à des intervalles réglés comme la coulée des gueuses.

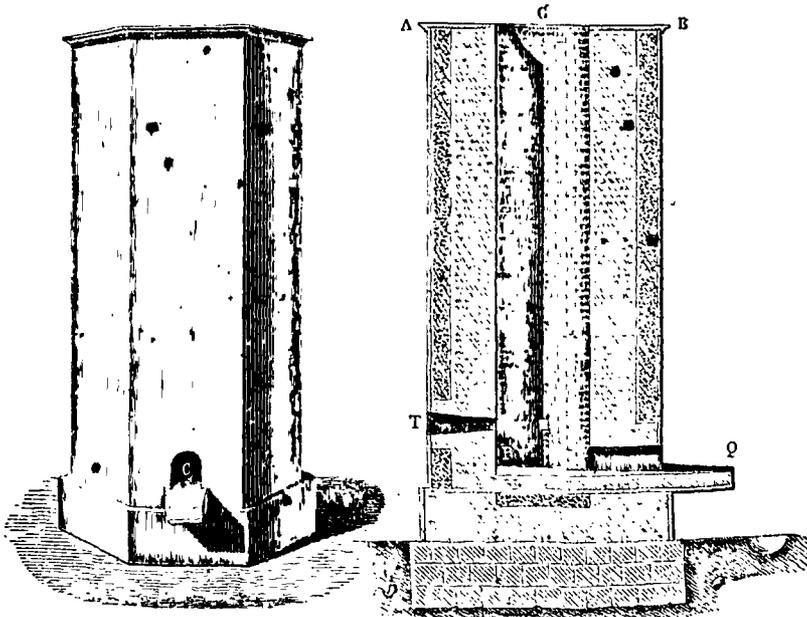


Fig. 16.

Les objets fabriqués de cette manière sont dits *moulés en première fusion*. Les fontes employées pour ce genre de moulage sont des fontes grises à grain fin, ne contenant pas de paillettes de graphite ; on n'emploie jamais les fontes blanches pour le moulage, parce qu'elles sont trop cassantes et qu'on ne pourrait enlever les bordures.

Lorsque les objets moulés doivent être très-homogènes, on a recours au *moulage en seconde fusion*. Il en est de même lorsqu'on doit couler de grosses pièces pour lesquelles la fonte amassée dans le creuset d'un seul haut fourneau ne suffirait pas. Les fontes employées pour le moulage en seconde fusion sont des fontes noires, grises ou truitées, qui peuvent perdre une petite quantité de carbone sans que les objets moulés deviennent cassants et difficiles à travailler. En général, les pièces faites en première fusion ont plus de résistance que celles qui sont faites en deuxième fusion.

La fonte est refondue dans des *cubilots* ou dans des *fours à réverbère*.

Le cubilot, souvent appelé *fourneau à la Wilkinson*, est un fourneau à cuve dont la hauteur varie entre 1<sup>m</sup>,50 et 4 mètres. Il est construit avec des briques réfractaires maintenues par des plaques de fonte verticales qui sont réunies par une couronne AB (*fig. 16*), également de fonte; la maçonnerie est isolée de l'armature extérieure par une couche de scories bien tassées. La partie inférieure de la cuve est un plan incliné PQ revêtu d'argile réfractaire. La combustion est activée par le vent d'une ou de plusieurs tuyères placées dans un même plan horizontal ou les unes au-dessus des autres.

On commence par remplir la cuve de coke; lorsque la masse de combustible est incandescente, on charge des *gueusots* par la partie supérieure G; à mesure que les charges s'affaissent, on ajoute de la fonte et du coke alternativement. On s'attache surtout à opérer une fusion rapide, afin que la fonte reste exposée le moins longtemps possible à l'action oxydante du vent des tuyères; le déchet résultant de l'oxydation de la fonte ne doit pas s'élever à plus de 7 pour 100. Lorsqu'on a obtenu une quantité suffisante de fonte en fusion, on débouche le trou de coulée C, et l'on fait écouler le métal fondu dans les moules, ou bien on le reçoit dans des poches. Pour la confection des pièces de très-grandes dimensions, on fait arriver dans le même moule la fonte produite par trois ou quatre cubilots; mais, dans ce cas, on préfère employer les fours à réverbère.

Les fours à réverbère permettent de fondre en une seule opération plusieurs milliers de kilogrammes de fonte. La sole est ordinairement concave; on a soin de la recouvrir d'un lit d'escarbilles de coke, qui viennent nager à la surface du bain métallique et le préservent de l'oxydation. Dans les fours bien construits, le déchet est à peu près le même que dans les cubilots; on brûle 45 à 50 kilogrammes de houille pour fondre 100 kilogrammes de fonte.

Dans la fonderie de canons de Liège, les fours à réverbère portent deux trous de coulée placés l'un au-dessus de l'autre; la *culasse* et le *tonnerre* de chaque pièce, qui doivent être aussi résistants que possible, sont coulés avec la partie supérieure du bain qui est la plus liquide et la plus homogène; on achève de remplir le moule avec la partie inférieure du bain métallique.

On emploie d'ordinaire, pour la fabrication des bouches à feu, des mélanges de fonte blanche et de fonte grise. La fonte possède une dureté suffisante pour résister aux déformations produites par les projectiles; elle se prête d'ailleurs assez bien au forage; mais elle présente l'inconvénient de s'oxyder aisément et de cristalliser sous l'influence de vibrations répétées, de sorte que les canons de fonte qui ont tiré plusieurs milliers de coups deviennent souvent très-cassants et doivent être mis hors de service.

FORTE ÉTAMÉE. — FORTE ÉMAILLÉE.

On fabrique en Angleterre un grand nombre d'ustensiles de cuisine de fonte étamée. Les objets sont coulés en seconde fusion avec de la fonte grise; ils sont remarquables par leur faible épaisseur. On les soumet à un recuit en les chauffant dans de grands vases de fonte contenant de la poussière de houille. Ils sont ensuite polis sur le tour, extérieurement à la lime et intérieurement au ciseau. On les étame ensuite par le procédé ordinaire, au moyen du sel ammoniac et de l'étain en fusion.

Dans plusieurs parties de l'Allemagne, et surtout en Silésie, on fabrique des pots de fonte émaillée qui sont plus durables que les pots étamés. La fonte est d'abord décapée avec de l'acide sulfurique étendu, puis lavée à grande eau; on verse ensuite dans chaque pot un premier émail, délayé avec de l'eau et formé de 1 partie d'argile très-pure, d'une petite quantité de feldspath et de 4 parties d'un verre préparé en fondant 5 parties de sable très-blanc avec 8 parties de borax fondu. Pendant que la couche d'émail est encore humide, on la saupoudre, au moyen d'un tamis, d'une couche d'un second émail qu'on obtient en fondant 6 parties de silice, 3 de borax et 2 de soude. Les pots sont ensuite chauffés au rouge vif dans un moufle de fonte.

On peut aussi enduire la fonte à émailler d'une pâte composée d'eau et de :

Feldspath.....	500 grammes.
Chaux fluatée.....	500 —
Borax.....	125 —
Soude.....	125 —
Oxyde d'étain.....	65 —

Après un séchage lent, on chauffe les objets au rouge blanc dans un four à moufle.  
(MM. WAIDELIN et GRUBER.)

La poterie émaillée de Silésie présente beaucoup de dureté; elle s'écaille difficilement par l'action de la chaleur, à cause des deux couches d'émail inégalement dilatables qui la recouvrent, en sorte que la couche extérieure peut suivre sans difficulté les mouvements de contraction et de dilatation du métal.

En France et en Angleterre, on fabrique également des objets de fonte émaillée qui présentent une qualité remarquable.

## ACIERS.

---

Personne n'ignore que l'acier joue dans l'industrie un rôle dont l'importance augmente tous les jours, depuis que ce corps tend à remplacer le fer dans plusieurs de ses usages. On sait, en effet, que depuis quelque temps l'acier est appliqué à la confection des rails, des essieux, des bandages de roues, des tiges de pistons, des arbres de machines. La guerre pense à fabriquer toutes les armes, même les canons et les boulets, en acier fondu. La marine remplacera peut-être bientôt, dans la construction des navires, les feuilles de tôle par les feuilles d'acier, qui sont légères, élastiques et tenaces.

Les nations demandent donc aujourd'hui à la fabrication de l'acier les machines les plus résistantes et les meilleurs engins d'attaque ou de défense : elles ont par conséquent un intérêt considérable à utiliser, dans la fabrication de l'acier, les minerais de fer dont elles disposent.

En présence d'une révolution véritable qui s'opère dans l'industrie métallurgique, et qui tend à substituer dans bien des cas l'acier au fer, nous avons pensé qu'il serait intéressant de faire connaître dans cet article tous les efforts qui, à différentes reprises, ont été tentés pour produire l'acier avec économie.

Ces considérations justifient suffisamment les détails historiques et techniques que nous allons présenter sur l'acier.

### COMPOSITION DE L'ACIER.

On considère généralement l'acier comme un carbure de fer qui contient environ un centième de carbone, et qui est par conséquent moins carburé que la fonte.

Il résulte cependant des analyses nombreuses faites à différentes époques par les chimistes les plus habiles, que les aciers sont loin d'être formés uniquement par la combinaison du fer avec le carbone. On y trouve encore un assez grand nombre de métalloïdes et de métaux, tels que l'azote, le phosphore, le silicium, l'arsenic, le soufre, l'aluminium, le chlore, le manganèse, le cuivre, l'antimoine, le tungstène, le vanadium, le titane, etc. ; mais ces différents corps sont considérés comme étrangers à la constitution véritable de l'acier.

Nous citerons ici quelques analyses d'acier.

Acier de Solingen excellent pour la fabrication des ressorts.

(M. MUSPRATT.)

Carbone .....	1,70
Soufre .....	traces.
Silicium .....	0,04

COMPOSITION DE L'ACIER.

301

Cuivre.....	0,38
Fer.....	97,88
	100,00

Acier fondu fabriqué à Sheffield avec du fer de Danemora excellent pour la fabrication des rasoirs. (M. MUSPRATT.)

Carbone.....	1,43
Soufre.....	1,00
Silicium.....	0,52
Arsenic.....	0,93
Antimoine.....	0,12
Azote.....	0,18
Manganèse.....	1,92
Fer.....	93,80
	100,00

	ANGLAIS 1 <sup>re</sup> qualité.	ISÈRE.	FRANÇAIS 1 <sup>re</sup> qualité.	FRANÇAIS 2 <sup>e</sup> qualité.
<b>Aciers fondus. (GAY-LUSSAC.)</b>				
Carbone.....	0,62	0,65	0,65	0,94
Silicium.....	0,03	0,00	0,04	0,08
Phosphore.....	0,03	0,08	0,07	0,11
Fer.....	99,32	99,27	99,24	98,87
	100,00	100,00	100,00	100,00
<b>Aciers de cémentation. (VAUQUELIN.)</b>				
Carbone.....	0,79	0,68	0,79	0,63
Silicium.....	0,15	0,12	0,15	0,11
Phosphore.....	0,34	0,28	0,79	1,52
Fer.....	98,72	98,38	98,27	97,74
	100,00	100,00	100,00	100,00

	ACIER NATUREL de HONGRIE.	ACIER DE RIVE.	ACIER DE SYRIE. (M. Muspratt.)	ACIER ANGLAIS ORDINAIRE. (M. Muspratt.)	ACIER WOOLZ. (Gay-Lussac.)
Carbone.....	0,25	0,55	1,94	1,72	1,407
Silicium.....	0,78	0,58	traces.	0,22	0,120
Arsenic.....	"	"	"	0,07	"
Soufre.....	"	"	traces.	"	"
Cuivre.....	"	"	traces.	0,07	"
Manganèse.....	"	"	"	0,02	"
Aluminium.....	"	"	"	"	0,948
Fer.....	98,97	99,17	98,06	97,90	97,525
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,000

M. C. Binks, dans une série d'expériences très-intéressantes faites sur

la fabrication et la véritable composition de l'acier, a avancé des opinions d'une importance incontestable. Les expériences ont été faites sur du fer traité de différentes manières, à la chaleur rouge, comme dans la trempe en paquets ou dans la cémentation. Les résultats qu'il a obtenus se trouvent représentés dans le tableau suivant :

1° Fe + C (carbone) en excès, tout autre élément étant exclu.	donne du fer.
2° Fe + C en excès + air atmosphérique.....	— de l'acier.
3° Fe + Az (azote) .....	} donne du fer.
4° Fe + CO (oxyde de carbone).....	
5° Fe + H <sup>2</sup> C <sup>2</sup> (hydrogène bicarboné).....	
6° Fe + H <sup>2</sup> C <sup>2</sup> en excès + AzH <sup>3</sup> (gaz ammoniac).....	
7° Fe + C <sup>2</sup> Az (cyanogène).....	} donne de l'acier.
8° Fe + K <sup>2</sup> FeCy <sup>3</sup> (ferrocyanure de potassium).....	
9° Fe + KCy (cyanure de potassium).....	
10° Fe + KO (potasse).....	} donne du fer.
11° Fe + K (potassium).....	
12° Fe + AzH <sup>3</sup> (gaz ammoniac).....	
13° Fe + AzH <sup>4</sup> Cl (chlorure d'ammonium).....	
14° $\frac{Fe + C}{95 \quad 5} + AzH^3$ (gaz ammoniac).....	} donne de l'acier.
15° $\frac{Fe + C}{95 \quad 6} + AzH^4Cl$ (chlorure d'ammonium).....	

Les conclusions suivantes sont déduites par l'auteur :

Les substances qui peuvent convertir le fer pur en acier doivent toutes contenir de l'azote et du carbone, ou bien l'azote doit avoir accès près du fer pendant l'opération.

Le carbone seul, ajouté ou mis en présence du fer pur, n'entraîne pas son aciération.

L'azote seul, comme le carbone seul, ne donne pas d'acier en présence du fer, mais il est nécessaire qu'ils interviennent tous deux à la fois, et on ne connaît pas de cas où l'acier se soit produit sans que ces deux éléments soient en présence du fer.

L'azote et le carbone existent réellement dans l'acier; et leur présence simultanée est la véritable cause des propriétés physiques qui distinguent l'acier du fer, dans lequel ces deux éléments n'existent pas.

Il est à présumer que la forme de la combinaison n'est pas celle du cyanogène, quoique ce composé joue un rôle aussi important dans la conversion du fer en acier, mais celle d'un alliage triple de fer, de carbone et d'azote.

Enfin, les proportions relatives des trois éléments dont l'union constitue l'acier, sont encore à déterminer.

Ces recherches et leurs résultats jettent une nouvelle et complète lumière sur la composition de l'acier.

M. Saunderson est arrivé de son côté aux résultats qui suivent :

1° Le fer de forge, chauffé en présence du poussier de charbon, ne se transforme pas en acier.

2° La transformation a lieu lorsque l'air atmosphérique a de l'accès.

- 3° L'oxyde de carbone pur est sans action.  
 4° L'ammoniaque ou l'azotate d'ammoniaque sont incapables d'aciérer le fer.  
 5° Il en est de même des divers hydrogènes carbonés employés purs.  
 6° Mais le fer est aciéré lorsqu'on fait intervenir à la fois de l'ammoniaque et du gaz oléifiant.  
 7° La transformation peut être opérée par de l'ammoniaque pure ou du sel ammoniac lorsqu'on emploie un fer carburé.

8° Le potassium ou sa vapeur ne donne rien, mais il se produit de l'acier quand on emploie du cyanure de fer et de potassium.

9° Le cyanure de potassium pur réussit aussi bien que le cyanoferrure, ce qui prouve que le principe actif ne réside pas dans le fer du cyanoferrure, d'où l'auteur conclut que la transformation n'a lieu qu'à la condition d'un concours simultané du carbone et de l'azote.

L'azote se trouve partout où le fer passe à l'état d'acier, il en est ainsi dans les caisses à cémentation qui ne sont pas suffisamment closes pour exclure la présence de l'air, et par conséquent de l'azote qu'il renferme. L'auteur rappelle à cette occasion le rôle des rognures de peaux, des copeaux de corne et du charbon animal qu'on emploie fréquemment dans la confection de l'acier. On n'en obtient pas en trempant un fer rouge dans de l'huile d'olive pure, mais il s'en produit avec le suif, précisément parce que ce dernier est azoté, grâce aux membranes animales qu'il contient, tandis que l'huile d'olive est exempte d'azote.

Plusieurs chimistes ont cependant affirmé avoir cémenté du fer au moyen de l'oxyde de carbone pur. D'après M. Caro, la présence du silicium expliquerait cette contradiction : si le fer est silicé, le gaz pénétrant dans ses pores, serait décomposé sur place par le silicium en abandonnant au métal son charbon qui se trouve être à l'état naissant ; si le fer est pur, au contraire, il n'y a pas de cémentation.

Nous devons encore reproduire une opinion très-importante de M. Chevreul sur la constitution de l'acier :

Lors du renouvellement de la chimie, on attribua la différence de l'acier avec le fer à la présence dans le premier de quelques millièmes de carbone. Plus tard, on reconnut l'influence que différents corps exerçaient sur les propriétés de l'acier. M. Berthier parle du chrome, MM. Faraday et Stodart de l'aluminium, du platine et des métaux qui l'accompagnent ; mais un fait paraissait d'une grande importance à M. Chevreul, c'est la production de l'acier, que MM. Faraday et Stodart obtinrent au moyen du fer fondu avec quelques centièmes d'iridium et d'osmium, acier ne donnant à l'analyse aucune trace de carbone.

M. Chevreul conclut de l'ensemble des faits qui viennent d'être rappelés, qu'il faut envisager l'acier en général, non comme un corps défini par la nature de ses parties constituantes, mais comme un état particulier du fer produit par l'union de ce métal avec des corps dont la nature peut varier. C'est conformément à cette manière de voir, qu'après avoir défini

l'acier, indépendamment de toute considération scientifique, du fer qui se durcit par la trempe, M. Chèvreul distingue :

- 1° Des aciers formés de fer et de carbone ;
- 2° Des aciers formés de fer, de carbone et d'un troisième corps ;
- 3° Des aciers formés de fer et d'un autre corps qui n'est pas le carbone, ou des *aciers sans carbone*.

A la fin de cet article sur l'acier, nous donnerons une théorie nouvelle de l'aciération.

#### PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE L'ACIER.

Bien que l'acier ne présente pas, comme le fer, de nuance bleuâtre dans sa cassure, cependant la couleur seule ne permet pas de le distinguer ; il faut consulter, en outre, l'éclat et la texture. L'acier qui a été forgé a une texture grenue, à grains fins, blanc-grisâtre et mats, sans aucune apparence de fibres, de lames ni de facettes. Il est d'autant meilleur que les grains sont plus petits, plus blancs, plus mats et égaux.

L'acier trempé est éminemment fragile et élastique ; non trempé, il se comporte comme le fer fort le plus dur.

L'acier est sonore et rend des sons agréables ; comme il est aussi très-élastique, il constitue la matière des diapasons.

*Fusibilité.* — La fusibilité de l'acier est intermédiaire à celles du fer et de la fonte. D'après M. Pouillet, les points de fusion de ces trois corps seraient en degrés centigrades :

Fontes blanches très-fusibles.....	1050°
peu fusibles.....	1100
Fontes grises très-fusibles.....	1200
Fontes grises peu fusibles et aciers très-fusibles..	1300
Aciers peu fusibles.....	1400
Fer malléable.....	15 à 1600

Ces nombres sont regardés comme trop faibles, et les suivants, donnés par M. Scheerer, paraissent plus près de la vérité :

Point de fusion des fontes.....	1500 à 1700° C.
— des aciers.....	1750 à 1850
— du fer.....	2100

*Dureté.* — L'acier est plus dur que le fer ; par la trempe, on arrive à lui faire rayer le verre et tous les autres corps, à l'exception du diamant. Cette propriété de l'acier est celle dont les arts tirent le parti le plus avantageux.

L'érouissage, ou martelage à froid, augmente la dureté de l'acier, en même temps que son élasticité et sa roideur.

Dans les aciéries, la dureté sert de point de départ pour le classement des aciers, quel que soit le mode de fabrication dont ils proviennent. On les divise en six catégories, savoir :

Les aciers très-durs,  
durs,

Les aciers mi-durs,  
 — mi-doux,  
 — doux,  
 — très-doux.

Ces divisions se font à l'œil nu, par le simple examen du grain et de la cassure, qui, pour les aciers durs, doit être éclatante, lorsqu'elle est fraîche.

**Ténacité.** — Les expériences faites sur la résistance de l'acier à la traction ont donné des résultats fort différents, selon que le métal était trempé ou n'avait pas subi cette opération.

Un acier trempé dans toute sa force a moins de ténacité que l'acier non trempé; mais si, après avoir été trempé, la barre est revenue convenablement, elle présente alors une ténacité considérable.

Des barres d'acier carrées de 0<sup>m</sup>,0062 de côté ont rompu sous les poids ci-après, par millimètre carré de section :

Acier ordinaire, non trempé.....	73k,96
— moyen, non trempé.....	84 ,92
— très-bon, non trempé.....	81 ,49
— — trempé et non revenu.....	76 ,70
— — trempé, faiblement revenu.....	102 ,72'
— — trempé, fortement revenu.....	92 ,45

(M. MUSCHENBROECK.)

Dans les expériences de M. Rennie, des barres carrées de 0<sup>m</sup>,00635 de côté, et 0<sup>m</sup>,0152 de longueur, ont rompu sous les poids suivants :

Acier fondu, battu au marteau.....	93k,79
— fondu, de cémentation, battu au marteau..	92 ,93
— de forge, étiré.....	89 ,07

**Malléabilité et ductilité.** — L'acier non trempé est malléable et ductile, mais moins que le fer, à toutes les températures. La trempe diminue ces deux qualités.

La malléabilité de l'acier dépend en grande partie de son homogénéité.

**Densité.** — La densité de l'acier fondu, à divers états, est représentée par les nombres suivants :

Acier fondu, barre du commerce.....	7,8252
La même barre, trempée.....	7,7832
La même barre, recuite et refroidie lentement. . .	7,8052
La même barre, forgée d'abord à chaud, puis écrasée presque froide au marteau à main.....	7,8052

(M. LEBRUN.)

Les principaux aciers ont pour densités respectives :

Acier naturel.....	7,500
— Huntsman, martelé.....	7,900
Acier ÖEreggrund.....	7,313
— de fusion.....	7,800
— Wootz, cru.....	7,181
— — forgé.....	7,647
— — après fusion.....	7,200

*Magnétisme de l'acier.* — Un barreau d'acier rendu magnétique par la touche, perd une partie de son magnétisme, d'abord lentement, puis avec plus de rapidité; mais, au bout d'un nombre d'années qui peut varier de deux à dix, le décroissement du pouvoir magnétique peut être considéré comme nul ou à peu près. Le procédé suivant permet de se procurer des aiguilles aimantées d'un pouvoir constant.

L'acier durci fortement par la trempe est recuit à une température de 300 à 320°, au moyen d'un bain d'huile bouillante, dans le but d'augmenter sa capacité pour le magnétisme. On aimante ensuite le plus fortement possible l'aiguille par la touche, et on la plonge dans l'eau à 30°, après quoi elle conserve sensiblement son pouvoir magnétique pendant des années à toutes les températures inférieures à 30°. (M. HAUSTEEN.)

Aux températures ordinaires, la vertu magnétique du fer et celle de l'acier diminuent avec la dureté de ces corps. A la chaleur blanche, ils perdent entièrement leur pouvoir magnétique, et, à la chaleur rouge, il est le plus fort dans l'espèce qui en possédait le moins à la température ordinaire.

*Des effets de la rouille.* — Généralement, le consommateur n'accepte pas volontiers l'acier fondu qui est couvert de rouille; les ouvriers anglais le préfèrent, au contraire, et même provoquent au besoin son oxydation. Ils trouvent que, dans cet état, l'acier se travaille et se forge plus facilement et qu'il a gagné en qualité.

Un forgeron de coutellerie anglais ne se sert jamais, pour forger des ciseaux, d'acier fondu qui ne soit complètement rouillé; il enterre son acier, le met dans une cave humide ou le place dans le fond d'un ruisseau vaseux, afin de provoquer une rouille abondante. Il paraît se former, par l'effet de la rouille, un travail interne dans les barres et dans les lingots d'acier fondu; l'acier devient plus doux: il se lime et s'emploie alors plus facilement.

Dans la fabrication des aciers corroyés, les fers cémentés, dont le soudage est fort difficile et parfois impossible, se soudent, au contraire, avec très-grande facilité lorsqu'ils sont couverts de rouille.

Cette influence utile de la rouille n'est pas cependant admise par tous les fabricants.

*Soudure de l'acier.* — L'acier puddlé, naturel, cémenté ou corroyé, se soude généralement au fer ou à lui-même avec la plus grande facilité; mais, pour certains aciers, cette opération peut offrir quelques difficultés et exiger des soins qui seuls permettent d'opérer le soudage d'une manière complète et sans altérer la qualité de l'acier.

Pour souder l'acier, il faut chauffer avec précaution, éviter les coups de feu, et, lorsque la pièce commence à rougir, projeter dessus, en plusieurs fois, du grès, de la brique ou du verre pilés, du sable fin ou de l'argile bien sèche et réduite en poussière.

La pièce doit être retournée dans le feu sur toutes ses faces, de manière qu'elle soit complètement entourée de l'un des corps indiqués ci-dessus.

En sortant la pièce du feu, on la roule dans la substance dont on a fait choix et on la soumet alors à l'action du marteau de forge, dont les coups doivent être d'abord faibles et précipités, puis augmenter de force progressivement.

On peut souder de cette manière l'acier corroyé à lui-même, quelque vif qu'il soit, et même l'acier fondu très-dur, en agissant cependant pour ce dernier avec une extrême attention.

Les tranchants faits avec de l'acier fondu, soudé ainsi à lui-même, seront parfaits de qualité, si l'opération a été bien conduite, et on ne pourra même pas découvrir, en cassant la pièce, le point de jonction des deux morceaux de métal.

On emploie aussi le borax seul ou mélangé avec plusieurs autres matières; les principaux mélanges sont :

		grammes.	
N° 1.	{	Borax .....	500
		Sel ammoniac.....	250
		Esprit de vin.....	50
N° 2.	{	Borax concassé.....	500
		Limaille d'acier.....	125
N° 3.	{	Borax fondu.....	500
		Limaille de fer.....	500
N° 4.	{	Acide borique.....	35
		Sel marin décrépité.....	30
		Ferrocyanure de potassium.....	27
		Colophane.....	8
N° 5.	{	Acide borique.....	42
		Sel marin décrépité.....	35
		Ferrocyanure de potassium.....	15
		Carbonate de soude desséché.....	8

On se sert du n° 5 pour le soudage de l'acier fondu à lui-même.

*Nerf de l'acier.* — Le bon acier, celui qui est fort et pourvu de dureté après la trempe, a du nerf. Le nerf provient de la texture fibreuse et lamelleuse du métal.

La texture fibreuse et lamelleuse des diverses sortes d'aciers est variable à l'infini.

Les ouvriers disent, en parlant de la cassure, que les aciers ont le *nerf court, long*, etc. Ces qualifications correspondent à ce qu'ils appellent le *corps de la matière*.

Si le nerf de l'acier est court, le *tempérament*, comme on le dit, est robuste et fort. Si le nerf est long, le tempérament a plus d'étendue pour développer ses facultés. Les vibrations sont plus fatigantes pour chaque fibre en particulier et beaucoup moins pour la masse, parce que c'est du jeu et des relations qu'ont les fibres entre elles que naissent la force, la ténacité et la résistance de la matière métallique; de telle sorte que dans le premier cas, c'est-à-dire lorsque le nerf est court, les effets produits par les contre-coups ébranlent continuellement la masse et en détruisent la solidité; tandis que dans le second, c'est-à-dire lorsque le

nerf est long, les mêmes effets s'amortissent, à l'égard de la masse, suivant les dimensions de la longueur du nerf. (M. DESBOYE.)

*Trempe de l'acier.* — L'acier que l'on porte à une température rouge et que l'on refroidit subitement, éprouve le phénomène de la *trempe*; il devient excessivement dur, très-cassant et peut même rayer le verre.

La dureté d'une trempe dépend de la température à laquelle l'acier a été porté et de la nature du corps qu'on emploie pour le refroidir. Le degré convenable de chaleur pour la trempe de l'acier est le rouge-cerise.

Pour produire une trempe très-dure, il faut porter l'acier au rouge blanc et le plonger dans de l'eau très-froide, ou mieux dans du mercure.

Les trempes douces s'obtiennent en refroidissant l'acier dans des corps gras ou dans de la résine en fusion, et quelquefois dans un courant d'air.

Les scies, les ressorts de bandage et autres pièces de peu d'épaisseur, les faux, les articles de coutellerie, se trempent dans un corps gras : huile ou graisse animale.

Les feuilles de ressorts de voitures, les lames de cisailles et autres pièces analogues en acier fondu, se trempent dans l'eau ordinaire; mais on ne doit les y laisser plongées que fort peu de temps et les retirer avant leur refroidissement. Ces pièces éprouvent ainsi une espèce de recuit qui prévient leur rupture.

Les parties gravées des matrices, poinçons, rouleaux et autres objets doivent être protégées au moyen d'une légère couche d'une bouillie faite avec du blanc d'Espagne et de l'huile d'olive, d'œillette ou de noix.

Pour les outils tranchants, on roule leur extrémité dans la résine avant la trempe.

On emploie divers mélanges pour la trempe de l'acier :

N <sup>o</sup> 1.	{	Eau commune.....	1 litre.
		Gomme arabique.....	30 à 40 grammes.

On trempe dans cette eau gommée les ressorts de fil d'acier et quelques petits outils.

N <sup>o</sup> 2.	{	Eau de rivière.....	50 litres.
		Sayon noir.....	500 grammes.

On s'en sert pour les objets que l'on trempe ordinairement dans l'huile.

N <sup>o</sup> 3.	{	Eau.....	100 litres.
		Sel ammoniac.....	5 kilogr.
		Sel marin.....	25 —

Ce mélange est employé pour la trempe des limes et des râpes.

N <sup>o</sup> 4.	{	Eau commune.....	100 litres.
		Sel marin.....	5 kilogr.
		Alcool.....	1 litre.
		Acide sulfurique.....	40 centilit.

Ce liquide est très-estimé par quelques mécaniciens qui obtiennent, en l'employant, une grande dureté des outils qu'ils y trempent.

N° 5.	{	Eau .....	10 litres.
		Acide sulfurique.....	40 grammes.
		Acide azotique.....	10 —
		Acide azotique pyroligneux.	10 —

Ce liquide doit s'employer très-froid.

N° 6.	{	Suif de mouton.....	10 kilogr.
		Huile d'olive.....	35 —
		Résine.....	5 —
		Sel ammoniac.....	2 —

Ce mélange est recommandé pour la trempe des outils délicats : burins et échoppes de graveurs et d'horlogers, petits forets et toute espèce de petites pièces.

L'effet de la trempe sur le métal est de rapprocher brusquement les molécules les unes des autres par un mouvement tellement rapide qu'il ressemble, dans ses effets physiques, au choc d'un marteau agissant en même temps dans tous les sens. C'est ce choc qui produit la combinaison entre le fer et le charbon.

L'hypothèse de la combinaison du fer avec le charbon produite par un choc se trouve démontrée par l'expérience suivante :

Une barre de fer portée au rouge vif est martelée rapidement sur une enclume recouverte de charbon finement pulvérisé; lorsque cette barre s'est refroidie jusqu'au rouge sombre, on la trempe immédiatement dans l'eau froide. On reconnaît alors que dans certaines places le fer s'est transformé superficiellement en acier et peut parfaitement résister à la lime. Le même fer porté au rouge, refroidi au milieu du charbon sans être martelé, n'offre pas de trace d'aciération après une trempe exécutée dans les mêmes conditions.

Une barre d'acier de qualité supérieure, chauffée rapidement à la température nécessaire pour obtenir une bonne trempe et plongée immédiatement dans l'eau froide, subit dans ses dimensions les changements suivants :

	AVANT.	AU ROUGE.	APRÈS LA TREMP.
Dimensions en centimètres.....	20,00	20,32	19,95
	1,00	1,03	1,01
	1,00	1,03	1,01
Volumes en centimètres.....	20,000	21,557	20,351

Les expériences faites dans le but d'examiner les changements que subissent le volume et la densité de l'acier par l'action de la trempe ont été exécutées dans les conditions les plus favorables à la conservation de ses

formes. Il a été chauffé à l'abri de l'air dans un tube en terre rempli d'hydrogène.

Une barre d'acier martelé de 1 centimètre carré sur 20-centimètres de long a été trempée; après la trempe, la longueur de la barre avait diminué de 5 millimètres; les autres dimensions avaient augmenté de 6 millimètres; quant à la densité, elle était un peu plus faible : 7,796 au lieu de 7,817.

La même opération répétée plusieurs fois a donné les nombres suivants :

	AVANT LA TREMPE.	APRÈS 10 TREMPES.	APRÈS 20 TREMPES.	APRÈS 30 TREMPES.
Dimensions en centimètres . . . . .	20,00	19,50	18,64	17,97
	0,94	0,96	0,97	1,00
	0,93	0,96	0,97	1,00

Ainsi une barre d'acier de 20 centimètres de long, sous l'influence de 30 trempes successives, a diminué de près de 2 centimètres, c'est-à-dire d'un dixième environ de sa longueur. Sa densité, qui était de 7,817, était devenue 7,743. Ce qui permet de conclure que, sous l'influence de la trempe, l'acier en barre diminue dans sa longueur, mais augmente en largeur et hauteur dans des proportions telles, que sa densité devient moindre.

	DIMENSIONS.	
	AVANT LA TREMPE.	APRÈS 10 TREMPES.
Acier rond étiré au banc . . . . .	20,05	19,98
	1,16	1,16
Acier laminé (tôle d'Allemagne). {	20,00	20,45
	1,51	1,51
	3,70	3,70

En tenant compte des chiffres donnés plus haut, on voit que, sous l'influence de la trempe : 1° l'acier réduit en barre au moyen du marteau diminue dans le sens de l'étirage; 2° l'acier rond obtenu en partie au marteau et ensuite étiré au banc, change à peine de longueur; 3° l'acier laminé, pris soit en long, soit en travers des feuilles de tôle, augmente de longueur. La densité, dans tous les cas, diminue de la même façon.

Le tableau qui suit présente la relation qui existe entre le refroidissement de l'acier chauffé au rouge et la dureté, l'aigreur, le retrait ou l'augmentation de l'acier qui en résulte.

	EAU.	EAU.	EAU et 10 p. 100 DE DEXTRINE.	AI COOL à 30°.
Température du liquide... .	10°,0	50°,0	10°,0	10°,0
... .	22°,0	61°,0	23°,0	30°,5
Durée du refroidissement du métal... .	4 <sup>s</sup> ,7	11 <sup>s</sup> ,3	13 <sup>s</sup> ,2	21 <sup>s</sup> ,7
Qualité de la trempe... .	bonne.	faible.	très-faible.	nulle.
Diminution dans la longueur de la barre après 10 trempes... .	$\frac{1}{38}$	$\frac{1}{147}$	$\frac{1}{173}$	insensible.

Il résulte de ces faits que la dureté, l'aigreur, ainsi que les autres effets produits par la trempe, semblent toujours être inversement proportionnels au carré de la durée du refroidissement du métal. (M. CARON.)

*Recuit de l'acier.* — Quelquefois, dans les arts, on trempe l'acier en le chauffant à une température élevée, et le refroidissant subitement. Mais, le plus souvent, on fait subir à l'acier une trempe plus forte que celle qu'il doit garder, et on le *recuit* à des températures variables pour lui donner le degré de dureté que l'on désire. Pendant le recuit, l'acier perd d'autant plus de dureté, qu'on le chauffe à une température plus élevée.

L'ouvrier apprécie le point convenable pour le recuit, en profitant de la propriété que présente l'acier de prendre des teintes qui varient avec la température à laquelle il est exposé.

Ces teintes sont dues à la formation d'une couche très-mince d'oxyde de fer qui produit les phénomènes des anneaux colorés. ●

Elles se manifestent dans l'ordre suivant :

1° Exposé sur les charbons, l'acier s'échauffe graduellement, se ternit, devient jaune et prend la couleur *jaune-paille*.

2° Peu à peu, la chaleur augmente, la couleur se fonce et passe au *jaune d'or*.

3° L'acier prend ensuite diverses nuances qui se succèdent et se confondent rapidement, et qui sont *pourpres, gorge de pigeon, couleur du cuivre rouge*.

4° Ces nuances se foncent à leur tour et prennent le ton *violet*.

5° Celui-ci ne tarde pas à se changer en *bleu foncé, bleu-indigo*,

6° Qui, à son tour, se délaye insensiblement et pâlit, passant au *bleu-ciel*, plus ou moins clair.

7° Le bleu verdit, et donne une nuance *grise, vert de mer, ou vert d'eau*.

8° Enfin l'acier rougit, et n'est plus susceptible de donner des couleurs distinctes.

Les nuances de ces huit couleurs, qu'on appelle *couleurs du recuit*, sont parfaitement prononcées, très-apparentes, faciles à reconnaître ; mais elles ne sont obtenues qu'après la trempe. (M. LANDRIN.)

Pour produire la température du recuit des aciers, on peut em-

ployer des alliages métalliques chauffés jusqu'à leur point de fusion et y plonger l'acier trempé.

La table suivante, dressée par M. Parkes, fait connaître la composition de ces bains métalliques pour divers instruments en acier.

DÉSIGNATION DES INSTRUMENTS.	ALLIAGES		POINT DE FUSION en degrés C.	COULEURS DU RECUIT CORRESPONDANTES.
	PLOMB.	L'AIN.		
Lancettes.....	7	4	216	A peine jaune pâle. Entre le jaune pâle et le jaune-paille.
Rasoirs.....	8	4	228	
Canifs.....	8,5	4	232	Jaune-paille. Brun.
Ciseaux.....	14	4	254	
Haches, mèches de rabot, couteaux de poche.....	10	4	265	Tacheté de pourpre. Pourpre.
Couteaux de table.....	30	4	277	
Épées, ressorts de montre.....	48	4	284	Bleu clair.
Gros ressorts, poignards, forets, petites scies fines.....	50	2	292	Bleu foncé.
Scies à guichet, scies à main, dans l'huile de lin bouillante.....	»	»	316	Bleu noir.
Instruments qui doivent être en- core un peu plus mous.....	1	»	322	

Le recuit à l'huile flambante s'obtient en garnissant d'huile les pièces d'acier après les avoir séchées. On chauffe ensuite jusqu'à ce que l'huile prenne feu comme la mèche d'une lampe.

Quant au recuit au bois brûlant, on chauffe, puis on raçle du bois sec sur les angles des pièces. L'opération est terminée lorsque les menus copeaux produits par le raçlage se convertissent en charbons lumineux.

On juge encore de la température du recuit en suivant les altérations qu'éprouve une couche de suif dont on recouvre l'acier pendant qu'on le chauffe. Pour opérer les premiers recuits au jaune, on s'arrête au moment où le suif répand des fumées blanches; on obtient le recuit au brun, en chauffant jusqu'à ce que les vapeurs soient très-abondantes et colorées; pour le recuit au bleu, on doit élever la température de l'acier jusqu'à ce que le suif soit sur le point de s'enflammer.

L'acier perd sa sonorité lorsqu'on le trempe, et ne rend plus que des sons ternes et voilés.

Les fontes, le fer et l'acier ne se colorent pas également vite lorsqu'ils sont exposés à l'action de la chaleur. Sous le rapport de la facilité avec laquelle ces métaux se colorent et aussi sous celui de l'éclat et de la beauté des couleurs qu'ils prennent, on peut les ranger dans l'ordre suivant: fonte blanche, acier, fonte grise, fer dur, fer mou.

Le tableau qui suit, donne les évaluations en degrés centigrades des diverses températures lumineuses observées sur le fer, les fontes et les aciers :

Rouge naissant.....	525°
Rouge sombre.....	700
Cerise naissant.....	800
Cerise complet.....	900
Cerise clair, point de fusion de l'argent.....	1000
Point de fusion des fontes blanches très-fusibles.....	1050
Orange foncé, point de fusion des fontes blanches peu fusibles.....	1100
Orange clair, point de fusion des fontes grises très-fusibles.....	1200
Blanc soudant, point de fusion des aciers très-fusibles et des fontes grises peu fusibles.....	1300
Blanc éclatant, point de fusion des aciers peu fusibles.....	1400
Blanc éblouissant, point de fusion du fer malléable.....	15 à 1600

(M. POUILLET.)

Lorsque l'acier, porté à une température rouge, est exposé pendant trop longtemps à l'action de l'air, il devient lamelleux et rouverain : on dit alors qu'il est *brûlé*.

L'acier brûlé peut être régénéré en le trempant dans un bain composé de suif de mouton, huile de colza et noir de fumée. (M. RIGAUT.)

Le bain de corps gras n'est pas absolument nécessaire pour régénérer l'acier brûlé : on peut le remplacer par un bain d'eau bouillante ou de mercure chauffé.

*Action des acides.* — L'acier trempé est beaucoup plus difficile à attaquer par les acides que l'acier non trempé ; ce dernier, traité par un acide, se dissout en laissant un résidu très-sensible de graphite, tandis que l'acier trempé n'en produit pas.

L'action de l'acide azotique étendu sur l'acier peut servir à le distinguer du fer. Une goutte de cet acide produit, en effet, sur celui-ci une tache de couleur verdâtre, tandis qu'elle est d'un gris noir sur l'acier.

Lorsqu'on attaque par un acide faible la surface d'un objet en acier peu homogène, on met en évidence la structure de la matière, et il en résulte souvent des dessins agréables à l'œil, et qui varient avec le travail auquel l'objet a été soumis. On dit alors que l'acier est *damassé*. Lorsque l'acier est combiné avec de petites quantités de métaux étrangers, il prend ainsi un damassé très-beau.

## ESSAI DES ACIERS.

L'essai des aciers a pour but d'apprécier rapidement et avec une certaine exactitude les propriétés principales de l'acier, et d'arriver, en se fondant sur ces déterminations, à un classement industriel des diverses sortes d'acier.

Les propriétés qu'il importe de constater dans un essai d'acier sont la ténacité à chaud et à froid, la soudabilité, la malléabilité, l'élasticité, l'homogénéité, la dureté à la trempe, les conditions du recuit, la solidité au feu. Ces caractères peuvent être appréciés par les méthodes suivantes :

1° *Malléabilité.* — Cette propriété est appréciée en étudiant le

travail d'un lingot d'acier au marteau-pilon, au martinet et au laminoir. L'acier en barres est forgé au degré qui convient à sa nature, en lames minces de :

12 à 15 centimètres de longueur,  
1 à 1 et demi de largeur,  
1 à 2 millimètres d'épaisseur.

Une moitié des lames est forgée et contre-forgée, et l'autre simplement forgée; les aciers qui ne sont pas malléables, ou qui sont mal soudés, se fendent longitudinalement, au milieu, sur le sens de la largeur.

2° *Ténacité à froid et élasticité.* — Une petite barre d'acier est placée dans un étau, et soumise à l'action d'un poids convenable. L'acier le plus tenace est celui qui supporte le poids le plus considérable sans se rompre; le plus élastique est celui qui se rapproche le plus de la ligne droite, lorsque le poids est enlevé.

L'acier en barres, placé dans l'étau, est marqué sur une seule face, au point où on veut le casser, le trait de lime ayant été mis à la hauteur de la mâchoire antérieure de l'étau. Les mains étant gantées, on tire à soi, sans secousse, et avec une certaine lenteur, jusqu'à ce que la rupture ait lieu.

Ces expériences peuvent être faites sur de l'acier trempé et recuit.

3° *Soudabilité.* — Cette propriété est constatée au moyen d'une soudure faite par le forgeron.

Un bout de la barre mis au feu est apposé sur une autre pièce de la même barre en becs de flûte; on frappe vivement et on soude à *chaude portée*. Si, après le forgeage, les faces sont bien nettes, qu'il ne se forme point de gerçures ni de crevasses, l'acier est de bonne qualité.

4° *Homogénéité.* — On regarde à la loupe une lame d'acier poli; en passant à sa surface une pointe d'acier trempé, on examine si elle s'enfonce également dans la masse métallique.

On peut aussi, dans le même but, faire agir l'acide azotique sur l'acier, et s'assurer ensuite, à la loupe, de l'état moléculaire du métal.

5° *Trempe et recuit.* — Ces propriétés sont déterminées par les méthodes ordinaires, et donnent des documents précieux sur les qualités de l'acier.

Les cassures après le recuit sont rapprochées des cassures après la trempe, et toutes les deux sont comparées aux cassures de l'acier en barres.

Il est important, en outre, de confectionner, avec l'acier à essayer, un *burin*, et de le faire travailler pendant un temps déterminé sur le fer, la fonte et l'acier.

6° *Solidité au feu.* — Il est important de déterminer le nombre de chauffes qu'un acier peut supporter sans s'altérer. L'acier, après avoir été forgé convenablement, est trempé; l'extrémité est ensuite cassée

pour avoir une épreuve du grain. On renouvelle cette expérience, une fois, deux fois, trois fois, jusqu'à ce qu'après la trempe, on voie l'acier se fendiller à la surface.

7° *Dureté.* — La dureté est la résistance qu'oppose le métal à être entamé, rayé ou usé par un corps plus dur que lui.

L'acier trempé le plus tendre se laisse rayer par le verre; l'acier le plus dur n'est rayé que par le diamant. Entre ces deux extrêmes, on peut compter quatre degrés de dureté, et les éprouver par autant de substances échelonnées de manière que celle qui précède soit rayée par celle qui la suit.

Voici quelles sont les matières d'essai dans leur ordre de dureté :

1° Verre.		4° Topaze jaune du Brésil.
2° Feldspath adulaire limpide.	●	5° Corindon hyalin ou télésie.
3° Quartz hyalin.		6° Diamant.

L'acier doux, après avoir subi une chaude suante, peut être forgé en plate-bande sans qu'il soit besoin de le chauffer de nouveau. En l'étreignant sous le marteau, il ne présente pas de crevasse sur ses bords. Après avoir été ainsi forgé, si on le fait chauffer au rouge sombre, et qu'après l'avoir plongé dans l'eau, on puisse le marteler à froid sans qu'il manifeste de cassure, ou qu'on le plie facilement dans divers sens sans qu'il craque, on peut le considérer comme doux, fin et de bonne qualité.

8° *Épreuve du son.* — Elle se fait sur un morceau d'acier pesant 200 grammes environ, et suspendu à une ficelle. Le son est une résultante de l'homogénéité, de la malléabilité, de la densité, de la force, de la ténacité, de la vivacité, de la dureté du nerf, de l'élasticité, de la porosité et de la résistance.

Les meilleurs aciers sont ceux dont le son est le plus clair, se prolonge le plus longtemps et se soutient le mieux après les épreuves de la forge et de la trempe répétée. Le son est d'autant plus aigu que la fibre est plus longue, plus déliée et plus délicate; il devient d'autant plus grave et moins prolongé, que l'acier est plus sec et a la fibre plus courte. Un acier qui sonne mal après la trempe a quelque vice intérieur.

9° *Poli de l'acier.* — Pour juger de la qualité de l'acier destiné à la coutellerie fine, et surtout à la fabrication des rasoirs, il est souvent indispensable d'amener l'acier à un poli parfait. C'est à ce point seulement qu'on peut reconnaître, par l'inspection, certains vices de l'acier, surtout son défaut d'homogénéité et son mélange avec la fonte ou le fer.

Nous venons de faire connaître les différentes méthodes qui peuvent être employées pour essayer et classer les aciers.

Mais rien ne peut remplacer, dans un essai d'acier, la confection de l'objet auquel l'acier est destiné. Ainsi, pour reconnaître d'une manière précise si un acier convient à la fabrication des rails, des tôles, des ressorts, des burins, des limes, des faux, des rasoirs, etc., le mieux sera toujours de fabriquer un de ces objets avec l'acier que l'on se propose

d'examiner et d'étudier les qualités et les défauts que présente le métal pendant cette élaboration.

*Influence de divers corps simples sur les qualités de l'acier.* — On avait jusqu'ici regardé l'acier comme formé de fer et de carbone seulement, et l'influence que peut exercer sur ses qualités la présence d'autres corps simples avait été à peine étudiée. Cependant, divers métalloïdes et métaux qui se trouvent dans les minerais, tels que le soufre, le phosphore, l'arsenic, le tungstène, etc., peuvent modifier par leur présence la propriété de l'acier.

Le *soufre*, le *phosphore*, l'*arsenic*, le *silicium*, enlèvent aux aciers leurs qualités les plus essentielles, et les rendent cassants et durs. Ils doivent se trouver tout au plus à l'état de traces impondérables dans les aciers ordinaires.

Le *magnésium* donne du corps à l'acier.

Une dose très-faible de *manganèse*, dans l'acier, suffit pour retenir le charbon à l'état de combinaison, et donner par suite au métal les propriétés qui caractérisent si nettement l'acier de bonne qualité. Cependant l'acier ne doit jamais contenir plus de  $\frac{5}{1000}$  de manganèse; au-dessus de cette limite, il devient dur et cassant; la cassure prend l'aspect cristallin, et le métal perd une grande partie de sa ténacité. Le manganèse a de plus la propriété de rendre soudables les aciers qui ne l'étaient pas.

Les maîtres de forges font souvent, dans le but d'améliorer leurs produits, des mélanges de fontes ordinaires et de fontes manganésifères qui sont ensuite affinées ensemble. Presque tous les bons aciers du commerce proviennent originairement de minerais carbonatés ou d'hématites fortement chargés de manganèse, et l'on a remarqué depuis longtemps que la présence de ce métal était à peu près indispensable pour obtenir des aciers de qualité supérieure. (M. CARON.)

On cherche maintenant à introduire dans certaines qualités d'acier une proportion faible, mais cependant encore assez notable, de *tungstène*, dans le but d'obtenir un métal plus dur et cependant très-résistant. Le tungstène et le chrome seraient, d'après quelques savants, les métaux auxquels les aciers Wootz, de l'Inde, devraient leurs propriétés.

Le *cuivre* a pour effet de rendre l'acier cassant à chaud. Les petites faces des barres plates d'acier, contenant du cuivre, se montrent, après la trempe, noires et raboteuses.

En général, les fontes contiennent bien moins de cuivre que les aciers qui en proviennent, ce qui donne lieu à croire que, pendant l'affinage, il s'oxyde très-peu de cuivre, et qu'il n'en passe que fort peu dans les scories; d'où il suit que ce métal se concentre dans l'acier. L'on voit par conséquent combien il importe dans la fabrication de l'acier que l'on destine à subir un grand nombre de forgeages, dans l'acier qui doit servir à la fabrication des faux, par exemple, d'employer des fontes obtenues de minerais entièrement exempts de cuivre. (M. STENGEL.)

Le cuivre introduit dans une caisse à cémenter, remplie de fer et de char-

bon, se dissout dans le fer, comme le carbone, et communique à la cassure de l'acier sa propre couleur, sans ôter au métal la faculté de se laisser forger, mais en lui faisant perdre celle de souder, quelque basse que soit la température maxima à laquelle on puisse chauffer, sans désagréger.

Le cuivre se rencontre rarement dans le fer sans le soufre, ces deux corps y étant apportés à l'état de pyrite cuivreuse renfermée dans le minéral. Les nombres suivants font connaître les quantités de cuivre contenues dans différents aciers.

Acier cru indigène.....	0,27 p. 100
Acier obtenu au moyen de l'hématite brune indigène.	0,36
Acier de qualité supérieure.....	0,40

M. Grothe a trouvé dans une sorte d'acier du commerce jusqu'à 0,62 pour 100 de cuivre.

Après avoir décrit les propriétés générales de l'acier, nous ferons connaître les principaux modes d'aciération.

Les divers genres d'aciers du commerce sont :

- 1° L'acier naturel ;
- 2° L'acier puddlé ;
- 3° L'acier de cémentation, ou acier poule ;
- 4° L'acier corroyé ;
- 5° L'acier fondu ;
- 6° L'acier Damassé ou acier Wootz.

## ACIER NATUREL.

Les fabriques d'acier naturel datent en France d'une époque fort antérieure à celle des aciéries de cémentation. Les produits de celles de ces fabriques qui tirent leurs matières premières du sol français ont toujours été de qualité inférieure, par comparaison avec les produits similaires fournis par les fabriques allemandes. Les anciens gouvernements ont cependant accueilli avec faveur toutes les personnes qui prétendaient avoir trouvé les moyens d'améliorer la fabrication, et parfois même ils ont pris l'initiative des améliorations. C'est même sur cette classe de fabriques que se portèrent d'abord les efforts les plus directs de l'agence des armes portatives, au commencement des guerres de la révolution. Ces fabriques étaient toutes créées, l'instruction rédigée par l'ordre du comité de salut public donnait l'espoir de perfectionner leurs produits par de meilleures méthodes de travail : c'est donc à ces usines que l'on demanda la matière première des douze cent mille baïonnettes, dont la fabrication préoccupa surtout l'agence des armes. Des écoles pratiques furent immédiatement fondées dans les diverses provinces où se fabriquait l'acier naturel ; les meilleurs ouvriers, mis en réquisition, y expérimentèrent les méthodes recommandées par le comité de salut public, pour propager ensuite dans

les forges de la république, celles de ces méthodes dont la supériorité aurait été ainsi constatée. Des agents d'un ordre plus élevé furent chargés, en qualité d'*inspecteurs d'aciéries*, de diriger ces tentatives; trois de ces inspecteurs, chacun aux appointements de 6,000 francs, furent créés pour la seule province du Nivernais. Mais tous ces efforts restèrent sans résultat. Une volumineuse correspondance, conservée dans les archives de l'Administration des mines, montre comment l'agence des armes dut renoncer peu à peu à toutes les illusions qu'on s'était faites sur les fabriques indigènes d'acier naturel. Pour la province du Nivernais en particulier, deux inspecteurs furent bientôt supprimés, et cinq ou six années plus tard, sur un rapport qui constatait que l'institution des inspecteurs d'aciéries n'avait produit aucun résultat pratique digne d'être signalé, l'emploi fut définitivement aboli.

En résumé, les fabriques d'acier naturel ont introduit depuis un siècle, dans leurs méthodes de travail, quelques-unes des améliorations que le renchérissement du combustible végétal et le progrès général des arts ont propagées, sur une plus grande échelle, dans l'ensemble des forges françaises comme dans toutes les usines de l'Europe; mais aucune modification essentielle n'a été apportée à la qualité des produits.

(M. LE PLAY.)

L'acier naturel, aussi appelé *acier de forge*, *acier de fonte*, *acier d'Allemagne*, *acier de terre*, *acier de lopin*, *acier de fusion*, *acier étoffé*, est obtenu en affinant incomplètement la fonte dans des creusets profonds, au contact de l'air, sous l'influence de l'oxyde de fer qui la décarbure en partie. La fonte contient plus de carbone que l'acier; on comprend donc qu'en enlevant à la fonte une partie de son carbone, on puisse la transformer en acier.

La fonte que l'on veut traiter pour acier doit être pure. Les mauvaises qualités que diverses matières contenues dans la fonte communiquent au fer qu'on retire par l'affinage, deviennent plus sensibles dans l'acier, surtout au moment de l'étrépage et de la trempe. On fabrique de l'acier avec toutes les fontes, grises ou blanches, qui satisfont du reste à cette première condition. Toutefois, il y a de grands avantages à blanchir préalablement les fontes grises par le mazéage.

Les aciers naturels sont produits à peu près comme les fers ordinaires, par un affinage au charbon de bois, au moyen de *fontes à acier* qui proviennent elles-mêmes de minerais d'une nature toute particulière. On fabrique, dans la plupart des groupes de forges de l'Europe, des aciers naturels de qualité inférieure destinés à la consommation locale. Deux centres de production situés l'un en Prusse, sur la rive droite du Rhin, l'autre dans les provinces autrichiennes des Alpes, jouissent, depuis une époque fort reculée, d'une haute célébrité. Jusqu'au milieu du siècle dernier, les aciéries du Rhin et des Alpes fournissaient seules aux nations commerçantes les qualités supérieures d'acier.

Les fontes manganésifères sont celles qui conviennent le mieux pour

la fabrication de l'acier de forge; elles sont, en effet, très-pures, et, de plus, le manganèse qu'elles renferment produit, pendant l'affinage, des scories très-fusibles et beaucoup moins oxydantes que les silicates de fer. Ces scories acquièrent une grande fluidité et s'écoulent facilement sous l'action du marteau; elles agissent assez lentement sur le carbone de la fonte, en sorte qu'on peut arrêter l'affinage au point convenable. (M. BERTHIER.) La présence d'une petite quantité de manganèse donne de la blancheur à l'acier et paraît contribuer à la conservation de ses bonnes qualités pendant le travail à chaud; mais le manganèse n'augmente pas la dureté de l'acier; le fer doux contient souvent plus de manganèse que l'acier; et des aciers très-durs, fabriqués en Styrie avec des minerais manganésifères, ne renfermaient pas de trace de manganèse. (M. KARSTEN.)

L'affinage de la fonte pour acier diffère suivant qu'on traite des fontes très-riches en carbone, telles que la fonte blanche lamelleuse et la fonte grise, ou bien des fontes peu carburées, par exemple, la fonte blanche par surcharge de minerai. Dans le premier cas, on doit affiner le métal avec lenteur et le travailler toujours sous le vent. Aussi l'on emploie des creusets peu profonds et en ayant soin de donner une forte pente à la tuyère et d'opérer la fusion du métal par un fort courant d'air, sans le soulever jamais pour le présenter au vent. Arrivée au fond du creuset, la fonte peut être affinée plus ou moins promptement, selon les circonstances, soit à l'aide d'un jet d'air plus ou moins lent, soit au moyen de scories riches.

La quantité de fonte à affiner en une seule opération (75 à 100 kilogrammes, suivant qu'on traite des fontes grises ou des fontes blanches lamelleuses) est divisée en cinq ou six morceaux. On fait fondre le premier morceau avec une pelletée de ballitures ou de scories riches pour tapisser le fond. La liquéfaction doit être très-rapide. Après la fusion, on ralentit le vent et on brasse la masse jusqu'à ce qu'elle soit devenue pâteuse. Le second morceau est ensuite fondu. Le mélange se liquéfie, l'affinage recommence par la diminution du vent, le brassage et, si le cas l'exige, l'addition de scories riches. Le troisième, le quatrième et le cinquième morceau de fonte sont chargés de même. Bientôt on arrête les soufflets, les scories sont enlevées, et la loupe est retirée pour être forgée.

Pour l'affinage des fontes blanches pauvres en carbone, qui ne deviendraient jamais assez liquides dans le creuset pour permettre la formation d'une masse homogène par le brassage, on emploie un vent rasant et l'on s'arrange de manière que la décarburation soit au point voulu dès que le métal se trouve rassemblé au fond du creuset. (M. VALÉRIUS.)

Dans l'extraction du fer par la méthode catalane, on carbure souvent assez le fer pour le transformer en acier naturel.

*Propriétés et usages de l'acier naturel.* — L'acier naturel est d'un prix relativement peu élevé; il est peu fragile à froid et facile à travailler

à chaud; il se soude aisément à lui-même ou au fer; mais cet acier est moins homogène et moins dur que les autres aciers; de plus, il est sujet aux gerçures et aux pailles, et se trempe moins parfaitement.

Cet acier est principalement employé pour la confection des instruments aratoires, des outils, des armes, etc.

*Acier sauvage.* — On prépare, en Styrie, pour la confection des filières, une espèce d'acier naturel connu sous le nom d'*acier sauvage*, et qui tient le milieu entre la fonte et l'acier ordinaire par sa dureté, son insoudabilité et son manque de malléabilité. On l'obtient en traitant les fontes blanches au charbon de bois; mais, au lieu de continuer l'affinage jusqu'à ce que la loupe soit affaissée, on fait couler le métal à travers le *chio* aussitôt qu'il commence à bouillonner et à soulever les charbons. (M. VALÉRIUS.)

On fabrique deux espèces d'acier sauvage : l'acier sauvage *poreux* et l'acier *compacte*. Il faut un mélange de parties égales des deux espèces, pour obtenir des filières d'une grande dureté.

#### ACIER PUDDLÉ.

L'initiative de la fabrication de l'acier par le puddlage de la fonte appartient à la Prusse rhénane. Les premiers essais pour faire de l'acier puddlé ont eu lieu dans cette contrée sur les fontes lamelleuses du pays, d'où l'on extrayait déjà de temps immémorial l'acier naturel par l'affinage du charbon de bois. Ils sont dus à M. Stengel, qui les entreprit à l'instigation de M. Karsten, en 1838. Les résultats de ces premiers essais ne furent pas très-satisfaisants sous le rapport de l'acier en lui-même. M. Stengel, cependant, poursuivit ces tentatives avec beaucoup de persévérance jusqu'à sa mort. Les choses étant ainsi préparées, l'œuvre fut reprise à Limbourg, sur la Lende, et on parvint à y livrer au commerce de l'acier puddlé d'une bonne qualité, dont le prix de revient était convenable. On réussit bientôt à faire de même à l'usine de Horde, puis à Haspe, d'abord avec des fontes aciéreuses supérieures du pays de Siegen, ensuite avec des fontes grises, et enfin avec les fontes ordinaires de l'endroit. C'est aujourd'hui une industrie très-répandue dans la province.

On fait de l'acier puddlé en Prusse dans deux conditions différentes : ou l'on traite des fontes aciéreuses provenant des minerais spathiques, pour produire des qualités d'acier puddlé qui se rapprochent de l'acier naturel du pays, fait au charbon de bois; ou l'on opère sur les fontes ordinaires du pays, dans le but de produire de l'acier puddlé, d'une qualité moins élevée sans doute, mais bien appropriée à la fabrication des bandages de roues, soit pour les locomotives, soit pour les wagons, et des essieux de wagons.

La première qualité de cet acier puddlé est d'être, ou corroyé à peu près de la même manière que l'acier naturel, et il sert alors aux mêmes usages; ou bien d'être employé à faire de l'acier fondu.

Dans les divers établissements de la Prusse rhénane, les fontes lamelleuses toutes seules ne se laissent pas puddler, ou ne s'y prêtent que très-difficilement. En les puddlant sans mélange, dans le but d'avoir de l'acier, on s'expose à n'avoir que du fer, d'une qualité excellente, il est vrai. Pour bien réussir dans la fabrication de l'acier puddlé, il faut des fontes rayonnées, d'une texture particulière, qu'on retrouve dans les fontes suédoises. Et toujours on doit mélanger deux qualités de fontes, l'une blanche, et l'autre truitée. Mais pour les meilleures qualités de l'acier puddlé, il faut que l'une et l'autre proviennent de minerais spathiques, soit purs, soit associés aux minerais hydratés. (M. MICHEL CHEVALIER.)

La fonte employée pour l'acier puddlé est introduite dans un four à puddler dont la voûte est plus basse que celle des fours en usage pour le puddlage du fer. On l'expose à une chaleur vive et rapide, afin d'éviter l'oxydation du carbone de la surface; mais, dès qu'elle commence à fondre, on arrête le feu au moyen des registres et on modère la chaleur. On ajoute à cette fonte arrivée à l'état de fusion une scorie qui puisse couvrir le bain et rester liquide à une chaleur modérée, et qui, en même temps, lors du brassage qui aura lieu, décarbure la fonte faiblement et lui enlève le carbone surabondant. Les battitures de marteaux ou de laminoirs, et les scories des fours à réchauffer conviennent parfaitement à cet usage.

Lorsque la fonte est entièrement fondue, on procède au puddlage proprement dit, et on ajoute un flux composé de peroxyde de manganèse, de sel marin et d'argile sèche. Ce flux est mélangé à la masse de fonte liquide brassée, remuée, puddlée dans tous les sens. Après quelques minutes de travail, on lève le registre et on introduit sur la sole 20 kilogrammes environ de fonte qu'on y laisse entrer en fusion. La masse restée sur la sole ne tarde pas à bouillir; la décarburation s'annonce par de petites flammes bleues; on pousse alors la fonte nouvelle restée près du pont, et on la mêle avec la fonte en ébullition.

Bientôt la masse entière se soulève; on voit percer à travers le bain des scories de petits grains qui annoncent le moment de procéder au vrai puddlage. Le registre est fermé aux trois quarts. On a soin que pendant toute l'opération la chaleur ne dépasse pas le rouge-cerise, ou tout au plus le blanc soudant de l'acier corroyé.

La masse est alors remuée et brassée, en avant et en arrière, sous la couche de scorie qui la recouvre. Les signes de la décarburation qui se manifeste en petits jets de flamme bleue d'oxyde de carbone, disparaissent; les petits grains deviennent, au contraire, plus nombreux, se ramollissent et forment une masse visqueuse, dont la température est le rouge-cerise.

A ce moment, on active le feu pour maintenir une chaleur continue à l'opération. Le registre est soigneusement fermé; la matière métallique est tout entière cachée sous le bain de scories, et y opère les réactions nécessaires à la constitution de l'acier, réactions facilitées par la pré-

sence du manganèse. De temps en temps, on tire de dessous le bain une loupe qu'on façonne en balle, à la manière des puddleurs pour fer, et qu'on porte ensuite sous le marteau, pour en former des barres, des plaques, etc..

Ce travail se continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait vidé le four.

Dans la préparation de l'acier puddlé, les ouvriers emploient souvent avec avantage du sel marin et de l'oxyde de manganèse.

*Propriétés et emploi de l'acier puddlé.* — L'acier puddlé est remarquable par sa ténacité et la facilité avec laquelle il se soude. On lui donne une grande qualité en le préparant avec des fontes manganésifères et en le soumettant à la cémentation.

L'acier puddlé est parfaitement cristallin ; ses cristaux sont plus beaux que ceux de l'acier de cémentation ; il présente assez d'uniformité dans sa cassure ; il est très-sonore, et prend tous les degrés de dureté et toutes les couleurs du recuit ; il a la même élasticité que l'acier ordinaire et peut être réduit immédiatement en outils et gros instruments de quincaillerie, pour lesquels il paraît essentiellement propre ; mais jusqu'à présent il a été difficilement employé à la coutellerie fine et à la fabrication des articles de taillanderie.

L'acier puddlé de Suède et d'Allemagne est généralement d'une bonne qualité ; on l'emploie pour pièces mécaniques et bandages de roues pour chemins de fer.

#### ACIER DE CÉMENTATION.

HISTORIQUE (1). — 1<sup>re</sup> période. — La France qui, depuis le règne de Louis XIV, s'est constamment préoccupée de lutter contre la prépondérance commerciale et politique de la Grande-Bretagne, n'a pas attendu, comme on l'a inexactement annoncé, jusqu'à l'année 1817 pour entreprendre la fabrication des aciers de cémentation. Dès la fin du dix-septième siècle, on apprécia très-nettement en France l'importance de l'art nouveau qui venait de se développer en Angleterre. Tout d'abord, on comprit que l'intérêt national commandait de fabriquer les aciers cimentés avec des matières premières fournies par le sol du royaume ; et cette condition fondamentale fut imposée aux nombreux ouvriers que l'on fit venir dans ce but d'Angleterre, et même d'Allemagne et d'Italie, où l'art de la cémentation paraissait alors prendre un développement qui ne s'est point soutenu. Le gouvernement français contribua, autant qu'il dépendait de lui, à l'essor de la nouvelle industrie, en accordant des faveurs et des secours d'argent. Bien que l'ancienne monarchie ait toujours eu pour règle de maintenir les fers et les aciers à bas prix sur le marché intérieur, au

(1) L'aperçu historique qui va suivre est emprunté textuellement au travail important que M. Le Play a publié dans les *Annales des Mines* sur l'aciération. Nous avons pensé qu'en présence des essais qui se font de tous côtés pour utiliser les fontes au coke dans l'aciération, il était intéressant de rappeler les tentatives qui ont été faites dans ce but précédemment.

moyen de tarifs peu élevés pour l'entrée et assez élevés, au contraire, pour la sortie, on crut devoir, à la suite de quelques succès de l'industrie naissante, donner une prime aux aciéries indigènes. Dès l'année 1687, c'est-à-dire trois ans avant que l'Angleterre augmentât le droit imposé à l'importation des aciers allemands, le droit de 2 fr. 41 par 100 kilogrammes, établi par le tarif de 1664, fut porté à 12 fr. 41. Plusieurs fabriques établies dans cette première période livrèrent quelques produits au commerce; deux de ces fabriques, situées dans la partie occidentale des Pyrénées, produisirent même des qualités qui furent jugées d'abord peu inférieures aux aciers naturels d'Allemagne; mais, en résumé, tous ces efforts restèrent infructueux, et, dans cette première période de l'histoire de nos aciéries, il fut impossible de fonder aucune fabrication régulière sur l'emploi des fers indigènes.

En 1701, le tarif fut réduit à 6 fr. 21, et, en 1704, il fut ramené au taux de 1664. Les mécomptes que causèrent ces tentatives, tant aux particuliers qu'au gouvernement, furent si graves et si nombreux, que Réaumur crut pouvoir, vers 1722, résumer dans les termes suivants l'état de l'opinion publique :

« .... Le royaume, qui a des aciers communs à revendre, manque de  
 « ceux-ci (les aciers fins); il lui coûte tous les ans des sommes considé-  
 « rables pour se fournir d'aciers fins; aussi n'est-il rien que l'on ait tenté  
 « plus de fois que d'établir des manufactures pour convertir nos fers en  
 « aciers; c'est un art qui est conservé mystérieusement dans les pays où  
 « on le pratique. La cour a cependant été accablée, et surtout depuis  
 « trois ou quatre ans, de Français et d'étrangers de tous pays qui, dans  
 « l'espérance de faire fortune, se sont présentés comme ayant le véritable  
 « secret de convertir le fer en acier. Mais, comme on n'a vu aucuns  
 « fruits de leurs travaux et des grâces qui ont été accordées à plusieurs.  
 « on a presque regardé comme des chercheurs de pierre philosophale  
 « ceux qui promettaient de changer les fers du royaume en aciers excel-  
 « lents... »

Cette disposition des esprits, résultat naturel et logique de l'expérience acquise, eût vraisemblablement conduit l'industrie française à la solution la plus sûre, consistant simplement à asseoir notre fabrication d'acier sur les mêmes bases qui donnaient alors à celle de l'Angleterre un si grand essor. Le succès était d'autant plus assuré dans cette voie que, pendant toute la durée du dix-huitième siècle, les fers du Nord furent admis en France moyennant un droit extrêmement modique; tandis que les mêmes fers furent presque constamment soumis en Angleterre à un droit d'entrée fort élevé. La haute importance qui s'attachait à l'emploi des fers indigènes dans la fabrication des aciers, préoccupait les esprits en Angleterre aussi vivement qu'en France; et c'est en partie sous cette influence que les droits considérables y furent maintenus jusqu'à l'année 1825. Le tarif français assurait donc une grande supériorité aux aciéries qui se seraient établies en France, en vue d'établir les

meilleurs fers suédois; et il y a lieu de présumer que si, dès le milieu du dix-septième siècle, nos fabricants eussent été éclairés sur la haute valeur des fers de Danemora, considérés comme matière première des aciéries de cémentation, ils eussent pris immédiatement, dans cette branche d'industrie, la prépondérance qu'une regrettable préoccupation abandonnait sans lutte aux fabricants anglais.

2<sup>e</sup> période des aciéries de cémentation, 1722-1793. *Travaux de Réaumur.* — C'est dans ces circonstances que Réaumur entreprit, en 1715, les célèbres recherches dont les résultats, successivement publiés de 1720 à 1722, exercèrent une si grande influence sur l'opinion, et ouvrirent une deuxième période dans l'histoire de nos aciéries de cémentation. Réaumur admit précisément pour point de départ de ses travaux le fait que repoussait l'expérience déjà acquise, et sur lequel, après un nouveau laps de cent trente ans, on vient demander des expériences en se fondant sur la nouveauté de la question. Réaumur ne cache pas que sa conviction était arrêtée à l'avance sur ce point, que les fers français étaient aussi propres que les fers suédois à être convertis en acier; et, à ce sujet, il s'exprime ainsi au début de son ouvrage :

« La possibilité de la conversion du fer en acier n'avait pas besoin  
 « d'être prouvée : elle était démontrée de reste par le succès avec lequel  
 « on y travaille en Angleterre, en Allemagne, en Italie, et toute la ques-  
 « tion était donc de savoir si, avec le secret pratiqué dans les pays étrau-  
 « gers, nous pourrions, avec nos fers, produire des aciers qui égalassent  
 « ceux qu'ils font des leurs; ou, après tout, notre pis-aller devait être de  
 « travailler en France à convertir en acier des fers étrangers, comme on  
 « y travaille en Angleterre, où on fait d'excellents aciers avec du fer de  
 « Suède, qui, à Paris, ne nous coûte, en certains temps, guère plus que  
 « les fers du royaume, et qui, dans nos ports, est quelquefois à aussi bon  
 « marché que celui qui vient de nos mines. Mais l'examen que j'avais fait  
 « des fers du royaume, et que j'avais eu occasion de faire à fond lorsque  
 « j'ai décrit nos différents fourneaux et forges à fer, et tous les arts qui  
 « mettent en œuvre ce métal; cet examen, dis-je, m'avait fait connaître  
 « que nous avons des fers de tant de qualités différentes, qu'il me pa-  
 « rissait hors de doute que nous en avons de propres à devenir d'ex-  
 « cellents aciers, de quelque nature que l'acier le demandât... Je sup-  
 « posais donc, et je crus pouvoir supposer le fer propre à être converti  
 « en acier tout trouvé; qu'il ne s'agissait plus que d'avoir les procédés  
 « convenables pour le convertir, sauf ensuite à les éprouver sur toutes  
 « nos espèces de fers. »

Réaumur commença ses expériences sous l'empire d'une autre préoccupation, celle des idées théoriques qui régnaient à cette époque; admettant que l'acier se distingue du fer en ce qu'il est plus *pénétré de parties sulfureuses et solides*, il se trouva conduit à insister dans ses expériences sur l'emploi des ciments complexes. Méconnaissant la loi fondamentale de la cémentation, l'influence exclusive des corps combustibles carbo-

nisés, il alla même jusqu'à déduire de ses expériences que le charbon de bois employé seul comme ciment opérait plus lentement que les ciments salins complexes, et donnait des aciers de qualité inférieure.

En résumé, l'ouvrage que Réaumur publia en 1772 vint complètement égarer l'opinion des savants et des industriels sur les deux bases essentielles de l'art qu'il prétendait enseigner. En premier lieu, sur le choix du ciment, Réaumur fut conduit à recommander certaines recettes admettant nécessairement une forte proportion de matières salines ; il indiqua que cette recette devait varier avec la nature du fer à cémenter, et que d'autres mélanges non expérimentés par lui pouvaient vraisemblablement conduire au même résultat. En second lieu, sur le choix des fers à acier, il énonça, comme conclusion définitive, que la plupart des provinces du royaume fournissent en abondance des fers éminemment propres à être convertis en acier ; que de tels fers existent notamment dans le Hainaut, le Nivernais, le Berri, la Bourgogne, le Dauphiné, le Béarn, l'Angoumois, le Périgord et la Bretagne.

Ces assertions se présentaient avec l'autorité que donne une haute célébrité scientifique ; elles s'appuyaient sur une longue suite d'expériences entreprises par dévouement pour la chose publique, avec l'appui spécial et aux frais du gouvernement ; elles flattaient l'amour-propre national, et offraient même une brillante perspective aux intérêts particuliers dans toutes les provinces du royaume. A tous ces titres, elles furent adoptées sans contestation. L'ouvrage de Réaumur, qui valut à son auteur une pension de 12,000 livres, fut dès lors suivi comme un guide infailible par toutes les personnes qui entreprirent depuis de fabriquer en France l'acier de cémentation. L'autorité que le livre de Réaumur a conservée jusqu'à ce jour, rapprochée des mécomptes auxquels il a constamment donné lieu, est sans contredit un des incidents les plus singuliers que présente l'histoire de la métallurgie française.

La seconde période de l'histoire de nos aciéries, de 1722 à 1793, ne fut en quelque sorte qu'un démenti continuel donné aux expériences officielles par la pratique des ateliers. Les désastres qui se multiplièrent dans la voie fautive où Réaumur avait de nouveau engagé l'industrie française, ne servirent même pas à rectifier l'opinion qu'un appareil expérimental imposant avait vivement fixée. Les savants les plus distingués, les écrivains les plus éloquents n'en persistèrent pas moins à maintenir le principe de la haute propension aciéreuse des fers indigènes. Le gouvernement, favorisant en cela l'impulsion qu'il recevait lui-même de l'opinion, ne cessa d'imposer l'emploi exclusif de ces fers, comme condition de tous les encouragements accordés aux entreprises naissantes.

Les entreprises qui furent créées immédiatement, par suite des publications de Réaumur, ne répondirent pas à l'attente générale, et cet auteur se vit bientôt obligé de représenter à l'impatience publique que le temps était un élément de succès auquel l'efficacité des préceptes ne pouvait complètement suppléer. Pressé par l'opinion, il dut enfin intervenir

pour justifier les espérances que ses travaux avaient fait naître : une compagnie fut établie par lettres patentes, sous sa haute direction, avec le nom de *Manufacture royale d'Orléans, pour convertir le fer en acier, et pour faire des ouvrages de fer et d'acier fondus*. Cette compagnie exploitait en même temps plusieurs secrets relatifs aux mêmes fabrications, et qui lui avaient été fournis par Réaumur. La principale usine fut construite à Cosne. La compagnie avait son bureau à Orléans, et son magasin général à Paris, rue Saint-Thomas du Louvre. Après de longs essais, cette compagnie espéra enfin avoir atteint le but qu'elle se proposait, car on lit dans une publication du temps les passages suivants qui prouvent que l'exagération des prospectus ne date pas seulement de l'époque actuelle.

*Nouvel acier de France.* — « L'excellent ouvrage que M. de Réaumur, « de l'Académie royale des sciences, a donné au public depuis peu d'années, a fourni à la France un nouvel objet de commerce, et cet habile « académicien a étudié et découvert si exactement et si à fond la nature « de l'acier, et la manière la plus parfaite de le fabriquer, que les Français ne doivent plus regretter aucun acier étranger, et sont en état de « mettre le leur en parallèle avec ceux qui jusqu'ici ont été le plus estimés. On se contentera donc de donner avis au public qu'il s'est établi « en France une compagnie pour travailler, d'après les principes de l'auteur, à la manufacture des fers et des aciers; que cette compagnie, « établie avec des lettres patentes, fait travailler à ces ouvrages à Cosne.... « Cette compagnie, après avoir longtemps travaillé à perfectionner ses « ouvrages, et à en avoir une assez grande quantité pour en fournir le « public, a ouvert un magasin à Paris pour en faire le débit.

« On vend aussi dans le même magasin de l'acier en gros et en détail, « qui ne le cède en qualité à aucun des meilleurs aciers connus : on le « donne à 10 sous la livre : il est marqué de la marque de ladite manufacture. On garantit de n'en livrer que d'excellent, et s'il y en avait qui « ne parût pas tel à ceux qui l'ont acheté, on s'engage à rendre l'argent « de celui qu'on rapportera, si mieux on n'aime en reprendre d'autre, « poids pour poids. »

Le public cependant ne ratifia pas le jugement que portait la compagnie sur la valeur de ses produits; le système commercial qu'elle avait imaginé pour attirer la confiance des acheteurs ne produisit pas les résultats qu'elle en attendait. Après avoir épuisé son capital, la compagnie dut se dissoudre, et l'aciérie de Cosne fut abandonnée en même temps que les fabriques qui y avaient été annexées. Quinze ans après la publication de l'ouvrage de Réaumur, les aciéries de Cosne étaient détruites, et la France continuait à demander à l'Angleterre l'acier de cémentation qu'elle consommait. Deux fabriques seulement, situées près de la frontière de Suisse, et qui élaboraient des fers de Franche-Comté, livraient au commerce quelques aciers qui furent d'abord assez appréciés; encore, peu de temps après, cessèrent-elles également leurs travaux.

*Travaux de G. Jars.* — Ces mécomptes, rapprochés des brillants succès

qu'obtint l'Angleterre lorsque la mémorable découverte de B. Huntsman eut assuré aux aciéries de cémentation une supériorité décidée, ramenèrent momentanément le gouvernement français dans la seule voie qui pouvait conduire à la solution que l'on cherchait inutilement depuis si longtemps. On pensa avec raison que le parti le plus simple était d'aller étudier dans les aciéries anglaises elles-mêmes les causes de la haute réputation de leurs produits. Cette mission fut confiée, en 1765, à Gabriel Jars, celui de nos savants qui a le plus contribué à propager en France les connaissances métallurgiques, et qui, par ses voyages en Saxe, en Bohême, en Hongrie, en Tyrol, etc., avait déjà acquis une connaissance approfondie des usines où se produisent les métaux. Jars observa très-bien les deux lois fondamentales qu'avait méconnues Réaumur.

Dans un mémoire publié à la suite de ce voyage, Jars s'exprime ainsi :

« Le seul et unique fer qu'on ait trouvé propre pour la conversion en  
 « acier est le fer de Suède. On a fait beaucoup d'expériences sur le fer  
 « fabriqué en Angleterre; mais on n'a jamais pu obtenir un acier d'aussi  
 « bonne qualité.

« On emploie différents fers de la Suède, lesquels, suivant leurs diffé-  
 « rentes qualités, font varier les prix de l'acier, parce qu'ils ont eux-  
 « mêmes différentes valeurs....

« On emploie uniquement le poussier de charbon pour la conversion  
 « du fer en acier, et l'on ne fait usage ni d'huile ni de sel. »

L'année suivante, en 1766, Jars reçut mission de visiter les forges de Suède et de Norwège; et ce fut pour lui l'occasion de constater que la propension aciéreuse, si recherchée par les Anglais dans les fers suédois, existait particulièrement dans les fers extraits des minerais magnétiques de Danemora. Jars ne crut pas devoir insister sur l'opposition qui existait entre l'expérience des ateliers anglais et les préceptes de Réaumur; il s'appliqua, au contraire, à signaler, en divers passages de ses mémoires, l'autorité dont jouissait l'ouvrage de cet auteur, même auprès des étrangers. L'opinion de Jars semble toutefois percer dans le paragraphe suivant, relatif à la situation dans laquelle se trouvait en Suède, en 1766, l'art de la cémentation.

« .... J'observerai à cette occasion (au sujet de la composition des  
 « céments) que les différents entrepreneurs ont des additions qui ne sont  
 « point égales, à en juger par les conversations que nous avons eues avec  
 « plusieurs personnes : ils ont suivi en partie l'ouvrage de M. de Réaumur,  
 « qui leur a été de la plus grande utilité. Ils en conviennent; mais les uns  
 « ont augmenté les additions, les autres les ont changées. Ils auraient  
 « mieux fait, et l'expérience le prouve, de suivre à cet égard uniquement  
 « ce que font les Anglais, c'est-à-dire de n'ajouter que du poussier de  
 « charbon de bois, qui donne le phlogistique le plus fixe. Enfin, quoique  
 « depuis longtemps on fasse de l'acier par la cémentation dans plusieurs  
 « endroits de la Suède, on n'était encore qu'aux expériences, et les en-  
 « trepreneurs avouèrent qu'ils n'étaient pas bien sûrs de leur procédé. »

*Graves inconvénients des erreurs de Réaumur.* — Les mécomptes auxquels la Suède se trouvait entraînée par la recherche des ciments, étaient précisément ceux qui jusque-là avaient eu lieu dans les aciéries françaises. Jars relève donc parfaitement dans ce passage les défauts essentiels de l'ouvrage de Réaumur. En recommandant les ciments salins complexes, et en reconnaissant que le ciment le plus convenable dans chaque cas, devait varier selon la nature du fer employé, Réaumur avait complètement donné le change à l'industrie. Chaque fabricant qui échouait d'abord en cimentant son fer, par la recette de Réaumur, était naturellement conduit à faire un nombre infini d'expériences pour découvrir une recette plus appropriée à la nature de ce métal. Ces expériences devaient infailliblement épuiser les ressources et la patience des industriels, puisqu'on y faisait varier seulement celui des deux éléments qui devait rester invariable. Si l'ouvrage de Réaumur n'était venu égarer l'opinion, celle-ci eût été promptement fixée sur un fait que tout le monde pouvait observer, dès 1722, comme Jars le fit plus tard, en 1765, et comme M. Le Play le fit lui-même en 1842. Sachant que le ciment de charbon de bois était la donnée constante de la cémentation, chaque fabricant eût nécessairement regardé la sorte de fer soumise à l'aciération, comme la donnée variable de ses essais, et, dans cette voie, l'expérience eût sûrement conduit à un classement rationnel des fers à acier.

Au retour de ses voyages, Jars fut chargé par le gouvernement de propager en France les méthodes de travail pratiquées en Angleterre; mais ici encore se reproduisit la constante préoccupation relative aux fers indigènes. L'assertion si positive que cet habile observateur avait émise, touchant la supériorité des fers suédois, fut peu goûtée; ses écrits montrent qu'il ne crut pas devoir heurter une opinion qui était fortement enracinée, en France, chez les savants et les hommes d'État. Dans l'usine expérimentale élevée sous sa direction spéciale, dans le faubourg Saint-Antoine, à Paris, il ne fut aucunement question des fers de Danemora, et l'on se borna à employer les fers indigènes. Jars a gardé un silence complet, dans ses écrits, sur les résultats obtenus dans cette usine; du moins son frère se borna à publier, sans aucun commentaire, le dessin du fourneau de cémentation qui y fut construit; mais des documents conservés dans les archives de l'administration des mines rappellent que ces essais eurent le même résultat que ceux de Réaumur, et que 200,000 livres y furent dépensées en pure perte.

Jars ne put même réussir complètement à détruire l'opinion propagée par Réaumur, sur l'utilité des ciments salins complexes, et sur l'insuffisance du charbon de bois employé seul. Toutefois, les indications de ce savant métallurgiste portèrent leurs fruits, et l'on put constater qu'à dater de cette époque, les aciéries de cémentation qui s'élevèrent en France luttèrent plus efficacement contre les obstacles que leur suscitait la donnée relative aux fers indigènes.

*Aciéries en Angoumois, en Franche-Comté, en Berri et en Bourgogne.* —

A l'époque même où Jars ne pouvait faire prévaloir en France l'idée ou plutôt le fait de la supériorité des fers suédois, le comte de Broglie obtenait de la cour de grands encouragements pour fonder dans l'Angoumois une fabrique d'acier de cémentation, dont le but spécial était d'élaborer les fers de la province, que Réaumur avait distingués dans ses expériences. Cet établissement, fondé à Ruffec, pourvu de grands privilèges et d'une dotation annuelle de 15,000 livres, luttait pendant quinze ans contre les obstacles qui résultaient de son principe même. Vers 1782, le gouvernement se lassa d'accorder des encouragements qui restaient sans résultat, et aussitôt l'aciérie de Ruffec dut subir le sort de toutes celles qui l'avaient précédée.

D'autres établissements furent créés vers la même époque, en vue de convertir en acier les fers indigènes : parmi ceux qui eurent le plus de célébrité, on peut citer l'aciérie créée par M. Mongenet, en Franche-Comté, à l'aide d'ouvriers étrangers, dans le but spécial d'élaborer les fers de la province; l'établissement fondé dans le Berri, par M. le duc de Charrost, pour élaborer les fers produits par ses forges; le fourneau de cémentation que Buffon construisit dans les forges qui ont conservé son nom, et dans lequel ce savant illustre fit de nombreuses expériences pour démontrer la possibilité de convertir en bon acier les fers extraits des minerais de Bourgoigne.

*Aciérie de Nérouville, travaux de Buffon et de Grignon.* — Mais les faits les plus importants de cette période de l'histoire de nos aciéries, et qui caractérisent le mieux la persistance de l'opinion propagée par Réaumur, sont ceux qui se rattachent à l'importante aciérie de Nérouville. Cette usine fut créée vers 1770, trois ans après le retour de Jars, et il est visible que les fondateurs s'appliquèrent à réaliser les conditions anglaises de fabrication, telles que les avait décrites ce célèbre métallurgiste : l'usine placée sur le canal du Loing, qui y amenait les matériaux réfractaires, ainsi que les houilles de Forez et de l'Auvergne, employa d'abord exclusivement les fers de Suède. Le succès ne se fit pas attendre : en 1778, Nérouville était le seul établissement qui livrait en grand les aciers fins à la consommation du royaume; les fourneaux de cémentation y avaient été portés à des dimensions qui témoignent de l'activité et de la régularité de la fabrication, et qui n'ont pas été dépassées depuis, même en Angleterre. L'un de ces fourneaux recevait, à la fois, jusqu'à 40,000 kilogrammes de fer forgé.

Cette prospérité, fondée sur l'emploi du fer étranger, émut vivement l'opinion publique : Grignon, l'homme de l'époque à qui ses écrits et sa position donnaient le plus d'autorité en semblable matière, crut devoir combattre, dans plusieurs mémoires, la direction où s'engageait l'industrie française; soutenu par les idées que Buffon avait émises, il reçut du gouvernement, en 1799, la mission de soumettre à des expériences comparatives les fers forgés de France, de Suède, de Sibérie et d'Espagne.

On choisit pour lieu des expériences les aciéries de Buffon et de Nérrouville, et on y rassembla des fers préparés dans les principaux groupes de forges du royaume. Ici encore l'expérience officielle vint condamner la pratique industrielle; et, ce qui est digne de remarque, c'est que l'industrie, doutant du succès même qu'elle avait obtenu, accepta docilement l'arrêt qui fut porté par Grignon : dès ce moment, l'aciérie de Nérrouville commença à déchoir et s'éteignit vers 1792. En 1793, l'un des martinets de Nérrouville, qui n'avait pas encore été démoli, fut remis en activité dès le début de l'époque remarquable que la révolution française ouvrit dans l'histoire de nos aciéries.

Les tendances et les résultats des expériences de Grignon se trouvent suffisamment caractérisés par le préambule et la conclusion du mémoire que ce métallurgiste publia en 1782. Comme Réaumur l'avait fait soixante ans plus tôt, l'auteur déclare encore ici formellement que son opinion était arrêtée, à l'avance, sur la haute qualité aciéreuse des fers indigènes.

« Ayant présenté à l'administration plusieurs mémoires, dans lesquels  
 « j'avais démontré la nécessité de tenter les moyens d'élever en France  
 « des manufactures d'acier fin, pour enlever aux étrangers une branche  
 « de commerce d'importation qui est onéreuse à la nation; que Nérrou-  
 « ville était la seule manufacture, en grand, d'acier fin par cémentation,  
 « et qu'elle n'employait que des fers de Suède; et enfin ayant assuré,  
 « d'après les essais que j'avais faits, qu'il était possible de convertir nos  
 « fers français en bon acier fin....

« Le gouvernement, attentif à procurer aux arts et aux manufactures  
 « nationales des objets d'émulation et les moyens de faire fleurir le com-  
 « merce, m'autorisa, en novembre 1779, à faire les expériences néces-  
 « saires pour constater la propriété relative que les meilleures espèces  
 « de fers français ont pour être converties en acier fin, par la voie de la  
 « cémentation.... Dès lors, je me disposai à préparer tous les objets  
 « nécessaires. J'écrivis dans les différentes provinces du royaume pour  
 « faire vendre à Buffon les fers de meilleures qualités qui m'étaient  
 « connus. J'en tirai des Pyrénées, des Alpes (Dauphiné), des Vosges  
 « (Alsace), de Franche-Comté, Lorraine, Champagne et Berry....

« Il résulte donc des expériences que nous avons fait faire par ordre  
 « du gouvernement, qu'il est très-possible de faire de très-bons aciers  
 « fins avec les fers des diverses provinces du royaume; qu'il suffit de  
 « choisir parmi ceux qui ont le plus de propriété à devenir acier, les fers  
 « les mieux fabriqués, et de les traiter suivant leur caractère particulier.  
 « Il serait à désirer qu'il s'élevât plusieurs manufactures en ce genre  
 « dans le royaume, particulièrement dans le Roussillon, l'Alsace, la  
 « Franche-Comté, le Limousin et la Champagne, afin de fournir aux arts  
 « les aciers dont ils font une très-grosse consommation, laquelle forme  
 « une branche immense de commerce d'importation qui enrichit nos  
 « voisins. »

*Causes principales des erreurs commises, depuis un siècle, dans les expériences officielles.* — Le détail des expériences faites par Grignon explique très-clairement comment il a été conduit à ces conclusions. De telles expériences ne permettent guère d'apprécier la qualité fondamentale, la propension aciéreuse ou le *corps* des fers à acier. Elles mettent, au contraire, très-aisément en relief les défauts qui tiennent au manque de pureté et qui se peuvent corriger en grande partie, pour chaque sorte de fer, par un travail plus soigné et une plus grande dépense de combustible. C'est surtout sur cette qualité secondaire qu'avaient porté les expériences faites par Buffon pour la préparation des fers à acier. Les fers choisis par Grignon, et expérimentés avec le concours et dans les forges de l'illustre naturaliste, se trouvaient donc, sous ce rapport, dans les conditions les plus favorables.

Les fers étrangers soumis aux mêmes expériences se trouvaient dans les conditions précisément inverses. La supériorité des fers de Danemora, si nettement proclamée par Jars, était parfaitement connue de Grignon, qui rappelle même incidemment ce fait dans son mémoire, et cependant cet auteur ne paraît même pas soupçonner qu'il y eût convenance à expérimenter sur ces fers d'élite. Le but évident de Grignon était de faire ressortir, au moyen de ses expériences, la haute qualité des fers indigènes : les fers de Suède et de Sibérie n'y furent représentés chacun que par un seul échantillon, pris au hasard dans le commerce. Grignon déclare expressément que l'origine de ces fers lui était inconnue ; mais, de l'indication des marques rappelées par Grignon, il résulte que ces deux sortes n'étaient que des qualités ordinaires qui n'ont jamais été classées en Angleterre parmi les fers à acier.

C'est précisément sur des termes de comparaison aussi peu concluants qu'ont été faites toutes les expériences officielles ; jamais celles-ci n'ont eu réellement pour but d'apprécier la valeur relative des fers suédois et indigènes ; leur but évident était de confirmer une opinion énoncée à l'avance. On a toujours pris comme échantillons des fers à acier du Nord, les sortes inférieures, importées expressément pour d'autres usages, sur le littoral du royaume. Pendant le dernier siècle, les marques de fers à acier ont été rarement importées en France. Bien que depuis 1814 le tarif français ait considérablement restreint le commerce des fers communs du Nord ; bien que récemment un commerce régulier de fers à acier ait été établi en France, les fers du Nord importés pour la consommation intérieure, se composent encore, pour les trois quarts au moins, de qualités inférieures, qui, en Angleterre comme en France, sont réputées impropres à la cémentation.

Aujourd'hui même, malgré les faits précis publiés par M. Le Play, en 1843, touchant le classement des fers à aciers du Nord, on vient encore chercher des arguments dans la confusion signalée plus haut. L'auteur d'une brochure qui sera réfutée plus loin, opposant la pureté des aciers français à l'infériorité qu'il attribue aux fers suédois, croit pouvoir affir-

mer ce qui suit : « Les marques supérieures de Suède sont fabriquées  
« avec du fer oxydulé en roche ; les marques moyennes et inférieures  
« sont obtenues avec des hydroxydes de marais renfermant souvent du  
« phosphore. »

Cette assertion est complètement erronée. M. Le Play a constaté qu'il n'entre aucune trace du minerai des marais dans les mélanges employés pour la production des fers à acier ; que ce minerai ne joue même qu'un rôle très-secondaire dans la fabrication des fers communs destinés à la consommation immédiate.

*Travaux de Nicolas, professeur lorrain.* — Cette époque de l'histoire de nos aciéries présente encore une particularité curieuse qui caractérise parfaitement la vivacité des prétentions fondées en France sur la propension aciéreuse des fers indigènes. Certaines provinces trouvèrent que les expériences de Réaumur et de Grignon n'avaient pas rendu justice à la qualité de leurs fers : la Lorraine entre autres crut devoir protester contre les travaux de Grignon, parce que ce savant, après avoir fait l'épreuve de certains fers lorrains, n'avait pas signalé cette province au nombre de celles où il lui paraissait désirable de créer des manufactures d'acier. Ce fut M. Nicolas, docteur en médecine, professeur royal de chimie à l'université de Nancy, qui fut chargé de rétablir, à l'aide d'expériences, la réputation des fers lorrains.

L'extrait suivant de son ouvrage, publié en 1783, par ordre du gouvernement, est très-curieux à transcrire, parce que l'auteur, en rappelant les protestations que faisait le bon sens public contre la stérilité des expériences officielles, présente une excellente critique des idées qu'il prétendait défendre.

« Nous sommes obligés d'avouer que les étrangers nous ont devancés  
« dans cette partie de la métallurgie. Ils ont en quelque sorte créé un  
« corps nouveau en trouvant le secret de donner au fer des propriétés  
« qui le transforment, pour ainsi dire, en un métal particulier. En vain  
« M. de Réaumur, en 1722, démontra-t-il la possibilité de convertir les  
« fers de France en acier ; en vain ce célèbre académicien exposa-t-il, de  
« la manière la plus claire, les moyens par lesquels il y était parvenu :  
« toutes ses expériences, toutes ses démonstrations furent inutiles ; les  
« étrangers continuèrent à jouir exclusivement du fruit de leurs décou-  
« vertes, et nous ne nous lassâmes pas de leur porter notre argent, en  
« échange d'une matière qu'il nous eût été si facile de nous procurer  
« dans notre pays. Tel a toujours été l'effet de la prévention. Si, dans la  
« transmutation du fer en acier, disaient les uns, la dépense excède le  
« bénéfice, à quoi bon nous livrer à un travail infructueux ? Que M. de  
« Réaumur soit parvenu à faire de l'acier, cela peut être, disaient les  
« autres, mais ce n'est pas avec des fers semblables aux nôtres. Ils sont  
« trop aigres et trop impurs pour pouvoir acquérir les propriétés d'un  
« acier fin. Voilà le préjugé qu'il était d'autant plus essentiel de détruire  
« qu'il semblait fortifié par le silence de M. Grignon. En effet, dans le

« mémoire qu'il vient de publier sur la possibilité de convertir les fers  
 « du royaume en acier fin par la cémentation, il n'y parle point des fers  
 « de la Lorraine quoiqu'il annonce en avoir tiré.

« A peine les premières recherches sur la conversion en acier des fers  
 « de quelques provinces du royaume furent-elles connues de M. l'inten-  
 « dant, que, frappé des avantages que cette nouvelle découverte pour-  
 « rait procurer à la province dont l'administration lui est confiée, en y  
 « créant une nouvelle branche d'industrie, il voulut bien me faire part  
 « de ses vues, et m'engagea à employer les ressources de l'art pour les  
 « seconder. Pour me mettre en état d'opérer, il me procura non-seule-  
 « ment des fers de toutes les forges existantes dans son département,  
 « mais encore des mines et castines que j'ai soumises, en grande partie,  
 « à l'expérience. Le résultat de ces expériences a été que non-seulement  
 « le fer de la Lorraine dont la fabrication sera soignée pourra se con-  
 « vertir en acier de bonne qualité, mais que quelque dépense que cette  
 « conversion exige, nous pourrions avoir cet acier à un tiers meilleur  
 « marché que celui auquel les étrangers nous le vendent. »

*Opinion de Diderot.* — Les deux grandes encyclopédies publiées dans la deuxième moitié du dix-septième siècle ne manquèrent pas de reproduire l'opinion dominante. L'article écrit par Diderot, en 1751, est remarquable en ce que le tableau qu'il trace de l'état du commerce de l'acier en France, s'applique encore à beaucoup d'égards à l'époque actuelle. Voici quelques passages de cet article :

« ..... Nos meilleurs aciers se tirent d'Allemagne et d'Angleterre.  
 « Celui d'Angleterre est le plus estimé par sa finesse de grain et sa net-  
 « teté : on lui trouve rarement des veines et des pailles.

« ..... L'acier de Rive se fait aux environs de Lyon, et n'est pas mau-  
 « vais ; mais il veut être choisi par un connaisseur, et n'est propre qu'à  
 « de gros tranchants, encore lui préfère-t-on l'étoffe de Pont, et l'on a  
 « raison. C'est cependant le seul qu'on emploie à Saint-Etienne et à  
 « Thiers. L'acier de Nevers est très-inférieur à l'acier de Rive : il n'est  
 « bon pour aucun tranchant, on n'en peut faire que des socs de charrue.

« Mais le bon acier est propre à toutes sortes d'ouvrages entre les  
 « mains d'un ouvrier qui sait l'employer. On fait tout ce qu'on veut avec  
 « l'acier d'Angleterre. Il est étonnant qu'en France on ne soit pas encore  
 « parvenu à faire de bon acier, quoique ce royaume soit le plus riche  
 « en fer et en habiles ouvriers. J'ai bien de la peine à croire que ce ne  
 « soit pas plutôt défaut d'intelligence dans ceux qui conduisent ces  
 « manufactures que défaut dans les matières et mines qu'ils ont à  
 « travailler..... »

*Travaux de Duhamel.* — L'article de Duhamel, publié en 1786 dans l'Encyclopédie méthodique, produit encore la même opinion appuyée sur les nombreuses expériences auxquelles l'auteur s'était livré pour comparer, aux aciers étrangers, les aciers cimentés provenant de fers forgés indigènes. L'auteur va même jusqu'à affirmer que des fers français

qui, eu égard à leur propension aciéreuse, ne viennent qu'au second rang, ont donné des aciers préférables aux meilleurs aciers anglais et allemands. Cette assertion se trouve citée textuellement dans le paragraphe suivant.

« Ainsi que les Anglais, je me suis aperçu que le fer de Suède me donne de meilleur acier que beaucoup d'autres espèces de fer, mais j'en ai essayé qui m'en ont fourni d'aussi bons. Parmi ceux de France, les meilleurs que j'aie trouvés pour être convertis en acier sont ceux qui se fabriquent à la catalane dans le pays de Foix, en Roussillon et en Languedoc. Ces fers sont généralement bons, ainsi que tous ceux des Pyrénées, et, lorsqu'ils sont fabriqués avec soin, je les préférerais à ceux de la Suède pour en faire de l'acier, aussi sont-ils liants et nerveux sans être mous.

« Les fers du Périgord, du Berri et de l'Angoumois, tiennent le second rang ; j'en ai cependant fait d'excellent acier qui a subi les épreuves les plus rigoureuses dans les ports du roi, et en présence des commissaires de l'Académie royale des sciences, par les plus habiles artistes de Paris, qui a été trouvé aussi parfait que le meilleur acier d'Angleterre, qui servait de terme de comparaison, et même plus facile à employer, et en général supérieur à ceux de Styrie et de Carinthie, qui sont les meilleurs qui nous viennent d'Allemagne. Mais, pour cet effet, j'avais soin de choisir le fer sans défaut, et si je lui en connaissais, en le faisant fabriquer aux affineries, je faisais refondre la loupe une seconde fois, lorsqu'elle avait été formée ; de cette manière, j'étais assuré que les crudités, ou les parties étrangères qui étaient restées dans la loupe à la première opération, et qui le viciaient, étaient détruites dans la seconde. J'avais ainsi d'excellent fer et très-propre à me donner de bon acier. L'on imagine bien que cette seconde opération rend le fer plus coûteux : 1° en ce qu'il éprouve un nouveau déchet ; 2° en ce qu'il consomme plus de charbon ; 3° en ce qu'il coûte plus de main-d'œuvre ; mais, je le répète, sans cette précaution et l'attention qu'il faut avoir en outre dans le choix des gueuses, on ne parviendra pas à avoir du fer susceptible de donner de bon acier de cémentation, singulièrement lorsque le fer provient de minerais, qui, d'eux-mêmes, ne donnent que du fer d'une qualité médiocre. »

*Sanche; aciérie d'Amboise.* — La fabrique d'Amboise fut établie en 1782, à l'époque où s'éteignait l'aciérie de Ruffec, et où l'aciérie de Nérouville dépérissait dans la fausse direction où l'avaient jetée les expériences de Grignon.

Le sieur Sanche qui, depuis vingt-cinq ans, dirigeait avec succès des fabriques de bijouterie, de quincaillerie et de taillanderie à la manière anglaise, et dont les travaux avaient été précédemment récompensés par des privilèges et des gratifications annuelles du gouvernement, parvint, après de nombreuses tentatives, à fabriquer des aciers fondus et des aciers fins qu'il tirait précédemment de l'étranger. C'est spéciale-

ment en vue de fabriquer ces aciers fins que le sieur Sanche, secondé par les capitaux du sieur Patry, fonda la fabrique d'Amboise, sur l'emplacement d'une ancienne manufacture de limes.

Les autorités locales ayant pu juger, dans le cours de l'année 1782, des heureux résultats obtenus par le sieur Sanche, appuyèrent vivement, le 9 mai 1783, le mémoire que les sieurs Sanche et Patry adressèrent au gouvernement, afin d'obtenir les privilèges et les capitaux dont ils avaient besoin pour développer leur entreprise. Jusqu'en mai 1783, les sieurs Sanche et Patry n'avaient opéré que sur des fers suédois; mais aussitôt que cette négociation fut engagée, ces fabricants se trouvèrent arrêtés par la question des fers indigènes.

Dans le même mois où les sieurs Sanche et Patry avaient présenté leur mémoire et exposé que leur fabrication était essentiellement fondée sur l'emploi des fers de Suède, ils comprirent que cette condition leur interdirait tout espoir de succès; ils durent aussitôt changer de langage.

Des personnes considérables qui s'intéressaient à leurs travaux, leur objectèrent, en effet, que la protection du gouvernement ne leur serait complètement acquise que le jour où leur fabrication serait fondée sur l'emploi des fers du royaume.

La vraie solution que les sieurs Sanche et Patry avaient trouvée au prix de tant de sacrifices et d'efforts, fut donc considérée comme non avenue. Dès le mois de mai 1793, Sanche dut quitter tout à coup la voie où il travaillait depuis longtemps d'après les indications qu'il avait puisées dans les écrits de Jars, pour se mettre à la recherche des fers indigènes propres à la fabrication de l'acier. Pendant quatre années, ce courageux fabricant dut lutter contre les difficultés que lui suscitaient le manque de capitaux et l'imperfection des fers indigènes.

Pendant cette période difficile, il s'appliqua principalement à perfectionner, dans les forges à fer, la fabrication de la matière première qu'on lui imposait, au lieu de se livrer à la question essentielle : la fabrication des aciers bruts et ouvrés. A force d'adresse, de tact et de persévérance, Sanche atteignit enfin un but : en continuant à employer le fer de Suède pour sa fabrication courante, il fonda la réputation commerciale de sa manufacture, et il donna satisfaction aux préoccupations patriotiques de ses protecteurs en faisant constater par des expériences officielles, que les aciers provenant de certains fers du Berri, auxquels des soins tout particuliers avaient donné une grande pureté, égalaien en qualité les meilleurs aciers étrangers. Il s'excusa d'avoir employé jusque-là des fers de Suède, en représentant que les forges du royaume ne pouvaient actuellement fournir de bons fers à acier; qu'il suffisait d'avoir prouvé que les fers indigènes, fabriqués par des méthodes particulières, pouvaient être convertis en bon acier; que la fabrication d'Amboise, lorsqu'elle serait enfin constituée et pourvue de capitaux suffisants, pourrait elle-même préparer ses fers à acier dans des forges qu'elle exploiterait à cet effet.

Enfin, à la suite des rapports favorables présentés vers la fin de 1786, par Sage, Vandermonde, Monge, Berthollet et le baron de Dietrich, le gouvernement accorda les privilèges qui lui étaient demandés. La fabrique d'Amboise prit le nom de Manufacture royale d'acier fin et fondu; un patronage puissant, d'abondants capitaux, lui furent assurés; en moins d'un an, la manufacture, pourvue de douze grands fours de cémentation, de quarante martinets et de quatre-vingts forges à ouvrir l'acier, devint le plus grand établissement de l'Europe. Un document imprimé le 17 juillet 1787, au moment où la Compagnie achevait les constructions de la manufacture d'Amboise, signale l'importance de l'établissement et la direction qui fut dès lors imposée à l'habile praticien qui l'avait fondé. Voici quelques passages de ce document.

« L'administration, voulant encore s'assurer des procédés du sieur  
« Sanche, a nommé pour commissaire M. le baron Dietrich, membre de  
« l'Académie, qui s'est transporté à Amboise et a suivi la conversion  
« des fers en acier depuis son principe jusqu'à la fin. L'acier a été fondu  
« en sa présence; et l'emploi fait au Luxembourg par les artistes les plus  
« fameux et sous les yeux d'un public instruit, a prouvé que l'acier  
« d'Amboise égale en qualité celui des manufactures les plus renom-  
« mées de l'Europe.

« C'est d'après son rapport que le gouvernement a favorisé cette noble  
« entreprise.

« Des citoyens zélés se sont alors réunis pour former à Amboise un  
« établissement de fabrication d'acier qui, par son étendue et sa perfec-  
« tion, peut être regardé comme un établissement national. S. A. S.  
« monseigneur le duc de Penthièvre, seigneur propriétaire d'Amboise,  
« l'a honoré de sa protection. Mgr l'archevêque de Tours, M. l'intendant  
« et les chefs de la province s'intéressent à ses succès.

« On s'est occupé de l'établissement en grand; six fourneaux..... qui  
« contiennent chacun de 32 à 36 milliers à chaque cuite, ont été con-  
« struits avec tous les ateliers et magasins nécessaires; et six autres  
« fourneaux vont être achevés très-incessamment. Six cents ouvriers sont  
« déjà occupés à ces utiles travaux, le nombre s'en accroît tous les jours  
« en proportion des besoins.

« La Compagnie..... a reconnu que le premier avantage que la France  
« pourrait retirer de cet établissement serait d'y employer ses fers;  
« mais ceux qui se fabriquent actuellement n'ayant pas, pour la plupart,  
« les qualités requises, la Compagnie est au moment de prendre à ferme  
« des forges où elle éprouvera elle-même ses fers, au point où ils doivent  
« l'être, et leur donnera, par ses dépenses et ses découvertes, toutes les  
« perfections dont ils sont susceptibles.

« ..... La Compagnie désirant connaître la qualité des fers de France,  
« les plus propres à être convertis en acier, se propose de faire, au mois  
« de novembre prochain, une fournée de ceux qui lui seront envoyés:  
« elle invite, à cet effet, MM. les maîtres de forges qui désireraient faire

« connaître la qualité de leurs fers, d'en adresser à la manufacture, à Amboise, environ 100 livres de 18 lignes de large sur 6 à 7 lignes d'épaisseur. La Compagnie vient d'éprouver les fers du comté de Foix, provenant des forges de M. le président de Laage, qui ont été indiqués par M. le baron de Dietrich : il résulte de cette expérience que l'acier qui en est venu surpasse en qualité celui fait avec des fers étrangers. »

Engagée, dès sa création, dans la voie des essais et des expériences, lorsqu'il convenait surtout de s'attacher à exploiter les méthodes de travail dont l'efficacité était constatée, la manufacture d'Amboise dissipa inutilement le capital dont elle disposait, elle perdit la réputation qu'elle s'était acquise par les travaux de Sanche, au point que, pendant la période révolutionnaire, elle se trouva presque effacée par deux autres usines qui s'établirent sur la basse Loire, à Angers et à Nantes. Le sieur Ducluzel qui, au commencement de la révolution, avait succédé au sieur Sanche, et qui avait suivi la direction imposée par l'opinion à l'égard des fers indigènes, avait échoué comme lui contre l'impossibilité d'obtenir des fers de qualité convenable.

Découragé, à la suite de tant d'efforts infructueux, et demandant au gouvernement du Directoire quelques secours d'argent pour maintenir sa fabrique en activité, il ne voyait d'autre moyen de salut pour son industrie que dans une intervention directe du gouvernement, obligeant les maîtres de forges à fabriquer de meilleurs fers. Il écrivait le 14 ventôse an VIII :

« Lorsque je commençai à faire des aciers à Amboise, je vis avec douleur que les fers nationaux ne convenaient pas pour la cémentation, et qu'il fallait les faire venir de la Suède; je fis l'essai de presque tous les fers de France, et, persistant dans mes recherches, j'en fis épurer dans mes usines qui me donnèrent un meilleur résultat; alors je reconnus qu'il ne manquait que du soin et du travail dans les forges à fer des différents cantons de la République; j'en obtins provenant des mines du Berry, desquels je fis des aciers aussi bons que ceux des fers de Suède: il me paraît qu'il serait maintenant difficile de porter les maîtres de forges à épurer et martiner leurs fers comme il faudrait qu'ils le fussent pour faire de bon acier, et qu'il serait nécessaire que le gouvernement prit des mesures à ce sujet pour n'être pas tenu de recourir en Suède, pour pouvoir faire des aciers en France, bons à tous usages. »

3<sup>e</sup> période des aciéries de cémentation, 1793-1814. — La troisième période de nos aciéries commença en 1793; la guerre qui éclata à cette époque, la brusque interruption de toutes les relations commerciales, donnèrent lieu tout à coup à une pénurie d'acier jusqu'alors sans exemple. Sous l'empire de cette nécessité, l'idée de fabriquer l'acier avec des matériaux indigènes se produisit de toutes parts, et le gouvernement révolutionnaire l'appliqua sans délai avec l'énergie

qu'il apportait dans tous ses actes. Un volume ne suffirait pas pour rendre compte de ce que le gouvernement fit dans cette voie, et il est vraisemblable que jamais la France ne se retrouvera dans des conditions aussi favorables pour constater les ressources que le sol peut offrir à la fabrication de l'acier. A l'appui de ces assertions, il suffira de présenter ici un résumé très-succinct des faits principaux.

*Mesures révolutionnaires; création de nombreuses aciéries.* — La mission d'organiser la fabrication des aciers fins fut confiée à une administration spéciale appelée d'abord : *Agence des armes portatives*, et plus tard, *Commission des Armes, poudres et exploitation des mines*. Cette administration correspondait directement, d'une part avec le *Comité de salut public*, dans lequel étaient concentrés tous les pouvoirs de l'État, de l'autre avec les *agents nationaux* établis dans chaque district.

Le Comité de salut public fit rédiger immédiatement par les hommes les plus compétents une instruction qui rappelait tout ce que l'on connaissait alors de plus précis sur l'art de fabriquer l'acier naturel et l'acier de cémentation.

L'opinion exprimée par les auteurs concernant le choix des fers à acier n'était que le résumé des faits que l'on avait cru constater en 1786, à l'occasion des expériences officielles de la fabrique d'Amboise.

Le préambule de l'instruction et le paragraphe concernant le choix des fers à acier, indiquent très-bien les sentiments qui stimulaient l'industrie française et les conditions techniques que celle-ci allait prendre pour point de départ.

« Pendant que nos frères prodiguent leur sang contre les ennemis de la liberté, pendant que nous sommes en seconde ligne derrière eux, amis, il faut que notre énergie tire de notre sol toutes les ressources dont nous avons besoin, et que nous apprenions à l'Europe que la France trouve dans son sein tout ce qui est nécessaire à son courage. L'acier nous manque, l'acier qui doit servir à fabriquer les armes dont chaque citoyen doit se servir pour terminer enfin la lutte de la liberté contre l'esclavage.

« Jusqu'à présent des relations amicales avec nos voisins, et surtout les entraves qui faisaient languir notre industrie nous ont fait négliger la fabrication de l'acier.

« L'Angleterre et l'Allemagne en fournissaient à la plus grande partie de nos besoins; mais les despotes de l'Angleterre et de l'Allemagne ont rompu tout commerce avec nous. Eh bien! faisons notre acier.

« Nous allons vous présenter quelques notions qui doivent nous guider dans une entreprise générale pour ce moment, utile à notre industrie pour l'avenir.

« Nous répéterons que la bonne qualité du fer est une condition indispensable pour obtenir un bon acier: il importe de choisir celui de la meilleure espèce, et les Anglais, qui préparent presque exclusivement

« l'acier de cémentation, retiennent pour cet objet tout le fer de Roslagie, qui est le meilleur qui se fabrique en Suède, et ils le payent beaucoup plus cher.

« Il ne suffit pas que le fer ne contienne pas de principe nuisible, il faut encore qu'il soit forgé avec soin... Nous nous sommes convaincus nous-mêmes que des fers de France, de bonne qualité, tels que ceux du ci-dévant Berri, ne faisaient que de mauvais acier lorsqu'on les cémentait dans l'état où ils sortent ordinairement des forges; mais les mêmes fers, ayant été forgés et corroyés avec soin, ont formé de l'acier aussi bon que celui qui a été fait en même temps avec un excellent fer de Suède.

« Il résulte de là : 1° que le meilleur fer de Suède doit moins la propriété qu'il a de former de bon acier à une qualité particulière du minerai, qu'au soin avec lequel il est forgé et soumis à l'action des martinets; 2° que nous avons en France des fers qui peuvent nous procurer un bon acier pourvu qu'on veille à ce qu'ils soient bien forgés; mais la seule négligence dans cette opération peut faire échouer une entreprise d'ailleurs bien conduite. Ainsi, le premier soin que l'on doit prendre pour se procurer de bon acier, c'est de se procurer de bon fer.... »

Le 3 floréal an II, l'instruction fut adressée à tous les agents nationaux avec invitation d'agir vivement sur les municipalités et les sociétés populaires de chaque district. La France fut aussitôt couverte de circulaires appelant tous les citoyens à la fabrication de l'acier. Dès le même mois, plusieurs ateliers furent créés; l'agent national près le district de Toulouse, écrivait, par exemple, dès le 17 floréal, aux municipalités et sociétés populaires de l'arrondissement de Toulouse :

« Citoyens, frères et amis, l'administration générale des armes m'a adressé une lettre en date du 3 de ce mois relative aux fabriques d'aciéries, qu'elle se propose d'établir dans les différentes parties de la République, où les localités pourront comporter de pareils établissements.

« Elle invite les citoyens qui seraient dans le cas de les former comme propriétaires de fourneaux et de forges, ou qui en auraient le désir, à se montrer, et me prescrit de les lui faire connaître pour leur offrir aussitôt tous les secours en instructions ou en avances pécuniaires qui pourraient leur manquer....

« Pendant longtemps, la France est restée, pour la fabrication de l'acier, sous la dépendance des Anglais et des Allemands. Cette dépendance honteuse, digne fruit des intrigues et de la basse politique des cours, pouvait être supportée sous le règne de la tyrannie. Elle serait un crime, une tache d'infamie chez un peuple libre, et avec toutes les ressources en matières premières que nous offre notre territoire.

« Une instruction très-détaillée sur la fabrication de l'acier m'a été

« adressée par le Comité de salut public... Je suis chargé par le Comité  
« de la communiquer aux citoyens qui se présenteront.

« Déjà, à Toulouse, un atelier d'aciérie a été établi. Les premiers essais  
« des artistes qui le dirigent ont été des succès et méritent de rivaliser  
« avec l'acier le mieux perfectionné de nos voisins. Des échantillons ont  
« été envoyés à la Convention nationale.....

« Que l'œil perçant de votre surveillance force le talent modeste et  
« timide de se découvrir, en même temps que vous marquerez d'une  
« tache indélébile l'homme égoïste qui, par une insouciance coupable,  
« se refuserait de concourir avec nous pour augmenter nos ressources  
« et consolider l'édifice du bonheur public. »

Beaucoup de citoyens répondirent à cet appel : de volumineux dos-  
siers témoignèrent de l'activité et de la persévérance qu'apporta l'agence  
des armes à s'assurer des garanties qui lui étaient offertes par chacun et  
à favoriser les ateliers établis sous la protection spéciale, et même avec  
les capitaux de l'État. •

Les chefs d'aciéries qui ne pouvaient se procurer les ouvriers que la  
guerre enlevait à leurs travaux, obtenaient par *réquisition* ceux qu'ils  
désignaient eux-mêmes. Des réquisitions leur procuraient également des  
matières premières que le cours forcé des assignats et la loi du *maximum*  
ne permettaient pas d'obtenir par voie de libre échange. Plusieurs usines  
furent établies, sans mise de fonds première, sur l'emplacement des  
propriétés nationales.

*Essor et décadence rapide des aciéries révolutionnaires.* — Parmi les  
aciéries qui s'élevèrent alors de toutes parts, celles qui préoccupèrent le  
plus l'attention de l'agence des armes furent créées : à Paris, aux Feuillants  
et au faubourg Saint-Antoine; près de Thionville (Moselle); au Havre (Seine-Inférieure); à Caumont (Eure); près de Lorient (Morbihan);  
à Nantes (deux usines, Loire-Inférieure); à Angers (Maine-et-Loire), etc.

La plupart de ces usines furent établies spécialement pour élaborer  
les fers indigènes, et l'on retrouve souvent dans le choix qui fut fait des  
localités et des matières premières, la tradition des espérances officielles  
de la période précédente. C'est ainsi que l'aciérie de Thionville employait  
les fers de la forge de Longuiou, sur lesquels Grignon avait opéré en  
1779. Toutefois, quelques usines se servirent aussi concurremment des  
marques inférieures de Suède; les usines de Nantes et d'Angers furent de  
ce nombre, et il est digne de remarque que, malgré leur origine ré-  
cente, ces dernières contribuèrent beaucoup plus à l'approvisionnement  
des armées de l'Ouest et des arsenaux maritimes de la Bretagne que ne  
le fit l'aciérie d'Amboise, qui n'employait plus alors que des fers indi-  
gènes. L'aciérie de Toulon, créée sous la direction d'un habile officier  
d'artillerie, et sur laquelle il existe beaucoup de documents, employa  
d'abord des fers de Suède; mais, à la suite d'expériences comparatives  
dont il reste des procès-verbaux détaillés, on se décida à employer ex-  
clusivement les fers de Franche-Comté. Ici encore se reproduisit la con-

fusion qui avait toujours conduit à des résultats erronés. Les neuf sortes de fer suédois dont on fit usage, et qui sont clairement désignées par leurs marques dans les rapports officiels, n'étaient que des qualités ordinaires qui n'ont jamais été classées en Angleterre parmi les fers à aciers.

L'aciérie de Toulon, comme plusieurs autres construites à cette époque, rendit temporairement de réels services; c'est, par exemple, dans cet atelier, que furent construits les ressorts des voitures qui amenèrent à Paris les objets d'art conquis en Italie; mais aucun de ces établissements ne put surmonter les obstacles qui résultaient de l'imperfection des matières premières. Aux époques où toute l'Europe était coalisée contre la France, l'agence des armes dut confier à des agents commerciaux la mission d'aller acheter hors de la frontière les aciers fins dont les arsenaux étaient dépourvus. Lorsque plus tard le retour de la paix eut rétabli les relations commerciales, lorsque surtout les premières guerres de l'empire eurent mis à la disposition de la France les aciers naturels du Rhin, toutes les aciéries de cémentation, créées au prix de tant d'efforts et de sacrifices, mais qui ne tiraient pas du sol même leurs raisons d'existence, cessèrent immédiatement leurs travaux. Comme nous le dirons plus loin, la trace de cette industrie ne fut guère conservée dans l'empire qu'à l'occasion des essais relatifs à la fabrication de l'acier fondu.

4<sup>e</sup> période des aciéries de cémentation, 1814-1844. — La quatrième période de l'histoire de nos aciéries commence avec la Restauration : elle offre un contraste remarquable avec les trois périodes précédentes. Dès l'année 1817, des ateliers de cémentation, fondés essentiellement sur l'emploi des fers indigènes et particulièrement de ceux des Pyrénées, commencèrent à se développer, et n'ont cessé jusqu'à ce jour de croître régulièrement. Déjà en 1831, la France produisait 24,022 q. m. d'aciers cémentés bruts; en 1843, ce produit fut porté à 58,121 q. m. L'établissement régulier et le progrès continu des aciéries de cémentation sont donc des faits parfaitement avérés; mais on en conclurait à tort que notre sol offre à l'industrie des aciers, des ressources qui étaient ignorées aux périodes précédentes. Sur le fait essentiel, la qualité des fers à acier, les conditions techniques sont exactement les mêmes que celles qui existaient précédemment. La différence des résultats ne doit point être attribuée à une propriété qui se serait manifestée récemment dans les fers du royaume; elle est uniquement due à deux circonstances essentiellement indépendantes des ressources minérales du pays : quelques détails suffiront pour mettre cette vérité dans tout son jour.

*Modification fondamentale propre à cette période.* — Sous l'ancienne monarchie, sous la république et sous l'empire, le gouvernement s'est toujours préoccupé, en ce qui le concernait, de procurer à bas prix à l'agriculture et à l'industrie, les fers et les aciers bruts ainsi que les outils

fabriqués avec ces métaux. Les droits de douane, toujours très-modérés, se sont souvent réduits à une sorte de droit de balance. Ce système d'administration était poussé à ce point, que, pendant le siècle dernier, les droits imposés à l'exportation des fers bruts produits en France, ont été ordinairement plus élevés que ceux qui grevaient l'importation des fers étrangers. Si Réaumur, en 1722, n'eût pas égaré l'industrie nationale, celle-ci, pourvue des fers de Suède, se fût développée dans la même voie qu'en Angleterre; elle l'eût fait vraisemblablement avec succès, puisque, pendant toute la durée du dix-huitième siècle, l'Angleterre crut devoir frapper de droits assez élevés l'importation des fers étrangers. Par ce seul motif, les aciéries françaises, en portant aux marchés neutres les aciers fabriqués avec les fers suédois, y eussent trouvé, sur les usines anglaises, un avantage qui, dans les conditions actuelles, est, au contraire, acquis à ces dernières. Les anciens gouvernements n'ont jamais méconnu, néanmoins, les avantages que pouvait assurer au territoire l'industrie des fers et des aciers, et, en ce qui concerne les aciéries, par exemple, l'histoire dont on vient de reproduire un très-court résumé, témoigne assez de leur constante sollicitude : celle-ci se manifestait ordinairement par des encouragements accordés directement aux usines naissantes, et non par l'élévation artificielle du prix de vente sur le marché intérieur. Les frais qu'entraînait ce système de protection étaient généralement prélevés d'une manière directe sur le Trésor public, et non indirectement sur les contribuables consommateurs du produit.

La Restauration crut devoir adopter le système inverse, et, en ce qui concerne l'acier, des droits de douane fort élevés furent imposés à l'entrée des produits bruts et des outils. A une protection modérée, variable comme les volontés ministérielles et constamment inquiète du succès, fut substituée une protection considérable, garantie par la loi, peu gênante pour les protégés.

Dans aucun système, assurément, l'aciérie élaborant les fers français ne pourra se soustraire à l'inconvénient résultant de l'imperfection de la matière première; ses produits, par comparaison avec les produits étrangers similaires, seront toujours de qualité inférieure; elle pourra, néanmoins, prospérer et se développer constamment, si un tarif de douane invariable et suffisamment élevé rétablit l'équilibre en sa faveur. Pour une matière première aussi indispensable que l'acier, et qui, à la rigueur, peut se fabriquer en tout pays et avec tous les fers, un tel système économique fera prospérer des aciéries partout où on le désirera. L'on pourrait, par exemple, rendre chacune de nos provinces à peu près indépendante, sous ce rapport, de tout commerce extérieur; le succès dans cette voie n'aurait d'autres limites que celles qu'on voudrait apporter au tarif imposé à l'importation des aciers fabriqués au dehors.

On conçoit donc très-bien que, sous une telle influence, les aciéries élaborant les fers indigènes aient pu prendre un essor qui, jusqu'alors, leur avait été interdit; et, s'il est vrai que dans cette période, le tarif à

l'entrée des produits étrangers ait été beaucoup plus élevée que dans les périodes précédentes, il est clair qu'on ne peut tirer de cet essor aucun argument pour établir que des qualités nouvelles auraient été développées tout à coup dans les fers indigènes. Aucun fait ne donne même lieu de soupçonner que la propension aciéreuse de nos fers soit devenue plus prononcée qu'aux époques où Réaumur, Jars, Grignon, Sanche, etc., poursuivaient leurs expériences; sous ce rapport, les conditions techniques de la fabrication de l'acier sont aujourd'hui ce qu'elles étaient précédemment. Le fait essentiellement nouveau et propre à la quatrième période, est la modification profonde introduite par les lois de douane dans les conditions économiques et commerciales de la fabrication de l'acier.

La portée des mesures prises par la Restauration sera appréciée en consultant les principales modifications du tarif français depuis 1664.

**Droits par 100 kilog. d'acier importés.**

DATES des TITRES DE PERCEPTION.	ACIERS BRUTS.		OUTILS D'ACIER DIVERS.	
	NATURELS ou de cémentation étrés.	FONDUS étrés.	DROIT minimum.	DROIT maximum.
18 septembre 1664.....	fr. 2,30	»	fr. 4,14	4,14
25 novembre 1687.....	12,41	»	4,14	4,14
3 juillet 1692.....	10,41	»	6,21	6,21
2 avril 1701.....	6,21	»	6,21	6,21
15 janvier 1704.....	2,90	»	6,21	6,21
15 mars 1791.....	6,12	6,12	23,15	79,25
1 <sup>er</sup> août 1792.....	6,12	6,12	28,15	79,25
20 thermidor an III.....	0,61	0,61	4,08	76,50
3 frimaire an V.....	3,06	3,06	20,40	prohib.
24 nivôse an V.....	0,51	0,51	20,40	prohib.
6 prairial an VII.....	0,56	0,56	22,44	84,15
30 avril 1806.....	9,90	9,90	22,44	84,15
1814 à 1828. Tarif existant en 1846..	72,05	161,35	95,15	291,50

*Création d'aciéries élaborant les fers du Nord.* — Les premières aciéries créées à la faveur du nouveau tarif, eurent d'abord pour but d'élaborer les fers indigènes; mais, peu à peu, divers fabricants, éclairés enfin sur les véritables causes de la prospérité des aciéries anglaises, commencèrent à employer les fers suédois; c'est seulement à dater de cette époque que l'industrie de l'acier a été constituée en France sur de solides bases. Tant que le fer de Suède conservera la supériorité qui, depuis deux siècles, lui est acquise par comparaison avec les fers indigènes, les aciéries fondées sur l'emploi de ces derniers fers n'auront jamais qu'une existence artificielle.

En résumé, l'essor des aciéries françaises pendant la quatrième période, résulte de causes essentiellement étrangères à la propension aciéreuse des fers indigènes: il est dû, en premier lieu, aux tarifs élevés

établis par la Restauration; en second lieu, à l'emploi que l'on commence à faire des bonnes sortes de fers à acier du Nord; ce sont les aciers fabriqués d'après ce principe qui, seuls, peuvent prétendre à lutter un jour contre les aciers étrangers, dans les conditions d'une libre concurrence. Tant que l'infériorité actuelle des fers indigènes subsistera, on pourra sans doute, à l'aide des tarifs, augmenter à volonté la production des aciers entièrement indigènes; mais, quelle que soit l'habileté acquise par nos fabricants, l'édifice industriel ainsi créé n'aura jamais d'autre base que le tarif, et s'écroulera infailliblement dès que celui-ci sera supprimé ou notablement réduit. (M. LE PLAY, *Extr. des Annales des Mines.*)

#### CÉMENTATION.

La *cémentation* est une opération dans laquelle on acièrè le fer en le chauffant pendant longtemps au contact du charbon en poudre. Le fer se combine alors avec un centième environ de carbone, et se transforme en acier.

On se sert, pour la cémentation, de creusets ou de caisses de tôle ou de briques réfractaires, à parois aussi minces que possible. Les parois verticales, composées de deux couches de briques posées de champ, ont 0<sup>m</sup>,114 pour épaisseur totale. La paroi horizontale, formant le fond des caisses, est composée de trois couches de briques posées à plat. On donne à ces caisses de 2<sup>m</sup>,05 à 5 mètres de longueur sur 0<sup>m</sup>,68 à 0<sup>m</sup>,95 de largeur, et autant de hauteur. Elles sont fixes et liées au fourneau. Pour que la flamme les enveloppe de tous les côtés, on les place sur des supports en briques qui les isolent.

Les fourneaux se composent d'une aire rectangulaire enfermée entre quatre murs verticaux, terminés par une voûte très-surbaissée en arc de cloître. Chaque fourneau contient ordinairement deux caisses de cémentation, placées de part et d'autre de la grille qui occupe toute la longueur du fourneau.

Le fond des caisses est à peu près au niveau du sol de l'usine, de sorte que le fourneau est en partie enterré, et qu'on n'a pas besoin de lever beaucoup les barres pour les charger dans ce dernier.

Le fourneau a trois portes : deux, au-dessus des caisses, servent à entrer et sortir les barres, et une, au milieu, par laquelle un ouvrier entre dans le fourneau pour charger et décharger les caisses. Après le chargement, on ferme les ouvertures.

Les caisses sont remplies de couches alternatives d'une matière charbonneuse nommée *cément*, et de barres de fer d'environ 0<sup>m</sup>,01 d'épaisseur, qu'on dispose de manière qu'elles ne se touchent pas. On place dans les caisses des tiges de fer nommées *éprovettes*, que l'on retire de temps en temps, et dont on se sert pour apprécier le degré de la cémentation. La température qui convient le mieux pour la cémentation du fer paraît être le point de fusion du cuivre (800°); dans tous les cas, elle ne

doit pas être assez élevée pour faire entrer l'acier en fusion ; on obtiendrait alors, non pas de l'acier fondu, mais de la fonte grise. (M. KARSTEN.)

La figure 17 représente un fourneau de cémentation. Le combustible, qui est le plus souvent la houille grasse à longue flamme, est brûlé sur une grille G de même longueur que les caisses de briques réfractaires C, C ; la flamme entoure ces caisses de tous côtés en passant dans une série de carneaux *a, a, a...* ; les produits de la combustion se dégagent ensuite par l'ouverture M de la voûte surbaissée qui recouvre les caisses et par les deux cheminées latérales H, H. Un vaste cône de maçonnerie recouvre le fourneau et entraîne la fumée hors de l'usine.

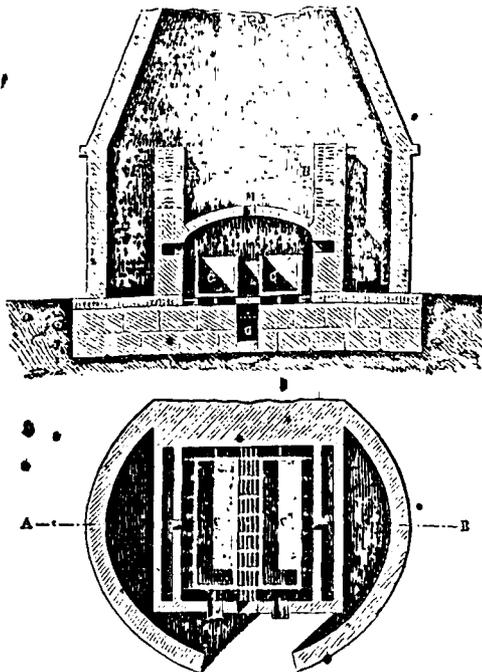


Fig. 17.

Les barres de fer atteignent au bout d'un jour de chauffage la température convenable pour la cémentation qui doit durer six jours. On laisse refroidir le fourneau pendant huit jours.

On a beaucoup varié d'opinions sur la composition des ciments qui conviennent le mieux pour la production de l'acier ; on se sert quelquefois de charbon en poudre mélangé d'une petite quantité de cendres et de sel marin, et plus souvent de charbon pur.

Le charbon de bois dur (le bouleau et le genièvre) est préféré au charbon de bois tendre. Il est pilé, et l'on en sépare, au moyen d'un tamis, le poussier regardé comme nuisible. Le charbon qui a déjà servi une fois ne peut plus être pris que par moitié ; après une deuxième cuite, il est impropre à la cémentation et on doit le renouveler en entier.

L'influence de la cendre n'a pas encore été expliquée d'une manière satisfaisante ; quant au sel marin, il paraît qu'au moyen de son chlore, il décape le fer et empêche le silicium des cendres de se combiner avec le fer.

Une trop grande quantité de sel marin rendrait l'acier plus dur et plus aigre.

(M. RINMAN.)

Le ciment employé à Couvin n'est que de la houille de Charleroi, pilée, sans aucune espèce de mélange, et en Yorkshire on emploie un charbon dans lequel le chène domine.

Le fer peut être cémenté dans un mélange formé de houille et de carbonate de baryte. Dans ce cas, l'hydrogène de la houille sert à expulser le soufre (1) uni au fer et à le porter sur le baryum.

(MM. MARGUERITTE ET SOURDEVAL.)

Lorsqu'on cimente le fer par les divers moyens connus, on obtient souvent du mauvais fer recouvert d'une couche d'acier. Ce défaut tient à ce que le métal reste trop longtemps exposé à une température rouge, qui le modifie et le transforme en fer cristallisé.

Il faut, pour éviter cet inconvénient, hâter la céméntation par la chaleur, et la faire ainsi durer le moins longtemps possible, afin de ne pas laisser au fer intérieur le temps de perdre ses précieuses qualités.

On y parvient d'une manière très-satisfaisante, en employant comme cément du charbon et du carbonate de baryte naturel pulvérisés et mélangés ensemble dans la proportion de 3 de charbon pour 1 de carbonate. Le carbonate de baryte et le charbon en présence de l'azote à une température élevée forment du cyanure de baryum qui se volatilise et vient cimenter le fer.

Le carbonate de baryte est infiniment préférable aux autres sels qui peuvent concourir à la céméntation, parce que ces derniers sont ou volatils par eux-mêmes, ou décomposables au rouge par le charbon qui les transforme en corps également volatils.

Le carbonate de baryte au contraire, en contact avec le charbon à la chaleur rouge, ne donne jamais que de la baryte, corps complètement fixe à cette température, ou bien, avec le concours de l'azote de l'air, il se transforme partiellement en cyanure de baryum qui est infiniment moins volatil que les cyanures de sodium et de potassium. Du reste, après avoir apporté le charbon au fer, la baryte peut être régénérée par l'oxyde de carbone qui existe toujours avec l'azote dans les caisses de céméntation. De sorte qu'en employant un mélange de charbon et de carbonate de baryte, on aurait un cément presque inusable et d'une action puissante à une température élevée. (M. CARON.)

On a proposé de cimenter le fer en plaçant, dans les fours de céméntation, les barres enjournées complètement du mélange ci-après indiqué :

Charbon de bois pulvérisé.....	33
Argile très-alumineuse .....	33
Carbonate de chaux ou cendres de bois.....	33
Carbonate de potasse ou de soude.....	1

Le fer cémenté de cette façon pourrait servir avec avantage à la fabrication de l'acier corroyé, et posséderait toutes les qualités du bon acier d'Allemagne. (M. l'abbé PAUVERT.)

On cimente quelquefois de petites pièces de fer par un procédé qui porte le nom de *trempe en paquets*, et qui consiste à chauffer dans des

(1) Peut-être le phosphore, l'arsenic ?

caisses de tôle, de fonte ou de terre, des objets de fer avec un ciment composé de charbon, de suie, de cendres et de sel marin.

Dans les manufactures d'armes, on cimente les garnitures de fusil au moyen de marmites en fonte que l'on chauffe dans un feu de coke allumé sur une aire surmontée d'une cheminée. Le ciment employé est de la suie recueillie dans les cheminées d'habitation où l'on brûle du bois. On l'humecte avec de l'urine et on la dispose par couchés avec les garnitures dans la marmite. Après avoir luté le couvercle avec de l'argile, on introduit la marmite dans le foyer, on l'y laisse pendant trois heures exposée à une température rouge, rose ou blanche, puis on la retire et on trempe les garnitures une à une dans l'eau froide.

Plusieurs corps, autres que le charbon, peuvent donner de la dureté au fer; il suffit, par exemple, de frotter une lame de fer chauffée au rouge, avec un cristal de cyanoferrure de potassium, pour lui donner à la surface la dureté de l'acier.

Si, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, et contenant un barreau de fer entouré de charbon concassé, l'on fait passer du gaz ammoniac sec, il se produit une cémentation rapide et belle. M. Caron attribue dans ce cas la cémentation à l'action de l'ammoniaque sur le charbon; ces deux corps, à cette température, forment du cyanhydrate d'ammoniaque gazeux, qui cède son charbon au fer, et donne ainsi naissance à l'acier.

D'après le même chimiste, le cyanhydrate d'ammoniaque ne posséderait pas seul la propriété de cémenter; les autres cyanures alcalins la possèdent également; la trempe au prussiate, si connue dans l'industrie, en est une preuve. En faisant passer de l'air sur l'appareil disposé comme précédemment, les charbons étant imbibés d'une dissolution peu concentrée de carbonate de potasse, il s'est dégagé du cyanure de potassium sensiblement volatil au rouge qui a parfaitement cimenté le fer.

La soude, la baryte et la strontiane cimentent à peu près de la même manière sous l'influence du courant d'air. Quant à la chaux, elle ne produit aucune cémentation, par cela même qu'elle ne peut former un cyanure sous l'influence de l'azote et du charbon.

On fait aussi usage d'une sorte de *cémentation inverse* (ce qui arrive lorsqu'on veut diminuer la dureté de la surface d'un acier, par exemple pour les planches d'acier destinées au travail du burin); on chauffe alors l'acier pendant cinq ou six heures, à une chaleur blanche, dans de la limaille de fer.

On cimente aussi le fer quand on le chauffe au rouge en présence du gaz d'éclairage; ce gaz est décomposé et le carbone qu'il contient se combine avec le fer.

L'action du gaz d'éclairage seul peut produire à volonté de l'acier ou de la fonte; ce n'est qu'une question de temps ou de température.

Un habile industriel de Glasgow, M. Macintosh, a fabriqué, il y a plus

de vingt-cinq ans, plusieurs tonnes d'acier cimenté, en soumettant du fer, chauffé au rouge sombre, à l'action de ce gaz. La cémentation durerait dix-huit à vingt heures; et lorsque l'opération était prolongée davantage, il y avait surcarburation.

L'égalité de l'aciération exige que l'épaisseur de toutes les barres soit la même, et surtout que cette dimension ne soit ni trop faible pour exposer le produit à fondre, ni trop forte pour déterminer de grandes différences dans le degré de la carburation. L'épaisseur des barres ne devrait jamais dépasser 0<sup>m</sup>,01. Leur largeur est indifférente. Quant à leur longueur, elle se règle d'après celle des caisses, en observant que l'acier s'allonge de 1/120 lorsqu'il passe de la température ordinaire de l'été à la chaleur du four de cémentation.

Les barres d'acier cimenté sont plus carburées à leur surface que dans l'intérieur; leur cassure doit être lamelleuse, blanche et mate: si elle est restée brillante dans les parties centrales, cela prouve que le fer ne s'est pas complètement carburé; si la cassure présente des grains excessivement fins et d'un gris noirâtre, l'aciération a été poussée trop loin et l'acier est devenu *sauvage*, c'est-à-dire très-dur et difficile à forger. L'acier de cémentation est aussi cassant que l'acier trempé; quand on le sort des caisses après un refroidissement de huit jours, sa surface est couverte de bulles ou ampoules, ce qui lui a fait donner, dans le commerce, le nom d'*acier poule*.

Ces boursoufflures sont généralement attribuées à des scories mêlées avec le fer; le carbone, qui les rencontre, décompose les oxydes dont elles sont formées et produit un dégagement de gaz oxyde de carbone. Les cendres, les pailles, les moines et d'autres solutions de continuité ne sont dus qu'à ces scories qui, renfermées dans la loupe, n'ont pu en être exprimées par l'action du marteau.

Il n'y a aucun inconvénient à ce que ces ampoules soient nombreuses à la surface des barres; mais il est nécessaire qu'elles aient de petites dimensions (moins de 0<sup>m</sup>,01), et soient distribuées à peu près uniformément.

L'acier de cémentation brut, de même que l'acier naturel à l'état brut, ne peut être considéré comme article de commerce, qu'après avoir passé aux raffineries. Le changement surprenant qu'un simple étirage opère dans toutes les propriétés de l'acier de cémentation, prouve que l'acier doit une grande partie de ses qualités à l'action mécanique à laquelle il a été soumis, et c'est avec juste raison que les ouvriers disent: « Le marteau fait l'acier. »

Les appareils employés pour le raffinage sont des forges maréchales voûtées et des martinets très-légers, qui peuvent fournir plus de trois cents coups par minute.

Les corroyages se font en chauffant un des paquets composés de plusieurs fragments de barres d'acier, jusqu'à ce qu'ils aient atteint la température du blanc soudant; on les soumet alors avec précaution à

l'action du martinet, de manière à souder ensemble tous les fragments, et le massiau reporté au feu est ensuite étiré aux dimensions voulues.

(M. DE CLERMONT.)

*Propriétés et emploi de l'acier brut de cémentation.* — Les propriétés physiques du fer sont complètement modifiées par la cémentation. La malléabilité, qui est développée au plus haut degré dans les bonnes marques de fer à acier, est détruite dans l'acier brut; au point que les barres se brisent quand on les jette d'une faible hauteur sur l'arête d'une enclume : on peut les réduire en très-petits fragments par le simple choc d'un marteau à main.

La surface des barres les mieux forgées devient très-inégale : elle est, comme nous l'avons dit, couverte d'ampoules, et l'on y voit, en outre, distinctement l'empreinte des fragments de charbon avec lesquels cette surface était en contact.

On remarque dans la cassure transversale des meilleures sortes d'acier brut de cémentation de nombreuses fissures, ordinairement parallèles aux grandes faces de la barre. Dans les aciers communs, ces fissures atteignent des dimensions assez considérables, et se prolongent jusqu'à la surface de la barre. La structure est toujours lamellaire; les lamelles sont incomparablement plus grandes que celles qu'on remarque dans certains fers; leur plus grande dimension dépasse souvent un centimètre. Leur surface, au lieu d'être plane et brillante, est grenue ou écaillée, et réfléchit mal la lumière; aussi la cassure est-elle moins éclatante que celle des fers lamellaires.

Enfin, la couleur est elle-même profondément modifiée : la nuance bleuâtre a disparu et est remplacée par un blanc grisâtre.

Les fers cimentés sont divisés suivant leurs différents degrés de cémentation; on en fait généralement cinq lots. Le fer le plus cimenté est désigné sous le n° 1, celui de la cémentation la plus faible sous le n° 5.

Étiré et laminé, le fer cimenté n° 2 convient pour la fabrication des limes ordinaires, dites d'Allemagne; il est employé par les fabricants anglais, après le corroyage, pour la coutellerie et les articles de taillanderie. En France, il est regardé, en général, comme trop vil.

Le n° 3 est le degré le plus convenable et le plus généralement adopté pour l'acier corroyé. Ainsi fabriqué, il se forge et se soude facilement, et prend, à la trempe, une dureté suffisante. On l'emploie pour ressorts de voitures.

Les n° 4 et 5 sont les degrés convenables pour l'acier corroyé destiné à l'éperonnerie.

#### ÉTAT DU CHARBON DANS LES ACIERS CÉMENTÉS.

L'acier sur lequel on expérimenta fut pris à trois états différents : 1° tel qu'il sort des caisses de cémentation; 2° tel qu'il est après un martelage prolongé; 3° après avoir été trempé.

On met 500 grammes de chacune de ces matières dans trois ballons, avec les mêmes quantités d'acide chlorhydrique concentré, puis on chauffe le tout dans une étuve. On s'aperçoit bientôt que la matière graphiteuse n'est pas en égale quantité dans les trois ballons, et même qu'elle est sensiblement nulle dans celui qui contient l'acier trempé. Le liquide des ballons est décanté et on lave bien le métal restant, de manière à laisser à l'état de pureté la matière première non dissoute, et à permettre d'en prendre le poids après dessiccation dans l'hydrogène; la matière graphiteuse enlevée en même temps que l'acide est lavée, séchée à l'étuve et pesée; on la calcine à l'air, on pèse de nouveau. Le résidu, introduit dans une nacelle de platine, est chauffé dans l'hydrogène et encore pesé, puis enfin traité par un mélange d'acide chlorhydrique gazeux et d'air qui ne laisse dans la nacelle que la silice dont on prend le poids. Ces données permettent de déterminer aisément la composition de la matière graphiteuse et sa proportion dans l'acier.

On a trouvé les résultats suivants :

		grammes.
Résidu pour 100 grammes de métal dissous.....	{	A. Acier de cémentation..... 1,624
		B. Acier de cémentation, martelé. 1,243
		C. Acier de cémentation, trempé.. 0,240

Ces résidus analysés contiennent :

	A. grammes.	B. grammes.	C. grammes.
Charbon.....	0,825	0,560	traces.
Fer.....	0,557	0,445	traces.
Silice.....	0,242	0,238	0,240
	<hr/> 1,624	<hr/> 1,243	<hr/> 0,240

Ainsi, l'effet produit d'une manière complète par la trempe se trouve réalisé partiellement par le martelage, et les qualités qui constituent l'acier semblent croître en même temps qu'augmente la proportion de charbon combiné plus intimement avec le fer.

Il résulte d'une longue série d'analyses exécutées d'après cette méthode qu'en même temps que le corroyage bonifie l'acier, en même temps il diminue la proportion de charbon que les acides en séparent.

Les effets de la chaleur sont sensiblement inverses de ceux que produisent le martelage et la trempe. Ainsi, de l'acier trempé ayant été recuit pendant un temps variant entre quelques heures et plusieurs jours, a donné, après dissolution, des quantités de charbon libre qui ont augmenté en même temps que la durée et l'intensité des chauffes.

L'affinité du charbon et du fer est donc assez faible, puisque la chaleur seule (lorsqu'elle n'est pas portée jusqu'au point de fusion du métal) suffit pour les désunir plus ou moins complètement et altérer les qualités de l'acier; mais cette affinité peut être puissamment modifiée en introduisant dans l'acier une matière étrangère ou qui paraît étrangère à sa constitution.

(M. CARON.)

## ACIER CORROYÉ.

Les méthodes de fabrication de l'acier de cémentation et surtout de l'acier naturel donnent rarement un acier homogène, tenace et élastique. Lorsqu'on ne veut pas, ou qu'on ne peut pas le ramener par la fusion à une homogénéité parfaite, il est nécessaire, avant de le livrer au commerce, de le corroyer d'une manière analogue à celle qui est employée pour le fer, et de rendre à son tissu une contexture plus régulière et une composition plus uniforme.

Le nombre de chaudes qu'on donne à l'acier dans le corroyage, dépend de la qualité de l'acier brut : plus celui-ci est homogène, moins il doit être corroyé. En l'exposant trop souvent au feu, on brûle le carbone, et on court risque de changer complètement la nature du métal.

L'acier est livré aux corroyeurs ou *raffineurs* sous la forme de barres carrées de 0<sup>m</sup>,04 de côté. L'ouvrier étire ces barres en lames minces, ou *lanquettes*, au moyen d'un martinet très-léger, mais animé d'une grande vitesse; puis il les trempe et les casse pour en examiner la qualité dans la cassure.

Les fragments de barres d'acier, choisis suivant le degré de dureté que doit avoir l'acier corroyé, sont réunis en paquets ou *trousses*. Ces paquets sont soumis à une chaude soudante, et placés ensuite sous un gros martinet ou un fort marteau pilon, et battus jusqu'à ce que le lopin soit soudé complètement. Ces lopins, étirés en barres, sont alors livrés au commerce, si l'acier ne doit subir qu'un corroyage.

Pour un second raffinage, on replie la barre obtenue, qui est forgée de nouveau. En répétant cette opération plusieurs fois, on obtient de l'acier de plus en plus homogène. Le marteau foule l'acier en l'allongeant; le tissu fibreux et lamelleux s'affine et se trouve réduit dans ses proportions.

Les foyers de raffinerie sont semblables aux *reheating furnaces* de l'affinage anglais du fer puddlé. Quelquefois aussi ce sont des feux de forge recouverts d'une voûte surbaissée. Dans les premiers, on brûle de la houille; dans les seconds, du charbon de bois.

Pour éviter, autant que possible, la décarburation de l'acier durant le corroyage, on saupoudre les trousses avec de l'argile pulvérisée.

Le raffinage de l'acier est beaucoup amélioré par la grande expérience de l'ouvrier qui forme les trousses; s'il est adroit, il peut remédier souvent à la mauvaise qualité de l'acier par l'assortiment bien entendu des lames, chaque fois, cependant, que cette défec-tuosité ne vient pas de la nature même de la fonte qui l'a produit. (M. LANDRIN.)

*Propriétés et usages de l'acier corroyé.* — La qualité dominante des aciers corroyés, c'est la ténacité. Aussi les emploie-t-on à tous les usages qui exigent un fer très-fort, susceptible de recevoir la trempe.

Plus l'acier est corroyé, plus il est tenace, mais aussi moins il est dur.

Il faut même que l'acier soit de qualité supérieure pour qu'il ne perde pas tout son carbone par deux corroyages successifs.

L'acier corroyé qui est livré au commerce n'a pas, en général, de marques faisant connaître son degré de dureté. Cependant, un nombre déterminé de coups de tranche à l'angle des barres et à l'extrémité indique, pour quelques-uns de ces produits, le degré de cémentation des fers employés à leur fabrication. Le double marteau était usité autrefois pour marquer ces aciers : un ou plusieurs de ces signes correspondaient au nombre de corroyages qu'ils avaient subis.

Les aciers corroyés de Styrie, appelés aussi *aciers d'Innerberg*, se distinguent par des numéros; les plus généralement employés sont les n<sup>os</sup> 2, 10 et 17.

Le n<sup>o</sup> 2 convient pour la pierre dure et la taillanderie commune; le n<sup>o</sup> 10, pour la coutellerie et la taillanderie fine : planes, cognées, bisai-gués, doloires, paroïrs, etc.; le n<sup>o</sup> 17 sert aux mêmes emplois, mais fournit des tranchants supérieurs.

L'acier de Styrie se forge facilement, ne craint pas le feu et devient très-dur après la trempe.

#### FERS A ACIER (1).

Les pays qui disposent des *minerais d'acier* s'en réservent ordinairement l'élaboration; il serait d'ailleurs peu rationnel que les nations commerçantes recherchassent une matière première qui ne rend guère que 40 pour 100 de produit utile. Les *fontes à acier*, qui ne donnent que 75 pour 100 d'acier brut, doivent également, dans une bonne distribution de travail, être affinées sur place. Il en est tout autrement des *fers à acier*, puisque ceux-ci rendent poids pour poids d'acier cémenté : la propriété acieuse y étant concentrée dans le moindre poids de matière, le transport de celle-ci, depuis le lieu de production jusqu'à l'aciérie, n'entraîne aucun travail improductif. Le fer à acier est donc la matière première par excellence de toutes les contrées industrielles qui ne trouvent point le minerai d'acier dans leur propre sol. Cette idée simple et féconde, appliquée depuis deux siècles avec une admirable persévérance, a porté au premier rang les aciéries du Yorkshire; elle a, en outre, puissamment contribué à fonder, durant cet intervalle, la suprématie industrielle et commerciale de la Grande-Bretagne.

Tout fer forgé, élaboré d'une manière convenable, peut être converti en acier, c'est-à-dire en un produit qui, chauffé au rouge, puis refroidi brusquement, devient notablement plus dur que si on l'eût laissé lentement refroidir. En ce sens, on peut dire qu'il n'y a pas de contrées qui, privées des ressources que fournit le commerce étranger et soumises à des nécessités exceptionnelles, ne pussent convertir tous leurs fers en

(1) Nous empruntons encore textuellement à M. Le Play les considérations suivantes sur les *fers à aciers*.

acier. Mais aujourd'hui, en Europe, dans les conditions d'une libre concurrence avec les pays étrangers, il n'y a qu'un nombre assez limité de forges dont les produits puissent être utilement soumis à cette élaboration.

Ces fers doués de qualités toutes spéciales, paraissent devoir être distingués de tous les autres, et c'est pour les désigner qu'on a proposé d'introduire en métallurgie la dénomination de *fers à acier*.

Nous définirons les propriétés caractéristiques des fers à acier, en laissant de côté toute considération théorique.

*Corps ou propension aciéreuse.* — La propriété essentielle des fers à acier est celle que les artistes du Yorkshire désignent substantivement par le mot *body*, et qu'à un point de vue général, on peut nommer *propension aciéreuse*. Au point de vue spécial de la fabrication de l'acier, on conservera l'expression anglaise, et l'on dira que le fer qui a le plus de *corps* est celui qui possède le mieux la qualité qu'il s'agit ici de qualifier. Celle-ci est développée au plus haut degré dans le fer, lorsque les produits fabriqués avec ce métal possèdent eux-mêmes, au degré le plus éminent, les propriétés utiles de l'acier. En d'autres termes, le fer qui, sous ce rapport, doit être classé au premier rang, est celui qui, converti en acier brut de cémentation, retient le mieux la qualité aciéreuse dans les chaudes successives qu'on lui fait subir pour l'affiner et le façonner; qui, ouvré sous forme d'outils ou d'objets polis, l'emporte sur tous les autres par sa dureté, son éclat, la vivacité de son tranchant, etc. La propension aciéreuse est essentiellement distincte des qualités qui caractérisent usuellement les meilleurs fers, notamment de celles qui, désignées sous les noms de ténacité, de malléabilité, de ductilité, de douceur, etc., sont particulièrement recherchées dans la fabrication des fils de fer, des tôles fines, des chaînes pour les vaisseaux, des canons de fusil, des fers et clous servant au ferrage des animaux de bât et de trait, des harpons servant à la pêche de la baleine, et de nombreuses pièces faisant partie du matériel des arsenaux militaires et des fabriques de machines. Les qualités qui conviennent pour ces emplois sont rarement développées dans les fers au degré le plus éminent : on a cependant observé de tels fers dans un certain nombre de forges de Biscaye, du Berri, du Nivernais, de Bourgogne, de Franche-Comté, des Vosges, du Luxembourg et du Hainaut (Belgique), des provinces rhénanes, du Lancashire, du Yorkshire et du Staffordshire (Angleterre), de la province d'Orebro (Suède), de la province de Perm (Russie); il paraît donc vrai de dire que les hautes qualités qui se rattachent à l'emploi immédiat du fer sont moins rares que celles qui se développent lors de sa conversion en acier. Mais le fait essentiel est que ce premier groupe de qualités n'entraîne nullement, comme conséquence, la propriété aciéreuse. Les innombrables expériences faites depuis deux siècles en Angleterre, en France, en Allemagne et en Suède, ont constamment démontré qu'en sou-

mettant à la cémentation les fers qu'on vient d'énumérer, on obtient des produits essentiellement inférieurs à ceux que donnent les fers à acier proprement dits. Si, par exemple, on opère simultanément, avec les mêmes ouvriers et les mêmes combustibles, sur les fers d'Europe les plus célèbres par leur ténacité, et sur les fers à acier de Danemora (Suède), de manière à les convertir successivement en aciers cimentés, fondus, ressués, étirés en verges fines, puis enfin en outils délicats, tels que limes d'horloger, burin, etc.; on trouvera que l'outil provenant du fer suédois entamera tous les autres avec une extrême facilité. Cet exemple ne signale pas, tant s'en faut, tous les genres de supériorité qui dépendent de la propension aciéreuse; mais il suffit pour caractériser nettement cette propriété. Les premières marques de fer à acier sont tellement recherchées pour la cémentation, qu'elles n'ont jamais été employées en grand pour aucun usage immédiat; on ignore donc la valeur relative qui, pour chaque destination leur serait attribuée dans un classement général des fers. Beaucoup de faits, dans le détail desquels il serait superflu d'entrer ici, donnent lieu de penser que leur supériorité ne se soutiendrait pas au même degré pour tous les usages; il y a lieu de croire, par exemple, que les meilleurs fers à acier ne se prêtent pas au travail de la tréfilerie aussi bien que certains fers des provinces rhénanes et de la Franche-Comté. Il n'est pas douteux toutefois que les fers à acier, convenablement préparés, ne possèdent aussi à un degré très-éminent toutes les qualités qui dépendent de la ténacité et de la malléabilité. Toute compensation faite, c'est dans les meilleurs fers à acier de Suède qu'il faut chercher, selon toute vraisemblance, le type le plus parfait du fer forgé.

*Pureté aciéreuse.* — La deuxième propriété essentielle est celle que désignent les fabricants du Yorkshire, en disant que le fer est *sound*. Cette expression rend parfaitement la pensée des ouvriers voués à ce genre de travail, et on peut très-bien, suivant les cas, lui donner pour équivalents les expressions de *pureté* ou de *pureté aciéreuse*. Les fers qui, sous ce rapport, se classent au premier rang, sont ceux qui offrent les caractères suivants : au sortir des caisses de cémentation, les barres conservent à peu près la forme du fer forgé; elles offrent ordinairement une surface assez égale; tout au plus sont-elles couvertes de petites ampoules disséminées à peu près uniformément. Les mêmes barres, soumises à l'étirage, puis trempées à chaud, ne laissent voir, sur leur nouvelle surface, ni fissure, ni défaut de continuité; cassées enfin transversalement, elles offrent une couleur claire, et surtout une texture uniforme, exempte de ces taches et de ces fissures que les ouvriers en acier désignent généralement sous les noms de *criques*, de *pailles*, de *cendruves*, etc. Les fers les plus dénués de pureté aciéreuse offrent, dans les mêmes conditions, des caractères opposés : les barres d'acier brut ont perdu leur forme primitive; elles sont pénétrées de fissures qui se prolongent souvent dans toute leur épais-

seur; il s'y produit çà et là des ampoules de dimensions inégales et parfois très-considérables. Les mêmes barres étirées et trempées offrent à leur surface une multitude de fissures; enfin, dans toutes les cassures transversales, elles se montrent littéralement criblées de pailles, de cendres et de criques; ces défauts sont parfois poussés au point que, pendant l'étirage, certaines parties de la barre se divisent comme le feraient les éléments mal réunis d'une corde. Ces imperfections, lorsqu'elles ne sont pas trop prononcées, sont compatibles avec la production des objets communs, mais elles rendent l'acier absolument impropre à la fabrication de la plupart des objets de coutellerie, des outils fins, etc.

*Causes de la supériorité des fers suédois.* — Le corps ou la propension aciéreuse des fers à acier est essentiellement le résultat d'une propriété naturelle des minerais employés. Une élaboration vicieuse détruit plus ou moins cette qualité; plusieurs méthodes de travail paraissent pouvoir la développer également; aucune méthode connue jusqu'à ce jour n'a pu la porter, dans aucun fer, au-dessus de certaines limites tracées par la nature même des minerais.

C'est surtout dans la conversion de la fonte en fer forgé que le traitement métallurgique influe sur la qualité du produit. Les méthodes employées en Suède se distinguent de celles que l'on suit en France par une très-forte consommation de combustible végétal. La fabrication des fers de premier choix destinés à l'exportation, exige quelquefois, toute correction faite à raison des fers rebutés, quatre parties de charbon pour une partie de fer obtenu : rarement cette consommation tombe au-dessous de trois parties.

La pureté du fer dépend en grande partie de la nature du minerai élaboré; on chercherait vainement à la développer au degré convenable pour les aciéries, dans nombre de fers provenant de minerais communs; mais elle dépend aussi essentiellement de la méthode de travail. La grande difficulté que paraît offrir le traitement métallurgique des minerais de troisième, de quatrième et de cinquième rang, consiste à obtenir un grand degré de pureté sans détruire en tout ou en partie la propriété aciéreuse. C'est surtout pour arriver à ce but qu'il ne faut épargner ni la main-d'œuvre, ni le combustible.

En résumé, l'expérience acquise en Suède et en Grande-Bretagne ne donne nullement lieu d'espérer que l'art puisse développer dans le fer la propension aciéreuse, et qu'à cet égard on puisse suppléer à l'insuffisance des minerais par le progrès de la métallurgie. Les forges de Danemora qui produisent des fers à acier classés hors ligne parmi tous les fers connus, sont précisément celles qui ont conservé les plus anciennes méthodes de travail; tous les fabricants de ce district sont convaincus qu'ils n'ont rien à gagner à modifier les procédés qui y sont établis depuis 1643. Si, malgré cet état stationnaire, les forges de Danemora ont vu croître constamment depuis deux siècles la réputation de leurs pro-

duits, c'est qu'en cette matière, comme en beaucoup d'autres, la nature est plus puissante que l'art.

*Conclusions sur la production et le commerce des fers à acier du Nord.* — Le district de Danemora, en Suède, est le seul lieu du monde où l'on ait produit jusqu'à ce jour des fers à acier de qualité tout à fait supérieure; les fers obtenus dans les diverses forges de Danemora présentent encore toutefois des nuances bien tranchées, et peuvent, sous ce rapport, se distinguer en deux catégories; mais ceux de ces fers qui sont classés au deuxième rang restent encore sans rivaux.

Cinq autres gîtes de minerais situés en Suède et en Norvège, et un seul gîte situé dans le nord des monts Ourals, produisent des fers qui, suivant l'ordre des qualités, viennent après les dernières marques de Danemora, et ne peuvent être classés qu'au troisième rang. Certains fers, produits dans les provinces de Wermland et d'Elfsborg avec les minerais de Persberg, se distinguent parmi ces derniers par leur extrême pureté et l'emportent encore de beaucoup sur les meilleurs fers des autres groupes métallurgiques de l'Europe et de l'Amérique. Cinq gîtes en Suède, un gîte dans le sud des monts Ourals, deux dans le Lancashire et le Yorkshire, produisent des fers à acier de quatrième rang. En Suède, il en existe encore plusieurs autres dont les fers à acier sont de cinquième rang, et présentent cependant des qualités utiles dans une fabrication étendue et variée; c'est à cette catégorie que paraissent appartenir un gîte dans les Pyrénées françaises et deux ou trois gîtes dans l'Amérique du Nord.

Les forges suédoises qui nous donnent les fers à acier n'ont cessé de se développer depuis le commencement de ce siècle. Elles sont en mesure de tenir pendant longtemps la production des fers de tout rang au niveau des besoins des aciéries de cémentation. Pour cette spécialité, comme pour toutes les autres sortes de fer, elles ont réussi presque complètement à substituer dans les pays étrangers leurs propres fers aux fers russes; ceux-ci, qui dominaient sur tous les marchés à la fin du siècle dernier, trouvent maintenant leur débouché en Russie. Il paraît même que, depuis l'année 1843, les importations de fer en Russie ont notablement excédé les exportations.

La Suède ne reçoit point d'acier des pays étrangers.

(M. LE PLAY.)

Les bons fers à acier doivent être exempts de matières étrangères, telles que le phosphore, le soufre, le cuivre. De petites quantités de manganèse sont avantageuses, et quelques traces d'arsenic ne paraissent pas nuisibles. Il en a été trouvé des quantités notables dans les meilleurs fers à acier de la Suède.

(M. SCHAFFHÜTL.)

*Propriétés physiques des fers à acier.* — Tous les fers du Nord, que recherchent les fabricants d'acier de cémentation, se distinguent par une structure grenue, compacte, et par une couleur gris-bleuâtre éclatante, qui rappelle un peu celle du zinc. On observe assez souvent, dans la sec-

tion transversale d'une barre, tous les passages de ce type dominant à une structure lamellaire très-prononcée, et plus rarement à la structure fibreuse. Dans ce dernier cas, les barres entaillées à froid, au lieu de se rompre suivant une fracture à peu près plane, s'arrachent en fibres qui semblent être composées d'une multitude de lames juxtaposées. La surface de ces lames est d'un blanc mat un peu argentin ; leur tranche, lorsqu'elle a été contournée par suite de la rupture opérée à froid, présente un reflet soyeux, semblable à celui qu'offre, dans la même circonstance, la cassure du cuivre affiné. Il est extrêmement difficile de rompre les barres à froid, alors même qu'on les a fortement entaillées avec un ciseau d'acier.

Parmi les propriétés que les fabricants recherchent dans les fers à acier, on peut signaler encore l'uniformité de la texture. Sont également bonnes pour la fabrication de l'acier, les barres présentant une structure soit sublamellaire, soit grenue, soit enfin grenue compacte avec quelques passages à la structure fibreuse ; mais il est utile que chacune de ces textures persiste dans toute l'étendue d'une même barre. L'expérience prouve que, dans le cas contraire, les diverses parties de la barre prennent pendant la cémentation un degré différent d'aciération, d'où il résulte que pour amener ensuite l'acier à une certaine homogénéité, il faut un corroyage plus prolongé, et, par suite, des frais plus considérables.

## ACIER FONDU.

HISTORIQUE. — Benjamin Huntsman, né en Yorkshire en 1704, s'adonna d'abord à l'horlogerie dans la petite ville de Doncaster : il y fit quelques essais pour fabriquer avec l'acier de cémentation des outils nécessaires à son art et divers objets qu'on tirait alors, pour la plus grande partie, des fabriques allemandes. En 1740, à la suite des succès qu'il obtint dans ses tentatives, il vint s'établir à Handsworth, village situé près de Sheffield, au milieu de riches exploitations de houille. Il y établit le premier atelier où l'acier fondu ait été fabriqué d'une manière régulière ; puis, pour se rapprocher de Sheffield qui était déjà le centre de l'industrie de l'acier, il transporta son établissement à Attercliffe où ses descendants directs exploitent encore la même industrie. Il y mourut en 1776.

D'autres fabricants, parmi lesquels se distinguèrent surtout Walker et John Marshall, s'adonnèrent bientôt à la même fabrication et créèrent des fonderies à Sheffield et à Grenoside.

Néanmoins la nouvelle industrie, faute de débouchés, ne se développa d'abord que lentement. Pendant toute la durée du siècle dernier elle eut à lutter, d'une part, contre les difficultés que présente la production de la plus haute température dont on fasse usage dans la métallurgie ; de l'autre, contre les préjugés des consommateurs habitués à demander à l'Allemagne les sortes supérieures d'acier que la nouvelle industrie s'ef-

forçait de produire. Mais peu à peu les difficultés techniques de la fabrication furent surmontées, on apprit à connaître et à préparer les matériaux réfractaires les plus convenables; les frais d'élaboration, d'abord excessifs, diminuèrent chaque année; stimulés par le bon marché de l'acier fondu, les fabricants d'objets d'acier s'appliquèrent avec succès à l'employer pour tous les usages jusque-là réservés à l'acier allemand; bientôt même ils découvrirent que plusieurs qualités utiles y étaient développées à un degré plus élevé que dans ce dernier.

*Aperçu historique sur la fabrication de l'acier fondu en France.* — Vers le milieu du dernier siècle, lorsque la fabrication de l'acier fondu commença à se développer en Angleterre, la France n'avait pas encore réussi à fabriquer l'acier de cémentation; elle ne put donc suivre l'Angleterre dans la voie qui lui assurait désormais la supériorité sur tous les marchés, pour les aciers bruts et ouvrés de qualité supérieure. Dans l'opinion que Réaumur avait fixée en France, les mécomptes éprouvés jusque-là par les aciéries françaises, avaient été attribués à ce que celles-ci n'avaient pu encore s'approprier le véritable secret du *cément* d'Angleterre: dans le même ordre d'idées, on persista à méconnaître la cause qui faisait obstacle à la production de l'acier fondu, et l'on crut généralement la trouver dans l'ignorance du *flux* mystérieux employé par les Anglais.

Les tentatives ayant rapport à la fabrication de l'acier fondu furent peu nombreuses et peu suivies sous le gouvernement de la République, mais elles furent reprises avec une grande activité, vers les dernières années de l'Empire. Les résultats les plus remarquables furent obtenus à Liège par les frères Poncelet; toutefois ces habiles fabricants ne purent rien fonder de durable, par la même cause qui avait fait échouer Sanche à Amboise. Ici encore le préjugé, prévalant sur l'expérience, rendit stériles les plus louables efforts. Les frères Poncelet avaient fait leurs premiers aciers fondus avec les fers suédois de Danemora. Ces aciers furent trouvés de qualité supérieure, mais on fit comprendre à ces fabricants, que pour prétendre au grand prix de 4,000 francs, institué pour la production de l'acier fondu, ils devaient s'appliquer à élaborer des fers indigènes. Les frères Poncelet recommencèrent donc leurs essais sur des fers provenant en partie des Pyrénées, et en parti du département de la Roër: il en résulta des aciers évidemment inférieurs aux premiers produits. Un rapport officiel rédigé en 1809 fit un grand éloge des nouveaux aciers fondus des frères Poncelet, les encouragea à persévérer dans cette voie, mais conclut toutefois en proposant de reculer de deux années le terme fixé pour l'octroi du prix de 4,000 francs. Voici quelques passages de ce rapport qui caractérisent parfaitement la persistance avec laquelle l'opinion continuait à repousser les indications de l'expérience: les contradictions qu'on y remarque signalent très-bien l'embarras que donnait aux rapporteurs le désaccord flagrant qui existait entre l'idée fixe et le fait observé.

« D'après ces divers essais, il est constant que les aciers fondus fabriqués en grand par MM. Poncelet, sont, à peu de chose près, égaux en qualité aux plus parfaits des fabriques étrangères, et qu'avec quelques perfectionnements que le dernier envoi paraît déjà présenter, ces artistes parviendront bientôt à remporter cette conquête sur les fabriques les plus renommées.... Il est constant que, si MM. Poncelet avaient fabriqué leurs aciers avec des fontes ou avec de bons fers durs de Suède, tels que ceux de Roslagie que les Anglais emploient, ils en auraient aujourd'hui obtenu de comparables aux meilleurs aciers venant d'Angleterre.

« Il eût été sans doute possible à MM. Poncelet de trouver des fers français analogues à ceux de Suède, parmi ceux proclamés dans le rapport du jury national sur les produits de l'industrie française, présentés à l'exposition de 1806. Mais ces artistes, empressés de répondre à la demande du ministre, et de prouver que la France pouvait se passer de secours étrangers pour les aciers fondus; satisfaits d'ailleurs, à beaucoup d'égards, des aciers cimentés qu'ils avaient préparés avec les fers du département de l'Aude et de celui de la Roër, n'ont pas pris le temps nécessaire pour en essayer beaucoup d'autres qui auraient été peut-être plus avantageux. »

Une note jointe à ce rapport rappelle que des expériences faites depuis peu de temps, avaient prouvé la qualité supérieure et la propension aciéreuse des fers indigènes : on y trouve par exemple les assertions suivantes :

« Des essais (faits en 1801 par ordre du premier consul) ont prouvé que plusieurs forges françaises avaient donné des fers doux et mous qui ne le cédaient en rien aux meilleurs de cette qualité venant de Suède... Lors de l'exposition de 1806, il a été constaté que sept départements ont fourni des aciers excellents... A l'égard des fers, seize départements en ont offert de qualité supérieure, dont plusieurs étaient comparables, pour la dureté jointe à la qualité, aux fers de Suède les plus propres à faire des aciers : on remarquait particulièrement ceux des forges de Clavières (Indre), de Fraisans, Raus, Dampierre et Bruyère (Jura), de Bèze (Côte-d'Or), de Rambervilliers (Vosges), et sans doute il en existe dans beaucoup d'autres départements. »

Il ne paraît pas que l'aciérie de Liège se soit développée dans la direction que lui imposait l'opinion publique, ni que ses procédés aient été appliqués dans les départements que la France a conservés en 1815. La fabrication de l'acier fondu resta étrangère à la France jusqu'au moment où les aciéries de cimentation de la Loire, introduisant pour la première fois sur notre territoire les habitudes de travail propres au Yorkshire, commencèrent à employer en grand le fer de Suède. Les seuls aciers fondus, fabriqués en France, qui, jusqu'à ce jour, aient lutté avec succès contre les aciers supérieurs d'Angleterre, ont été fabriqués dans le département de la Loire, avec des fers de Suède. Cette industrie n'a pris

un véritable essor que depuis 1838. En 1844, sur une production totale de 18,602 quintaux métriques, le seul département de la Loire en livra 16,127. La décroissance des importations d'aciers fondus anglais date de 1840 et coïncide exactement avec le développement des aciéries de la Loire.

*Essais pour fabriquer l'acier fondu avec la fonte de fer.* — Les personnes qui ont étudié, dans les forges, la fabrication de l'acier naturel, ont dû être frappées de cette circonstance que l'opération métallurgique où la fonte de fer est convertie en acier ne produit que du fer ordinaire, si les mêmes manipulations sont prolongées plus longtemps. La pratique des affineurs apprend également qu'on accélère la conversion de la fonte en acier, en ajoutant du fer forgé au bain de fonte en élaboration dans le feu d'affinerie. Ces faits, malgré les opinions théoriques qui ont régné successivement, ont dû toujours suggérer la pensée que l'acier est un certain état du fer intermédiaire entre la fonte et le fer forgé et qu'il y aurait espoir de produire de l'acier en ajoutant, à la fonte en fusion, une dose convenable de fer.

Dès 1722, Réaumur annonça que l'on pouvait préparer une sorte d'acier en mettant ainsi en présence la fonte et le fer malléable : il donna dans son ouvrage quelques détails sur cette expérience, en rappelant qu'elle avait été faite antérieurement par Vanocelo. Il n'indiqua point alors formellement qu'on pouvait fabriquer l'acier de cette manière, mais il paraît que cette méthode fut la base de l'un des secrets qu'il essaya, quelques années plus tard, d'appliquer à l'industrie dans la fabrique d'acier fondu établie à Cosne, sous sa direction. Beaucoup de personnes ont tenté, depuis cette époque, de convertir, d'après ce principe et dans des conditions industrielles, la fonte en acier; elles ont constamment échoué, comme l'avait fait Réaumur.

Vers la fin du dernier siècle, la mémorable découverte de Monge, Vandermonde et Berthollet vint ramener dans cette direction les efforts des industriels et des savants : lorsqu'en effet il eut été établi que la fonte est essentiellement composée de fer et de quelques centièmes de carbone, tandis que l'acier n'est que du fer combiné avec un ou deux millièmes de ce même corps, on se trouva naturellement conduit à tenter de fabriquer directement l'acier fondu, en traitant la fonte par une substance oxydable capable d'en séparer toute la proportion de carbone qui n'est pas nécessaire à la constitution de l'acier. On peut dire que cette donnée scientifique a été soumise depuis le commencement de ce siècle à une expérience en quelque sorte permanente. L'histoire de toutes ces tentatives se résume invariablement dans les faits suivants. Les produits des premiers essais soumis à l'examen des meilleurs ouvriers en acier donnent toujours les espérances les plus flatteuses. Souvent le produit est égal, sinon supérieur, aux meilleurs aciers étrangers; tout au plus signale-t-on dans quelques-uns de légères imperfections qui semblent inhérentes à un travail exécuté sur une petite échelle et que de plus

grands moyens d'action doivent inévitablement corriger. Mais aussitôt que, sur ces indications, on commence à opérer en grand, cette heureuse perspective s'évanouit ; on voit surgir une foule de difficultés jusqu'alors inaperçues : les produits fabriqués perdent toute régularité, et l'on n'y trouve plus que par exception les qualités indispensables aux consommateurs. En vain veut-on remédier à cette irrégularité en opérant sur de plus grandes masses ; chaque jour, au contraire, les objets de rebut deviennent plus nombreux, et chaque jour aussi les chances de succès deviennent moins probables.

Beaucoup de savants et d'industriels ont tenté de fabriquer l'acier en prenant d'autres principes pour point de départ de leurs recherches ; mais celles-ci, après avoir fait naître les plus brillantes espérances, ont toujours eu pour résultat définitif une déception. Voici quelques passages du rapport au sujet des belles expériences faites par Clouet, en 1797.

« Depuis que les recherches de Réaumur avaient éclairé la pratique  
 « de la fabrication de l'acier, la théorie de la conversion du fer en acier  
 « n'était pas plus avancée, malgré les belles et nombreuses expériences  
 « de Bergmann, de Rinman, de Priestley, etc. Il n'y a pas plus de douze  
 « ans que l'on sait bien certainement que c'est le carbone qui constitue  
 « le fer en état de fonte grise, de fonte blanche et d'acier. Cependant,  
 « les Anglais, qui nous avaient longtemps fourni l'acier de cémentation,  
 « restaient encore en possession de fabriquer exclusivement pour toute  
 « l'Europe une troisième espèce d'acier connu sous le nom d'*acier*  
 « *fondue*, dont l'invention ne remonte pas au delà de 1750.

« ..... Ce n'est pas que l'on ait méconnu l'avantage de la naturaliser  
 « parmi nous ; sous l'ancien régime, le gouvernement a plusieurs fois  
 « accordé des encouragements à ceux qui lui en faisaient concevoir l'es-  
 « pérance. Jars nous avait donné, dans son *Voyage métallurgique*, la  
 « manière dont cette opération se pratiquait à Sheffield, à la réserve  
 « de la composition du flux, dont on faisait un secret ; une foule d'expé-  
 « riences avaient mis sur la voie de le découvrir ; il est peu de chimistes  
 « qui n'aient obtenu dans leurs fourneaux des culots de 5 à 6 déca-  
 « grammes d'acier parfaitement fondu ; nous pourrions citer à ce sujet  
 « nos propres observations.... S'il est vrai de dire qu'il y a loin de ces ex-  
 « périences de laboratoire à un procédé susceptible d'être introduit tout  
 « de suite avec avantage dans des ateliers de fabrication, quelques-unes  
 « faites plus en grand ne donnaient guère plus d'espérances de succès...  
 « Aussi voyons-nous, dans l'avis sur la fabrication de l'acier, rédigé et  
 « publié en exécution d'un arrêté du Comité de salut public, que les  
 « citoyens Vandermonde, Monge et Berthollet, bien instruits des tenta-  
 « tives qui avaient pu être faites sur ce sujet,... déclarent qu'ils ne peu-  
 « vent présenter que des conjectures sur la manière de donner à l'acier  
 « fondu une dureté extraordinaire et un grain parfaitement uniforme  
 « dans toute la masse...

« Tel était l'état de nos connaissances et de nos pratiques industrielles

« sur cet objet, lorsque le citoyen Clouet a repris les expériences dont il  
 « s'était déjà occupé, et a exécuté plus en grand, à la maison du Conser-  
 « vatoire et de l'École des mines, la fusion des diverses espèces d'acier  
 « et la conversion immédiate du fer en acier fondu.

. . . . .  
 « D'après ces réflexions et les faits exposés dans ce rapport, nous con-  
 « cluons... que, par les travaux du citoyen Clouet, les procédés du  
 « nouvel art se trouvent déjà déterminés de manière à ne laisser aucun  
 « doute sur leur réussite dans une grande fabrication; que l'acier qui en  
 « provient, forgé en barres, a tous les caractères extérieurs et les qua-  
 « lités intrinsèques de l'acier fondu anglais des fabriques de *Huntzman* et  
 « *Marschall*; qu'il peut servir aux mêmes usages, et être introduit en con-  
 « currence dans le commerce, sans craindre qu'on en puisse faire quelque  
 « distinction à son désavantage; qu'il est à désirer, pour assurer et accé-  
 « lérer les fruits de cette découverte, que le gouvernement se détermine  
 « à ordonner la fabrication de quinze à vingt myriagrammes de cet acier,  
 « dont la valeur au prix actuel serait à peu près l'équivalent de la dé-  
 « pense; qu'en confiant au citoyen Clouet la conduite des premières  
 « fontes, il aurait une garantie de plus du succès; que dans tous les cas,  
 « la communication libre et sans réserve que le citoyen Clouet vient  
 « de faire de cette découverte, lui acquiert des droits à la reconnais-  
 « sance de ses citoyens et aux récompenses nationales. »

L'aciérie de Bérardier (Loire), créée sous l'influence des tarifs de la Restauration, dans le but spécial de fabriquer des aciers fins avec des matières indigènes, parut d'abord obtenir de brillants succès. En 1818, une médaille d'or lui fut accordée par la Société d'encouragement; en 1819, un rapport officiel rédigé, comme tant d'autres, à la suite d'expériences qui semblaient démontrer la haute qualité de ses produits, présentait les conclusions suivantes :

« D'après ces faits, il est constant que nos aciéries, avec nos excellents  
 « minerais de fer, préparés dans nos forges, raffinés dans nos fabriques,  
 « sont en état de fournir toutes les variétés d'acier dont nous avons be-  
 « soin, et même quelques-unes supérieures à celles que nous recevons  
 « de l'étranger; il y a lieu d'espérer que, si le gouvernement continue à  
 « protéger la fabrication des aciers et les manufactures qui sont établies  
 « d'après la confiance que leur donnaient des tarifs sanctionnés pour les  
 « droits d'entrée sur les aciers étrangers, nous pourrions bientôt mettre  
 « le commerce en état de verser au dehors non-seulement des objets  
 « fabriqués avec nos aciers, mais encore des aciers divers non fa-  
 « briqués. »

Plus d'un quart de siècle s'est écoulé depuis l'époque où des hommes éminemment consciencieux croyaient pouvoir fonder de telles espérances sur les aciéries françaises alimentées par des matières exclusivement indigènes; cependant, aujourd'hui comme alors, les usines placées dans ces conditions n'exportent rien dans les pays étrangers; aucune

d'elles ne pourrait même subsister si une réduction considérable était faite dans le tarif qui les protège. L'entreprise dont le rapport fait l'éloge n'ayant pu se soutenir, l'emplacement qu'elle occupait est devenu la propriété de l'habile fabricant qui a importé en France les méthodes de travail du Yorkshire : n'y a-t-il pas un haut enseignement dans cette force des choses qui a substitué à une usine élevée dans le but de démontrer la supériorité des aciers exclusivement indigènes, l'usine de France qui fabrique aujourd'hui, avec les fers du Nord, nos meilleurs aciers ; la seule qui jusqu'à ce jour ait lutté commercialement, sur le marché français, contre les aciéries anglaises ?

Vers 1820, MM. Faraday et Stodart, à la suite de l'analyse qu'ils avaient faite du wootz ou acier fondu de l'Inde, furent conduits à développer, par une longue suite d'expériences, l'idée que l'on pouvait fabriquer d'excellents aciers fondus en alliant au fer une faible quantité de divers métaux. Pendant plusieurs années, des recherches, fondées sur la même idée, furent entreprises dans toutes les parties de l'Europe. En France, particulièrement, plusieurs industriels se livrèrent, dans cette direction scientifique, à des travaux remarquables ; l'un d'eux, répondant à l'appel de la société d'encouragement, fit, avec les fonds de cette société, plus de trois cents expériences sur les alliages du fer avec la plupart des métaux. Beaucoup d'alliages préparés en petit de cette manière et essayés par les meilleurs fabricants d'objets d'acier, furent jugés d'excellente qualité.

A la même époque, la Société d'encouragement accorda une médaille d'or à un habile fabricant d'aciers, dont les produits ouvrés jouissaient d'une certaine réputation, et qui semblait offrir toutes les garanties du succès. Cet artiste préparait lui-même, dans une fabrique située près de Paris, des aciers fondus qu'il mettait en œuvre, et le rapport, d'après lequel cette distinction honorifique fut accordée, crut pouvoir affirmer qu'il y avait, dans le procédé nouveau, perfectionnement de tous les travaux antérieurs, et amélioration importante pour la fabrication et le travail de l'acier. Vingtans plus tard environ, le même inventeur n'en était encore qu'aux essais. A l'aide d'un procédé qui consistait à employer une préparation chimique tenue secrète, l'auteur prétendait convertir directement les plus mauvaises fontes en aciers fondus de qualité supérieure. Des objets ouvrés obtenus par ce procédé paraissaient de qualité excellente, mais ces essais n'ont pas encore conduit à un procédé manufacturier.

*Causes des mécomptes dus aux essais relatifs à la fabrication de l'acier.* — Pourquoi tant de personnes, au lieu d'employer les moyens assurés de succès fournis par l'expérience anglaise, persistent-elles à suivre, sans nouveaux moyens d'action, la voie où tant d'autres ont échoué avant elles ? Cette persistance ne s'explique pas seulement par l'importance qui s'attache à la fabrication des aciers supérieurs, elle tient surtout à d'autres motifs. Au premier rang de ceux-ci se trouvent les indications d'une

science erronée, ignorante des faits, qui, en proposant comme facile l'un des problèmes les plus épineux de la métallurgie, jette encore chaque jour dans la voie des expériences beaucoup de personnes qui ne sont point à la hauteur d'une semblable tâche. La persévérance imprudente des inventeurs s'explique encore par l'abus qui a été fait, depuis un siècle et demi, des expériences officielles, des rapports louangeurs et des distinctions honorifiques. On ne peut, sans doute, qu'applaudir aux sentiments honorables qui ont motivé ces encouragements; tous ceux qui ont été dans le cas de porter un jugement sur la valeur réelle d'une invention, savent combien il est naturel de céder à l'intérêt qu'excite un artiste dévoué à son œuvre, et qui, pendant toute sa vie, a lutté contre des difficultés supérieures à ses forces. Il n'en est pas moins vrai, toutefois, que l'émission prématurée de ces encouragements est chose regrettable. Les éloges officiels ne peuvent prévaloir contre la force des choses: si donc l'invention n'a point d'avenir, ils nuisent à l'inventeur même en prolongeant ses illusions; ils nuisent surtout à l'industrie en appelant plus tard d'autres personnes dans une voie que l'expérience doit condamner.

*Résumé sur l'histoire des aciéries françaises.* — L'histoire des aciéries françaises se résume, en définitive, dans les propositions suivantes: Jusqu'à ce jour, on n'a pu trouver dans le sol du royaume la matière première de la fabrication des aciers fins. Les mécomptes qu'ont éprouvés pendant un siècle et demi toutes les usines qui se sont établies en France tiennent essentiellement aux opinions erronées propagées par Réaumur et entretenues par des expériences officielles, touchant la propension aciéreuse des fers indigènes. Les succès réels qui ont été récemment obtenus en France, c'est-à-dire les seuls qui puissent un jour se maintenir dans les conditions d'une libre concurrence, sont dus à l'adoption pure et simple des moyens d'action sur lesquels, depuis deux siècles, est fondée la prospérité des aciéries anglaises, savoir:

L'élaboration des fers à acier du Nord, et particulièrement des meilleures marques de Suède (1). (M. LE PLAY, Extr. des *Annales des Mines*.)

#### FUSION DE L'ACIER.

On prépare l'acier fondu en soumettant l'acier de cémentation à une température de 1300 à 1400° centigrades, dans des creusets de terre réfractaire qu'on chauffe dans un fourneau à vent (*fig. 18*). L'ouverture supérieure du fourneau, par laquelle on charge le coke, est ordinairement de niveau avec le sol de l'atelier, afin qu'on puisse retirer plus facilement le creuset; le cendrier s'ouvre alors dans une galerie souterraine.

Chaque fourneau contient deux creusets munis de leur couvercle et de

(1) Comme nous décrirons plus loin les méthodes d'aciération fondées sur l'emploi des fontes et des fers indigènes, il nous a paru juste de placer sous les yeux des lecteurs les opinions différentes qui ont été émises sur cette importante question.

leur fromage. On remplit les fourneaux de coke et on donne un bon coup de feu. Au bout d'une demi-heure, quand le fourneau a atteint une température fort élevée, on introduit dans chaque creuset environ 18 kilogrammes d'acier en bouts de barres, en morceaux et en rognures. On remplit de nouveau le fourneau de coke, et on répète les additions de combustible d'heure en heure. Ordinairement la fusion de l'acier est complète quatre heures après le chargement.

La réussite de l'opération dépend du degré de fluidité que présente le métal au moment de la coulée.

Une seconde fusion, dont la durée n'est plus que de trois heures, peut se faire immédiatement dans les mêmes creusets. On en fait même quelquefois une troisième.

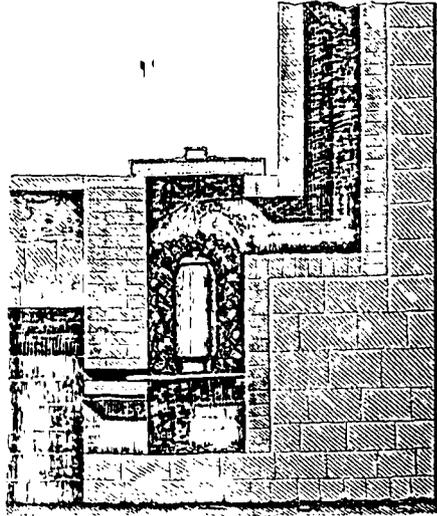


Fig. 18.

L'acier fondu est coulé dans des lingotières de fonte qui sont chauffées et flambées avant qu'on y introduise l'acier fondu; les barres ainsi obtenues sont *raffinées*, c'est-à-dire soumises à une série de martelages et d'étirages à chaud, qui doivent être opérés avec de grandes précautions, et qui ont pour effet de donner à l'acier fondu une certaine malléabilité.

M. Sudre a rendu possible la fusion de l'acier au four à réverbère, en préservant ce dernier de l'oxydation; il le fond sous une couche de verre à bouteille ou de laitier de haut fourneau au bois; ces matières n'attaquent pas les parois des fours et n'agissent en aucune façon sur l'acier, qui conserve alors toutes ses qualités après fusion.

Les aciers carburés et fusibles se fondent en quatre heures, et les aciers doux en six heures. On peut faire dans un four plusieurs opérations successives et marcher d'une façon continue.

Il est à désirer que la pratique vienne sanctionner la découverte de M. Sudre; car la fusion de l'acier en grande masse sur la sole d'un four à réverbère, sans allération du métal, est un des problèmes les plus difficiles et les plus importants de la métallurgie.

*Propriétés et emploi de l'acier fondu.* — L'acier fondu est plus fragile et plus difficile à travailler que les autres aciers; lorsqu'on le forge à une température trop élevée, il s'égrène sous le marteau.

Il présente une texture à facettes moins distinctes, mieux soudées, plus minces et plus brillantes que celles de l'acier de cémentation. Il se

soude difficilement avec le fer et avec lui-même; beaucoup d'ouvriers ne parviennent qu'avec peine à produire cet effet. Il n'y a que l'acier fondu et raffiné qui offre cette finesse de grain et cette excellente trempe, qui sont nécessaires pour un grand nombre d'objets. Il est le seul qui soit parfaitement exempt de cendrures. Ce sont surtout les aciers fondus fabriqués en Yorkshire avec les fers de Suède, qui ont établi sur tous les marchés neutres la supériorité des aciers anglais.

L'acier fondu prend assez nettement la forme des lingotières dans lesquelles il est coulé. Le poids des lingots, égal à celui d'une charge de creuset, varie de 12 à 16 kilogrammes. Bien que l'acier brut soit cassant, les lingots, en raison de leur section considérable, sont assez difficiles à briser. La cassure fraîche offre une couleur grise sans reflet bleuâtre qui rappelle un peu la nuance de l'antimoine impur de première fusion. La masse entière est ordinairement criblée de petites cavités de forme arrondie à surface irisée, et presque toujours il existe au centre une cavité beaucoup plus grande, dont la surface, également irisée, est tapissée d'une multitude de cristaux aciculaires.

Ces cavités sont produites par de l'oxyde de carbone qui est soluble dans l'acier fondu, et qui se dégage au moment de son refroidissement. — L'acier doux présente plus de soufflures que l'acier dur : au moment de la coulée, il monte dans la lingotière; on l'*apaise* au moyen d'un bouchon en fonte. L'acier dur *creuse* au contraire dans la lingotière : à ces caractères les fondeurs reconnaissent immédiatement la nature de leur acier.

Considérée en petit, la cassure est grenue, âpre et comme chagrinée; mais lorsqu'on fait miroiter la lumière sur l'ensemble, on y aperçoit distinctement une disposition lamellaire fibreuse très-régulière : ces fibres sont toutes perpendiculaires à la surface extérieure contiguë, en sorte que leur rencontre dessine très-régulièrement les deux diagonales du carré qui résulte de la section transversale du lingot.

L'acier fondu est employé pour la bijouterie d'acier; les burins, les limes fines, les rasoirs, les instruments de chirurgie, et en général tous les objets qui doivent présenter un tranchant très-fin ou une grande dureté, sont fabriqués avec de l'acier fondu.

L'acier fondu, fabriqué exceptionnellement avec des fers cimentés plus durs que le n° 1, convient pour les filières à tirer au banc, qui doivent être employées non trempées.

L'acier fondu de dureté n° 1 est le degré convenable pour marteaux destinés à tailler les meules de moulin, outils fixes pour tourner les cylindres de fonte coulés en coquilles, petites limes, burins d'horlogers et de graveurs.

Le n° 2 est d'un emploi fort étendu; on en fait usage pour outils de tour, outils à raboter, rasoirs, canifs, instruments de chirurgie, grandes limes, etc.

Le n° 3 doit être employé pour forts burins de monteurs et forts outils de raboteuses, poinçons à percer la tôle et poinçons d'outils à découper,

de lames de cisailles, petits tarauds, coussinets de filières à tarauder.

Le fer cémenté au quatrième degré produit de l'acier fort doux, convenable pour matrices de moyenne grandeur, fortes plaques à découper, tranches, marteaux à main, petits rouleaux et molettes, coins de monnayage, lames de scies, filières, coutellerie de table, ciseaux de tailleurs et autres.

Ce degré convient parfaitement pour le fil d'acier destiné à la fabrication des ressorts et pour l'acier à pignon, pour lampes et horlogerie.

Le n° 5 sert à fabriquer de l'acier fondu très-doux, ou *acier fondu soudable*; il peut remplacer l'acier corroyé dans bien des emplois. Il convient pour tables d'enclumes, gros marteaux, matrices de grandes dimensions, gros rouleaux de laminoirs, ressorts de voitures et de wagons, arbres de couche, glissières, tiges de piston, essieux, bandages, etc.

Ce numéro offre souvent l'inconvénient de ne pas devenir assez dur à la trempe.

On fait exceptionnellement de l'acier plus doux que le n° 5 pour cuirasses ou objets fortement emboutis.

L'acier fondu livré au commerce ne porte pas habituellement de marques qui fassent connaître son degré de dureté.

Cependant, quelques fabricants marquent l'acier fondu pour burins et pour outils de tour du chiffre 2, l'acier fondu doux du chiffre 3, ou du mot *doux*, et l'acier très-doux des mots *fondu soudable*.

Une autre méthode pour indiquer la plus ou moins grande dureté des aciers fondus, consiste à appliquer sur les barres ou les feuilles de tôle, un nombre déterminé de coups de pointeau, de X, de croix ou d'étoiles, depuis le métal le plus dur qui ne porte qu'un seul signe, jusqu'au plus doux qui en reçoit cinq.

(M. DUHAMEL.)

#### ACIER DAMASSÉ.

On donne ce nom à une variété d'acier qui se recouvre d'une espèce de moiré lorsqu'on le traite par des acides étendus; on le nomme souvent *acier Wootz* ou *acier indien*.

Le wootz ou acier indien est un produit de l'enfance de l'art. Il paraît remonter à la plus haute antiquité, puisqu'on sait que Porus en donna 30 livres à Alexandre.

Cet acier est préparé par les naturels avec du fer magnétique d'une grande richesse, n'ayant que du quartz pour gangue dans la proportion de

Fer.....	37,67
Oxygène.....	14,33
Quartz ou silice.....	48,00
	<hr/>
	100,00

Ce minerai se trouve en grande quantité dans le district de Salem. Il est fondu dans un petit fourneau à poitrine fermée, en argile réfractaire, de 1<sup>m</sup>,20 à 1<sup>m</sup>,50 de hauteur, qui a intérieurement 0<sup>m</sup>,60 à 0<sup>m</sup>,70 de côté

près de la tôle, et 0<sup>m</sup>,30 à 0<sup>m</sup>,35 au gueulard. La soufflerie se compose d'outres en peau de chèvre, d'où l'air est conduit par des tuyaux de bambous creux dans la tuyère en argile du fourneau. Celui-ci étant rempli de charbon de bois, on y met le feu, et, quand le combustible s'est affaissé, on charge une certaine quantité de minerai concassé et humecté d'eau sans aucun fondant; puis on achève de remplir le fourneau avec du charbon. Trois ou quatre heures après, on arrête le vent: l'opération est terminée; on démolit la poitrine du fourneau (généralement faite en argile réfractaire), et on retire la loupe de fer, qui est battue pour en séparer les scories, et coupée à la tranche pour en constater la qualité. On ne retire ainsi que 15 de fer pour 100 de minerai employé.

Cet acier est peu homogène. On commence par le réduire en barres, en le forgeant au marteau à une température élevée; puis on le coupe en petits morceaux dont on met une livre environ dans un creuset, avec du bois sec de *cassia auriculata* et quelques feuilles vertes d'*asclepias gigantea*. Pour éviter l'accès de l'air, on place de vive force, à la partie supérieure, un couvercle qu'on trempe dans de l'argile délayée et qu'on fait sécher ensuite avec le creuset. On empile dans un même fourneau une vingtaine de creusets ainsi préparés, et on recouvre le tout de charbon de bois qu'on allume aussitôt. La fusion dure deux heures et donne d'excellent acier.

L'acier indien est un acier excessivement vif, qui se laisse forger difficilement.

Les bois et les feuilles employés dans la fabrication de l'acier indien contiennent des quantités très-notables d'azote et de phosphore: ces deux éléments contribuent certainement à la vivacité de ces aciers. (FREMY.)

Pour le tremper, il ne faut lui donner qu'une petite rougeur, comme couleur de cerise, et, au lieu de le refroidir dans l'eau, on ne doit que l'envelopper dans un linge mouillé, car, si on lui donnait la même chaleur qu'au nôtre, il deviendrait si dur que, dès qu'on voudrait le manier, il se casserait comme du verre. (M. TAVERNIER.)

Voici un autre procédé de trempe employé aux environs de Damas, dans une manufacture d'armes turques.

Sur le côté du bâtiment, situé entre deux montagnes, sont élevés deux murs d'environ 4<sup>m</sup>,90 de hauteur et 58<sup>m</sup>,50 de longueur, mais faits en entonnoir et en éventail, et dont la grande ouverture fait face au nord. L'autre extrémité de l'entonnoir terminé par une fente de 0<sup>m</sup>,081 ou 0<sup>m</sup>,108 de large sur 1<sup>m</sup>,30 ou 1<sup>m</sup>,62 de haut, est fermée par une soupape à coulisse qu'on lève et baisse promptement par le moyen d'un levier. On ne pratique l'opération de la trempe que par un grand vent du nord; la forge est sur le côté et près de l'entonnoir; l'ouvrier porte la lame toute rouge, la met délicatement dans un trou sur un établi et se retire; on lève la coulisse, le grand volume d'air qui se précipite par l'ouverture, refroidit l'acier et lui donne une trempe qui n'a pas besoin de recuit.

L'acier Wootz se vend dans l'Inde en gâteaux ronds d'environ 126 à 127 millimètres de diamètre et 25 à 26 millimètres d'épaisseur, dont chacun pèse environ 1 kilogramme; sa couleur extérieure est entièrement noire, et sa surface unie; sa texture est uniforme; il est d'une extrême dureté, et ne reçoit aucune empreinte du plus lourd marteau.

On obtient un acier propre au damassage en laissant refroidir lentement de l'acier riche en carbone: il se forme alors dans la masse des carbures de fer à proportions définies qui peuvent cristalliser et apparaître ensuite par l'action des acides. L'acier Wootz fondu et refroidi immédiatement ne se damasse plus, la fusion ayant reproduit une masse homogène et détruit les carbures formés par le repos.

On a préparé également un acier damassé comparable à l'acier Wootz, en fondant du fer de bonne qualité avec  $\frac{2}{100}$  de noir de fumée ou de coke. Lorsqu'on se sert de ce dernier charbon, l'acier contient en général quelques millièmes d'aluminium; on a du reste signalé la présence de ce métal dans plusieurs aciers damassés venant de l'Inde.

(M. BRÉANT.)

On forme aussi des aciers damassés en alliant à l'acier ordinaire du chrome, de l'argent, du rhodium, du platine, de l'aluminium. (MM. FARADAY, BRÉANT, FISCHER, STODART, etc.) M. le duc de Luynes a produit de très-belles lames damassées en alliant à l'acier de petites quantités de tungstène ou de molybdène.

Cette espèce d'acier damassé n'est pas sujette à perdre la propriété de se damasser après une solidification lente.

Pour obtenir un acier propre au damassage, on peut aussi fondre dans un creuset réfractaire 5 kilogrammes de fer très-pur avec  $\frac{1}{12}$  de graphite,  $\frac{1}{32}$  de battitures de fer et  $\frac{1}{4}$  de dolomie servant de flux. On fait apparaître le damassé, en découpant l'acier avec du sulfate de fer contenant une certaine quantité de sulfate d'alumine. L'acier damassé ainsi préparé paraît être plus dur que le meilleur acier fondu.

(M. ANOCOFF.)

### MÉTHODE RIVOISE.

La méthode rivoise, qui se pratique presque exclusivement dans le département de l'Isère, est une sorte de puddlage au charbon de bois qui consiste à décarburer lentement la surface du bain de fonte liquide et à retirer le métal en boules plus ou moins grosses, au fur et à mesure qu'il se solidifie.

Le feu rivois est une espèce de creuset brasqué avec du charbon de bois, réduit en pâte assez consistante pour ne pas remonter au-dessus du bain quand la fonte est liquide. On y charge 1,400 kilogrammes de fonte environ que l'on recouvre de charbon de bois allumé; l'air est amené par une tuyère à axe mobile. La chaleur produite par la combustion met la fonte en fusion; quand le métal est entièrement fondu, on dirige le vent de la tuyère sur la surface du bain et, au besoin, on ajoute des scories

riches, et par conséquent décarburantes. Au bout de quelque temps, on ramasse une boule de 25 à 30 kilogrammes que l'on retire du feu et que l'on cingle. Cette boule est tantôt fonteuse, tantôt aciéreuse, tantôt ferrugineuse.

L'opération dure trente heures et produit de quarante à cinquante boules, avec un déchet de 13 à 14 pour 100 : quand elle est terminée, on met les boules cinglées dans un four à souder, d'où on les retire suantes pour les serrer au marteau. Le serrage s'opère d'autant plus facilement que le métal est plus décarburé.

Les boules les meilleures sont celles qui se cinglent le plus mal ; alors on les remet dans le four et on les recingle jusqu'à ce qu'elles soudent et s'étirent facilement en barres. Il est des boules qui retournent ainsi jusqu'à dix fois au four à souder : celles-là sont réellement de l'acier homogène, mais les autres sont des mélanges hétérogènes de fer et d'acier à divers degrés de dureté. Aussi, quand on emploie de l'acier de Rives pour le corroyage, convient-il préalablement de l'étirer en barres plates et de le cémenter.

Les aciers de Rives sont de très-bons aciers ; ils ont l'inconvénient de contenir quelquefois une petite proportion de sulfure de cuivre qui les fait criquer ; mais, au corroyage, on évite en partie cet inconvénient en les mettant à l'intérieur des trouses ou paquets et jamais en couverture.

#### PROCÉDÉ BESSEMER.

La méthode métallurgique due à M. Bessemer a pour but d'obtenir directement de l'acier fondu en faisant passer un courant d'air dans la fonte liquide. La découverte capitale de M. Bessemer est d'avoir reconnu que ce courant d'air traversant une masse de fonte liquide, loin de la refroidir comme on aurait pu le croire, l'échauffe au contraire par suite de la combustion des corps plus oxydables que le fer qui se trouvent dans la fonte.

La disparition de ces corps se fait successivement et dans un ordre qui dépend de leur oxydabilité et de leur affinité pour le fer.

Ce nouveau procédé d'affinage ne exige donc aucune consommation de charbon ; les métalloïdes contenus dans la fonte sont les véritables combustibles qui, en s'oxydant, produisent la température utile à l'opération.

Lorsqu'une fonte contient les éléments de l'acier, et en outre des corps nuisibles que le courant d'air peut enlever sans détruire l'aciération, l'acier Bessemer est obtenu immédiatement, en arrêtant l'affinage au moment où les corps inutiles ont été oxydés.

Mais dans la plupart des cas, pour produire un acier pur et surtout d'une qualité déterminée, on a intérêt à éliminer complètement tous les métalloïdes qui existent dans la fonte, à produire du fer et même du fer azoté ou brûlé ; on reconstitue ensuite l'acier en mélangeant le fer fondu avec une fonte aciéreuse.

La fabrication de l'acier par la méthode Bessemer est alors d'une simplicité merveilleuse; elle revient à introduire dans du fer fondu, et complètement affiné, des quantités variables de matières aciéreuses qui se trouvent dans une fonte convenablement choisie.

L'appareil dans lequel se fait l'élaboration, et auquel M. Bessemer a donné le nom de *convertisseur* (*converter*) consiste en une sorte de cubilot mobile autour d'un axe horizontal formé de plaques de tôle boulonnées et garni intérieurement de terre réfractaire (fig. 19).

Le fond de ce cubilot porte une plaque de fonte trouée, destinée à laisser passer les tuyères qui y sont vissées par leur partie inférieure, et qui viennent déboucher au fond du vase, en restant entourées de lut réfractaire. Au-dessous des

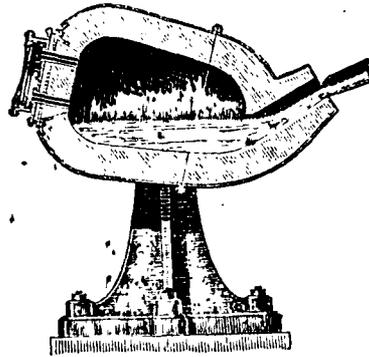


Fig. 19.

tuyères se trouve un cylindre métallique, fermé par une plaque de fonte clavetée de même dimension que celle qui supporte les tuyères : l'air y est amené par un tuyau qui permet aux tuyères de conserver leur activité, quelle que soit la position de l'appareil. Le dôme porte une ouverture par laquelle s'échappent les étincelles.

La manœuvre de l'appareil est faite au moyen d'engrenages mus à la main, ou à l'aide de machines. La cornue est d'abord remplie de charbons allumés, dont on entretient la combustion très-active, jusqu'à ce que l'intérieur de la cornue ait acquis une température très-élevée. On renverse alors l'appareil pour le débarrasser du charbon qu'il contient; puis en lui donnant la position qui est indiquée dans la figure 19, où son axe est horizontal, on y fait arriver la fonte par une conduite; on donne au vent toute sa force, on relève l'appareil dans la position de l'axe vertical et l'opération commence.

La première impression de l'air sur la fonte produit un grand nombre d'étincelles : au bout de quelques minutes, on voit apparaître une flamme assez courte, rougeâtre, qui va sans cesse en croissant et en s'éclaircissant pendant la durée de l'opération. Avec quelque habitude, on trouve dans cette flamme des indications précieuses pour la conduite de l'opération.

On peut, comme en Suède, arrêter la soufflerie, et par conséquent l'oxydation du métal, lorsque la fonte est arrivée au point de transformation où elle est convertie en acier.

Mais, en général, on préfère dépasser ce point, et on continue le courant d'air jusqu'à ce que la cessation presque subite de la flamme brillante et volumineuse indique l'instant où la fonte est sur le point de se

transformer en fer. On ajoute alors au métal une quantité déterminée de bonne fonte au bois manganésée, ordinairement  $\frac{1}{10}$ . L'appareil est relevé pendant un instant; le métal est soumis à l'action d'un courant d'air rapide qui opère le mélange de la fonte et du fer, puis versé dans une grande poche en fer. Cette poche, enduite d'argile réfractaire, est percée d'une ouverture à la partie inférieure. Cette ouverture est fermée par une soupape conique en terre réfractaire pouvant se manœuvrer facilement. On transporte, au moyen d'une grue, l'acier en fusion au-dessus des moules; on soulève la soupape, et l'acier fondu s'écoule, tout à fait exempt de scories, en un jet vertical, tombant directement au fond des moules sans en toucher les parois.

Nos fontes françaises non phosphoreuses, fabriquées au coke ou au charbon de bois, donnent des aciers excellents, lorsqu'on les traite avec intelligence dans le nouvel appareil.

La flamme dégagée pendant la fabrication de l'acier, d'après le procédé Bessemer, examinée au spectroscope, est très-lumineuse et d'un caractère tout particulier; elle montre, pendant un certain temps, des séries compliquées, mais en même temps extrêmement caractéristiques, de lignes brillantes et de bandes d'absorption obscures.

Parmi les lignes brillantes, les plus apparentes sont celles du sodium, du lithium et du potassium, mais elles sont accompagnées d'un certain nombre d'autres lignes brillantes d'une origine non encore déterminée; parmi les bandes d'absorption, on peut distinguer facilement celles dues à la vapeur de sodium et à l'oxyde de carbone. (M. Roscoe.)

La production de l'acier fondu en grande masse, obtenu avec des fontes au coke par le procédé Bessemer, est une véritable révolution métallurgique dont nous devons faire ressortir ici toute l'importance.

M. Fremy a développé les avantages du nouveau mode d'aciération dans le rapport qu'il a publié à la suite de l'Exposition universelle de Londres de 1862. Nous empruntons à ce travail les considérations suivantes.

Les aciers fondus sont produits par des méthodes différentes parmi lesquelles on peut citer: 1° la fusion de l'acier cimenté; 2° l'aciération au creuset de fers aciéreux, par un mélange de charbon et d'oxyde de manganèse; 3° la fusion d'un mélange de fonte et de fer aciéreux; 4° le procédé Bessemer.

Les trois premières méthodes peuvent donner sans aucun doute des résultats excellents, mais la fusion de l'acier n'a encore été obtenue d'une manière pratique qu'au creuset contenant 20 kilogrammes d'acier.

Lorsqu'il s'agit de couler une grosse pièce d'acier, pesant par exemple 40,000 kilogrammes, on comprend toutes les difficultés que présente le maniement de 500 creusets chauffés dans 125 fours qui doivent donner au même moment l'acier convenablement fondu.

En outre, la préparation de l'acier fondu par les méthodes anciennes exige toujours l'emploi de fers spéciaux, aciéreux, d'un prix très-élevé,

et une consommation de combustible considérable qui, en partant du minerai, représente en poids six à sept fois celui de l'acier produit.

La méthode Bessemer présente les avantages suivants :

1° L'acier Bessemer, convenablement préparé, offre toutes les qualités que l'industrie, la guerre et la marine peuvent demander à l'acier fondu en grande masse; il est homogène, plus dur et plus résistant que le fer; comme il résulte du mélange du fer fondu avec une fonte aciéreuse, il peut être produit avec tous les degrés de dureté qu'exigent les applications, en modifiant les proportions de fer et de fonte.

2° L'acier Bessemer qui se produit à une température très-élevée, qui est celle de la fusion du fer, est très-fluide au moment de sa formation; il ne contient dans sa masse qu'un petit nombre de bulles; on peut donc le couler rapidement dès qu'il sort de l'appareil et donner ainsi à l'acier une première forme qui est achevée ensuite, presque sans déchet, par le martelage ou le laminage.

3° L'aciération Bessemer est une des opérations les plus simples de la métallurgie; elle se fait en quelques minutes et peut être confiée à des ouvriers même peu habiles; elle présente la régularité d'une réaction chimique et ne dépend plus des tours de main ou de l'adresse de l'ouvrier; elle remplace toutes les opérations si longues de l'aciération, qui sont l'affinage pour fer, la cémentation et la fusion au creuset.

4° Les appareils Bessemer donnent, suivant leur capacité, de 1,000 à 3,000 et 10,000 kilogrammes d'acier, et permettent d'obtenir, en combinant plusieurs de ces appareils et en réunissant leur production, des masses énormes d'acier fondu. Un atelier Bessemer, contenant deux appareils de 3,000 kilogrammes, remplace 6 à 7 foyers d'affinage, 9 fours à puddler travaillant pendant vingt-quatre heures, et 300 creusets pour la fusion de l'acier.

5° Presque toutes les fontes au coke non phosphoreuses et peu sulfureuses peuvent être employées dans l'aciération Bessemer. C'est là le point important du nouveau procédé qui doit être pris en très-sérieuse considération par tous les pays qui ne possèdent pas de minerais à acier, et chez lesquels le combustible est rare.

En effet, la consommation de combustible, qui est si considérable dans l'affinage de la fonte, dans la cémentation et la fusion de l'acier au creuset, disparaît en quelque sorte dans l'aciération Bessemer. On peut prendre la fonte liquide à la sortie des hauts fourneaux et faire marcher la soufflerie avec une force hydraulique. En un mot, la consommation du combustible dans le procédé Bessemer, en y comprenant le chauffage des appareils, n'atteint pas les  $\frac{1}{10}$  du poids de l'acier obtenu; tandis que, dans l'ancienne méthode, le poids du combustible employé est six à sept fois plus fort que celui de l'acier produit.

Nous donnons ici différents modes d'aciération qui ont été proposés depuis quelque temps : il nous a paru utile de les faire connaître pour éviter aux industriels des essais qui auraient déjà été tentés ; mais nous ne garantissons en aucune manière leur efficacité.

---

*Procédé Taylor.* — Ce procédé de fabrication de l'acier est basé sur l'emploi de l'air atmosphérique à la décarburation de la fonte liquide présentant une surface considérable à l'action de l'oxygène.

Une cuve hémisphérique en briques réfractaires ou en métal revêtu de briques réfractaires, est placée dans une chambre voûtée. Cette cuve fixée à l'extrémité d'un arbre vertical tourne horizontalement au moyen de cet arbre, et reçoit une vitesse qu'on peut augmenter à volonté. Au-dessus de la cuve est une ouverture pratiquée dans la voûte de la chambre, par laquelle on fait arriver de la fonte à l'état de fusion. Cette fonte, se déversant dans la cuve en mouvement, s'y étale et en tapisse les parois, sur lesquelles elle présente une grande surface. Comme on ne verse qu'une certaine quantité de fonte à la fois, la masse très-étendue superficiellement n'a que peu d'épaisseur et se trouve en contact avec l'air ; il y a donc décarburation facile et plus ou moins prompte. En arrêtant l'opération à un moment donné, on a de l'acier et même du fer tout à fait affiné et ductile.

La fonte, à mesure qu'elle se décarbure, s'élève le long de la paroi, en vertu de la force centrifuge, jusqu'à ce qu'elle arrive au bord, par-dessus lequel elle s'écoule en étant projetée à une certaine distance contre des parois destinées à la recevoir ; puis elle coule par un rampant dans un creuset où le métal est reçu, et d'où on l'extrait pour le verser dans des moules.

L'appareil est conçu de manière que l'arbre vertical et tous les engins qui le maintiennent et le mettent en mouvement, soient préservés de la grande chaleur qui règne dans l'usine ; au besoin même on fait arriver de l'eau froide dans les vides laissés par des parois doubles.

*Procédé de M. Galy-Cazalat.* — L'acier fondu peut être obtenu en faisant passer à travers un bain de fonte un très-grand nombre de filets capillaires de vapeur surchauffée.

Ces filets brassent parfaitement le bain, et la vapeur, en se décomposant à 1400°, décarbure la fonte et brûle le silicium par son oxygène, tandis que l'hydrogène correspondant lui enlève le soufre, l'arsenic et même le phosphore.

*Procédé Chenot.* — M. Chenot, au lieu de chauffer un haut fourneau au-dessous de l'ouvrage a proposé de porter le foyer de la chaleur, le point de la plus haute température, à la hauteur de la zone de réduction.

Là s'arrête la combustion : le fer pur obtenu alors ne rencontre plus qu'une cuve froide, où il ne peut plus être soumis à aucune réaction.

et où il se trouve à l'état d'éponge au milieu des terres qui l'accompagnent. Il est isolé au moyen de forts aimants qui, en passant sur les résidus refroidis, réduits en poudre, séparent le fer à l'état de pureté absolue.

Cette poussière de fer pur, soumise ensuite à une énorme compression, qui peut aller jusqu'à 700 atmosphères, s'unit par cohésion, et devient un corps dur de la densité même du fer, qu'on peut réduire en barres, soumettre à la percussion ou étirer sous les machines dont on se sert dans les forges.

Le fer métallique ainsi préparé à l'état d'éponge absorbe son volume de liquide; il suffit de le mettre en contact avec un liquide carburé, tel que l'huile ou le goudron, et de le chauffer au rouge pour produire de l'acier.

L'emploi, dans cette méthode, d'un oxyde de fer qui ne serait pas parfaitement pur, ne produirait qu'un acier de qualité très-douteuse.

*Procédé de M. Newton.* — M. W. E. Newton fait usage du minerai de fer, au lieu du fer même, dans le four de cémentation, et l'arrange comme d'ordinaire, en couches alternant avec des couches de charbon; il y ajoute le fondant terreux que le minerai peut exiger. Le fourneau est maintenu pendant quarante-huit heures au rouge blanc; le fer se sépare en feuilles qui se forment par agglutination, les scories se détachent sous forme de mâchefer qu'on enlève mécaniquement; le métal est fondu ensuite, étiré sous les machines de compression, et travaillé comme acier de ressort.

*Procédé de M. Blanchet.* — La conversion de la fonte de fer en acier naturel est divisée en deux opérations distinctes :

La fonte brute est fondue dans un four à réverbère, au moyen d'un combustible minéral, même de qualité médiocre, et en employant de l'air comprimé.

Cette fonte, lorsqu'elle a été amenée à l'état liquide, est déversée dans deux creusets brasqués, qui peuvent en contenir 5 à 600 kilogrammes. Elle y est ensuite débarrassée de son excès de carbone et de ses impuretés, et convertie en acier naturel, après un travail de huit heures qui ressemble beaucoup à celui du petit foyer.

*Procédé Uchatius.* — Ce procédé consiste à décarburer convenablement la fonte au moyen de l'oxyde de fer et d'une petite quantité d'oxyde de manganèse.

La fonte a été produite au charbon de bois, et l'oxyde provient du fer spathique.

La fonte doit être granulée.

Pour obtenir de l'acier dur, le dosage est le suivant :

Fonte granulée.....	14,000
Minerai spathique.....	0,250
Manganèse.....	0,015

L'acier doux peut s'obtenir en employant les matières suivantes :

Fonte.....	10 <sup>k</sup> ,00
Minérai.....	2 ,58
Fer.....	2 ,00

*Procédé Johnson.* — On fait agir sur le fer ou sur la fonte le mélange suivant :

Graisse.....	500 parties en poids.
Huile.....	500 —
Charbon de bois.....	350 —
Prussiate de potasse.....	250 —
Corne.....	350 —
Nitre.....	300 —

La transformation du fer en acier s'effectue en quelques minutes.

*Méthode d'Auguste-Édouard Laradoux Belford.* — Le minerai de fer pulvérisé est introduit dans des récipients tubulaires; on y ajoute 25 à 30 pour 100 de charbon de bois ou de toute autre matière carburante et un fondant tel que sel commun, potasse, soude ou carbonate de magnésie, et on soumet le tout à l'action de la chaleur.

Le produit de cette première opération est chauffé dans des creusets. L'acier, plus dense, se sépare des matières étrangères qui surnagent. L'opération terminée, on coule le métal en fusion dans des lingotières.

*Procédé de M. le baron de Herr-Zell.* — La fonte brute, fabriquée au charbon de bois, est fondue dans un fourneau à réverbère et coulée en barreaux d'un faible échantillon, que l'on place ensuite dans des moufles ou cornues en terre réfractaire, assez semblables à celles dont on se sert pour la fabrication du zinc. On les y soumet à une température très-élevée, tandis que l'on fait passer un courant de vapeur d'eau dans les moufles. On porte ensuite ces barreaux dans des creusets et l'on obtient ainsi de l'acier fondu.

La fusion du fer avec le charbon de bois peut également produire de l'acier fondu. Le mélange suivant soumis pendant trois ou quatre heures à l'action d'un feu violent donne un lingot d'acier fondu :

20 kilogrammes fer coupé en morceaux.
De 200 à 400 grammes charbon de bois.
De 100 à 200 grammes de manganèse, comme fondant.

Pour les aciers communs où la trempe n'est pas nécessaire, ce procédé peut être employé; mais, si l'acier est destiné à être trempé, la cémentation préalable est indispensable.

*Acier Obuchow.* — On prépare cet acier en fondant la fonte, soit avec du fer, des rognures d'acier, de l'aimant, des schlichs noirs (provenant du lavage des sables aurifères et contenant beaucoup de titane), de l'acide arsénieux, du salpêtre et de l'argile; soit avec de l'aimant et de l'acide arsénieux sans aucune autre addition.

La fonte employée est une fonte blanche bien pure, au charbon de bois, et provenant de minerais triés dans ce but. Quant à l'aimant, c'est le

minerai des environs mêmes de Slatouts, ou bien on le fait venir des monts Malaga Blagodat et Katschkarar (cercle de Goroblagodatsk). M. Obuchow donne la préférence à ce dernier à cause de la forte quantité de titane et du peu de silicium qu'il contient.

On opère la fusion dans de grands creusets en terre réfractaire que l'on porte au rouge blanc avec toutes les additions de rognures de fer et d'acier, d'aimant, de schlich et d'argile, et cette température obtenue, l'on y coule la fonte préalablement fondue dans un cubilot. On continue à chauffer, et quand toute la masse a acquis la fluidité convenable, on mélange, puis on y ajoute les autres ingrédients nécessaires, c'est-à-dire l'arsenic blanc et le salpêtre; après avoir remué parfaitement la masse, on coule l'acier dans des lingotières fermées en fonte; on le retire de celles-ci encore rouge, et on le passe au marteau ou au laminoir afin de lui donner les diverses formes convenables à un travail ultérieur.

M. Obuchow obtient ainsi cinq espèces d'acier.

- |   |                |
|---|----------------|
| 1° Acier dur pour instruments tranchants. |                |
| 2° — demi-dur.                            |                |
| 3° — pour armes blanches...               | } Aciers mous. |
| 4° — pour cuirasses.....                  |                |
| 5° — pour armes de guerre..               |                |

L'acier le plus dur obtenu par ce procédé entame l'acier anglais le plus fin. Il peut être chauffé jusqu'au rouge soudant, sans perdre ses qualités, mais il ne se laisse souder ni avec le fer ni avec l'acier.

L'acier mou se laisse souder et forger plus facilement encore que le fer ordinaire; il a une cassure grenue à gros grains et une couleur bleuâtre foncée.

La plus ou moins grande dureté de l'acier, sa résistance et son élasticité dépendent de la composition de la charge.

Cet acier soumis à l'analyse a donné les résultats suivants :

Fer.....	98,76	98,75
Carbone combiné.....	1,02	} 1,25
Carbone libre (graphite).....	0,15	
Silicium.....	0,04	traces.

Le prix de cet acier est à peu près le tiers de celui de l'acier Krupp.

*Procédé de M. Newil.* — On fait fondre dans un creuset :

Fer au coke en petits fragments ou en riblons.....	25 <sup>k</sup> ,000
Sel marin.....	0,186
Briques pulvérisées ou peroxyde de manganèse.....	0,015
Sel ammoniac.....	0,031
Ferrocyanure de potassium.....	0,015
Charbon de bois pulvérisé.....	0,300

L'acier fondu qui est le produit de cette opération, jouit d'une grande ténacité unie à beaucoup de malléabilité.

Il se soude facilement et subit, sans s'altérer, plusieurs chaudes successives. Les proportions des diverses substances employées peuvent varier; quelques-unes peuvent être remplacées ou omises. Celles qui sont indispensables sont : le sel ammoniac, le charbon de bois et la matière qui fournit du cyanogène.

*Procédé de M. W. Onion.* — On fait fondre dans un creuset :

Hématite.....	0k,300
Ribbons d'acier ou fer cimenté.....	0 ,600
Fonte de fer en petits fragments.....	14 ,100

Ce produit est coulé dans des moules de sable et les pièces sont recuites jusqu'à ce qu'elles soient devenues malléables. On les travaille et on les emploie telles, ou on les trempe selon l'usage qui doit en être fait.

*Procédés de MM. Manevy et Maïnssieux.* — Plusieurs aciers fondus peuvent être obtenus au moyen des recettes suivantes :

N° 1. Fonte blanche lamellaire.....	50 parties.
Fer non cimenté.....	50 —
Sesquioxyde de fer pur ou hydrate pur de sesquioxyde de fer.....	2,625 à 6,74 p. 100.
N° 2. Fonte lamellaire.....	62 p. 100.
Sesquioxyde de fer.....	3 —
Hydrate de sesquioxyde de fer.....	3 —
Fer oxydé.....	33 —

On provoque l'oxydation du fer en l'arrosant d'eau légèrement acidulée.

N° 3. Fonte divisée en petites tablettes d'un centimètre d'épaisseur et décarburée en contact avec l'oxyde de calcium, dans un four à réverbère à sole complètement à l'abri du contact de l'air.....	95 à 98 parties.
Oxyde de fer.....	2 à 5 —

#### COMBINAISONS DE L'ACIER AVEC DIFFÉRENTS MÉTAUX.

L'acier s'allie facilement avec plusieurs métaux tels que le manganèse, le chrome, le nickel, le cobalt, le cuivre, le tungstène, l'argent, l'or, le platine, le rhodium, l'iridium. Nous parlerons ici de quelques-uns de ces composés qui peuvent être utilisés dans l'industrie.

*Acier et chrome.* — Le chrome donne à l'acier quelques propriétés qui en rendent l'alliage précieux dans certains usages. Il est assez difficile cependant d'en opérer l'union intime.

On prépare cet alliage en faisant fondre au creuset brasqué 10 parties de fer chromé naturel, 6 parties de battitures de fer et 10 de verre ne contenant point de parties métalliques. Il se forme un culot métallique représentant 7 parties en poids. Ce composé est alors combiné avec de l'acier dans une telle proportion que le chrome représente 1 à 1,5 pour 100 du poids de l'acier.

L'acier chromé se laisse très-bien forger et damasser. Lorsque, après l'avoir poli, on le traite par de l'acide sulfurique étendu, il offre des

veines d'un blanc d'argent très-brillant, qui ressemblent à celles de l'acier argenté.

*Acier et tungstène. — Acier au wolfram.* — On savait depuis longtemps que le tungstène peut s'allier à différents métaux, mais les expériences faites sur ce sujet n'avaient pas encore franchi le seuil des laboratoires, lorsque M. Jacob, de Vienne, avec le concours de MM. Koller et Sperl, entreprit sur une grande échelle des expériences qui donnèrent des résultats intéressants.

L'acier fondu renfermant 4 à 5 pour 100 de tungstène acquiert une ténacité et une qualité supérieures à celles des meilleurs aciers et devient capable de prendre à la trempe une dureté tout à fait extraordinaire. Il résulte d'essais faits à Neustadt-Eberswalde que des outils en acier tungstifère trempé sont capables d'entamer au tour des objets faits en acier fondu ordinaire également trempé. Pour préparer cet acier, on introduit dans un creuset brasqué et chauffé pendant trois heures au rouge-blanc le minerai de wolfram purifié par grillage, pulvérisation et lévigation et par un traitement final à l'acide chlorhydrique. Il y a réduction du minerai et l'on obtient une masse poreuse grise, formée de tungstène métallique allié à des carbures de fer et de manganèse. C'est ce produit qui est utilisé pour la fabrication de l'acier tungstifère, en l'ajoutant dans les creusets qui servent à préparer l'acier fondu. Il faut avoir soin, avant de couler l'acier en lingots, de donner pendant dix à vingt minutes un coup de feu assez vif, pour porter la température du creuset au rouge-blanc. (M. KOPP.)

L'acier de cémentation de bonne qualité fondu avec 5 pour 100 de wolfram réduit a donné un culot d'une dureté telle, que les outils servant à trancher le fer et l'acier s'émousaient sur le métal rouge; et cependant ce métal se forgeait très-bien, mais en exigeant infiniment plus de force que l'acier ordinaire. Après le recuit, on a pu le limer facilement, mais il acquerrait par la trempe une dureté extraordinaire, comparable seulement à celle des fontes blanches les plus dures.

L'acier fondu doux auquel on ajoute du tungstène réduit jouit d'une résistance très-grande aux charges les plus fortes lorsqu'on l'emploie comme canon de fusil.

Le mélange suivant :

Acier de cémentation très-carburé.....	0k,200
Fer de bonne qualité.....	0 ,800
Wolfram réduit.....	0 ,020
	<hr/>
	1k,020

fondu dans un creuset de terre et à une température excessivement élevée a donné, par la coulée, des lingots de métal qui se sont tous forgés sans difficulté et même ont pu être ressués, c'est-à-dire chauffés au blanc soudant.

La cassure du métal recuit était à grains fins et brillants, mais n'offrait

aucun nerf; après la trempe, au contraire, le grain était devenu soyeux et moiré; au lieu de se casser net, sous le choc du marteau, il a pu être replié sur lui-même, et, pour obtenir une cassure, il a été nécessaire de faire une incision de quelques millimètres dans la barre essayée.

Pour avoir de l'acier semblable à l'acier dur, il a suffi d'augmenter la proportion d'acier de cémentation par rapport à celle du fer, sans changer la quantité de wolfram. L'on a obtenu ainsi des aciers ayant les caractères distinctifs suivants:

Dureté et ténacité considérables, cassure à grain très-fin et moiré, après la trempe, et quelquefois avant, pour les aciers vifs.

Les aciers préparés avec les mêmes matières, mais sans addition de wolfram, ont été reconnus bien inférieurs sous tous les rapports.

L'industrie pourrait tirer un grand parti de cette addition de tungstène. Le prix de l'acier n'aurait à subir au maximum qu'une augmentation de 7 à 8 francs les 100 kilogrammes en comptant à 3 fr. 70 le kilogramme du métal réduit, augmentation vraiment insignifiante par rapport au bénéfice qui en résulterait dans l'emploi de l'acier. (M. CARON.)

On a reconnu la dureté considérable de l'acier au wolfram en imprimant, sur sa surface laissée convexe, le coin original en le soumettant à l'effort réitéré d'un balancier à vis. Ce n'est qu'après dix-huit coups de balancier, suivis chacun d'un réchauffage, que l'on est parvenu à porter l'empreinte au point que cinq à six coups font atteindre ordinairement sur les aciers renommés de la manufacture d'Essen: Mais la ténacité du métal n'est pas en rapport avec son étonnante dureté.

*Acier et argent.* — Lorsqu'on chauffe l'alliage d'acier et d'argent, et qu'on le maintient pendant quelque temps à l'état de fusion, il semble parfaitement homogène et compacte; mais, si on le laisse refroidir et se solidifier, l'argent semble suinter à travers la matière et apparaît en petits globules séparés; lorsque la chaude est lente et faite à une température peu élevée, au lieu de globules, on obtient des filaments minces et allongés, comme ceux de l'argent capillaire, qui se forme sur les minerais argentifères de la zone torride.

L'argent ne s'allie donc point chimiquement avec l'acier ni avec le fer; du moins 1 partie d'argent avec 160, 200 et 400 parties d'acier. Il a fallu 500 parties d'acier contre 1 partie d'argent pour que l'alliage fût homogène. Cet alliage a une très-belle apparence; il est d'une telle dureté, qu'il dépasse à cet égard le meilleur acier fondu, même le Wootz; il ne se gerce ni à la trempe, ni sous le marteau, et produit à la forge des instruments d'une qualité parfaite et des outils d'un usage excellent.

*Acier et platine.* — L'acier allié au platine a moins de dureté que l'acier argenté, mais il a plus de ténacité. Les deux métaux paraissent s'unir en toutes proportions.

On fait d'excellents miroirs avec des parties égales d'acier et de platine. Ils reçoivent un beau poli et ne se ternissent pas. La pesanteur de cet alliage est de 9,862 avant d'avoir été forgé.

Avec 10 pour 100 de platine, l'alliage ne se ternit pas davantage et prend également un assez beau poli.

Pour les objets tranchants, l'alliage qui paraît le plus convenable contient de 1 à 3 pour 100 de platine.

L'acier platifié s'oxyde difficilement.

*Acier et rhodium.* — Le rhodium peut s'allier dans les proportions de 1 à 3 pour 100 avec l'acier. La ténacité de l'acier rhodié est telle, que les instruments tranchants faits avec cette matière peuvent supporter un recuit de 30° Fahrenheit au-dessus de celui qu'on donne au meilleur Wootz. Il forme un beau damassé. 1,5 pour 100 de rhodium uni à l'acier donne un alliage dont la densité est de 7,795.

Cet acier demande à être adouci à une température plus élevée que celle qui est nécessaire à l'acier fondu.

#### EMPLOIS DE L'ACIER.

Depuis longtemps les qualités précieuses de l'acier l'ont fait employer pour la confection des articles de taillanderie et de coutellerie, des outils délicats du graveur, de l'horloger, du ciseleur; pour la tréfilerie, l'éperonnerie, les armes offensives et défensives : sabres, épées, fleurets, baguettes et canons de fusils, cuirasses, etc. Les poinçons, burins, tarauds, limes, râpes, outils de tour, rouleaux, de laminoir, matrices, filières à tirer au blanc, tous objets dont la qualité essentielle est la dureté, exigent l'emploi de l'acier fondu. La tôle d'acier sert à fabriquer les plumes métalliques, les planches destinées à la gravure, les scies et les faux, et tous les objets de bijouterie et d'horlogerie, qui demandent un très-beau poli et une excessive légèreté. D'autre part, l'acier tend de plus en plus à se substituer au fer dans différentes pièces de machines, telles que les tiges de pistons et de tiroirs, les glissières, les bielles et manivelles, les arbres de couche, en un mot, dans tous les cas où le frottement détermine l'usure rapide des surfaces en contact. Depuis quelque temps, l'acier est également appliqué à la confection des essieux et des rails, des bandages de roues, etc.

Nous donnerons ici quelques détails sur la fabrication de plusieurs de ces produits.

*Limes et râpes.* — Les meilleures limes sont prises dans des barres d'acier forgées au marteau, attendu que la texture en est plus compacte que celle du métal étiré au laminoir.

La lame réduite à la dimension et à la forme voulues à l'aide du marteau, est ensuite soumise à un recuit qui a pour but de l'adoucir à la surface et de permettre de la blanchir à la lime ou à la meule.

Après le blanchissage, vient la *taille*. l'ouvrier l'exécute au moyen d'un petit ciseau en acier dur qu'il fait mouvoir sur la lime en frappant dessus avec un marteau par une succession de coups vifs et égaux. L'habitude fait qu'il conserve bien l'uniformité de la profondeur, de la distance et le parallélisme des stries qu'il pratique de cette façon sur la surface

du métal. Pour les limes destinées à limer le bronze, le cuivre et les métaux peu résistants, la taille est *simple*; à celles qui doivent limer le fer et les métaux durs, on donne une seconde taille, transversale à la première, et le résultat prend le nom de *taille croisée*.

Les limes à bois ou râpes se taillent à l'aide d'un ciseau à pointe triangulaire.

La taille achevée, on procède à la trempe; les limes sont recouvertes d'un enduit de cire et de sel marin, et enfournées dans des mouffles. On chauffe, à l'abri de l'air, jusqu'au rouge-cerise, et la trempe se termine comme à l'ordinaire.

Une bonne lime ne doit pas offrir des places noires, qui indiquent ou un défaut dans le recuit, ou qu'elle a été trop chauffée pour la trempe. Le son terne d'une lime est encore un signe certain d'une chaleur trop forte ou inégale.

*Scies, faux.* — Les scies se fabriquent en acier cémenté corroyé, ou en acier fondu.

Le bord de la plaque de tôle destiné à recevoir les dents est d'abord uni sur la meule, et celles-ci se font au moyen d'un emporte-pièce en acier, puis sont repassées à la lime. Viennent ensuite le réchauffage et la trempe. Cette manipulation exige une certaine adresse, car la scie ne demande pas à être trempée fortement. On emploie à cet effet un bain d'huile de lin froide ou légèrement chauffée. Le recuit s'effectue à l'huile flambante. La scie, une fois redressée, est battue sur tous les sens sur une enclume d'acier poli, afin de l'affranchir et de l'harmoniser. Le son est ici un excellent guide pour l'ouvrier habile chargé de cet ouvrage.

L'aiguisage se fait à la meule; et il faut encore un nouveau martelage, un second recuit pour rendre à la scie son élasticité. Après quoi elle est polie au bois ou au buffle et livrée au commerce.

Les faux se fabriquent en acier naturel corroyé. Les nombreux forgeries qu'on exécute pour arriver à la confection complète de ces instruments, offrent sans contredit les meilleurs moyens de reconnaître si l'acier qu'on emploie réunit une grande malléabilité à beaucoup de dureté après la trempe. Les faux, après avoir été forgées, subissent une première trempe dans le suif, et une seconde à l'eau froide; puis elles sont recuites au bleu, soit par un feu de charbon, soit par du sable chaud, et enfin soumises à l'action d'un martinet qui fait disparaître les inflexions occasionnées par la trempe. Le tranchant se forme à l'aide d'un marteau à main et d'une pierre à aiguiser.

Les aciers corroyés de Styrie, et notamment ceux de la petite ville d'Eisenerz, jouissent d'une grande réputation et résistent parfaitement à toutes les épreuves de la fabrication des faux.

*Fil d'acier.* — La tréfilerie d'acier ressemble beaucoup à celle du fer; elle en diffère par la nature de la matière, qui, dans l'acier, exige des recuits répétés, en même temps qu'une plus grande lenteur dans le passage à la filière.

Comme nous l'avons déjà dit, les filières qui servent dans cette opération, sont des bandes plates d'acier sauvage, percées de trous coniques, dont les diamètres décroissent d'une manière presque insensible.

Les fils d'acier sont employés à une foule d'usages dans les arts et dans l'industrie, notamment pour les fils cannelés, les ressorts de montre, les cordes d'instruments de musique et les aiguilles.

Les fils cannelés ou à doucines sont d'abord passés dans un certain nombre de trous et recuits à chaque fois; en dernier lieu, ils sont tirés à travers un trou fait avec soin, de manière à laisser sur toute la longueur du fil une ou plusieurs cannelures, qui représentent les dents d'une roue lorsqu'on coupe le fil à la longueur voulue. La trempe est donnée à la pièce lorsqu'elle est entièrement finie et ajustée.

Les ressorts de montres se font avec du fil d'acier qu'on écrouit sur l'enclume et qu'on ajuste ensuite à la meule. Après quoi, on le chauffe et on le recuit au bleu après l'avoir trempé.

Le fil d'acier employé dans la fabrication des aiguilles doit être d'excellente qualité, très-dur et très-flexible; après avoir été chauffé et trempé, il doit casser sec entre les doigts.

La fabrication des aiguilles comporte une suite d'opérations très-intéressantes, par la délicatesse qu'elles exigent; elle est souvent citée comme preuve des grands avantages qui résultent de la division du travail.

*Tôle d'acier.* — L'acier se réduit en feuilles de tôle plus ou moins minces par des moyens analogues à ceux qu'on emploie pour obtenir la tôle de fer. Ils exigent cependant plus de puissance de compression, attendu que l'acier ne devant pas être porté à une température aussi élevée que le fer, présente plus de résistance que ce dernier.

La tôle d'acier se fabrique principalement avec de l'acier fondu; les tôles d'acier naturel, d'acier puddlé, et d'acier de cémentation, sont d'un emploi très-limité; leur peu d'homogénéité empêche d'obtenir des pièces d'une trempe régulière; la tôle d'acier corroyé n'est pas non plus très-employée; elle se dédouble souvent dans le laminage.

La tôle d'acier fondu est fabriquée dans tous les degrés de dureté :

Le n° 1 convient pour plumes métalliques;

Le n° 2 convient pour fraises, pour divers outils exigeant une grande dureté et pour les planches de la gravure à l'eau-forte;

Le n° 3 est utilisé pour ressorts de serrurerie, lames de râpes, de coupe-racines, planches pour la gravure au burin;

Le n° 4 est le degré le plus convenable pour la taillanderie et les ressorts de bandages;

Enfin, le n° 5 convient pour la bijouterie d'acier poli, pour branches de lunettes et pour tous les objets emboutis et fortement contournés.

Depuis quelques années on fabrique des chaudières de machines à vapeur en tôle d'acier fondu.

*Bandages de roues, rails de chemins de fer.* — La fabrication de l'acier

fondu à bon marché, par le procédé Bessemer, rendra un service véritable aux chemins de fer : on pourra faire en acier les pièces de la voie qui fatiguaient trop. Les rails d'acier commencent à remplacer les rails en fer, et on estime que la durée de ces pièces est ainsi triplée. Les bandages des roues exigent une matière dure, compacte et uniforme, conditions qui n'existent pas dans les bandages en fer. Ces derniers, usés de 0<sup>m</sup>,0022 à 0<sup>m</sup>,0032, doivent être tournés de nouveau, ce qui, à cause des irrégularités d'usure, oblige à enlever en moyenne 0<sup>m</sup>,0064 d'épaisseur. Les bandages en acier puddlé ne sont mis au tour que lorsqu'ils sont usés de 0<sup>m</sup>,0027, et on ne leur enlève que 0<sup>m</sup>,0053; ceux en acier fondu s'usent avec une telle régularité, qu'en passant au tour, ils ne perdent que 0<sup>m</sup>,0038 de leur épaisseur.

---

#### ANALYSE DES MINÉRAIS ET MINÉRAUX DE FER (1).

Nous allons faire connaître les méthodes à employer dans l'analyse des minerais de fer et des produits métallurgiques qui ont été décrits précédemment.

#### MÉTÉORITES.

On sait que les météorites peuvent se diviser en deux classes, qui comprennent : 1° des substances métalliques, telles que le fer allié au nickel, le fer phosphoré, le fer sulfuré ; 2° les substances siliceuses comparables à celles qui constituent les roches ordinaires. On a trouvé dans quelques aérolithes un composé défini de fer, de nickel et de phosphore ; il est en grains ou en paillettes, d'un jaune assez vif, doués de l'éclat métallique. Sa composition se rapproche, d'après quelques chimistes, de la formule : Ni<sup>2</sup>Fe<sup>4</sup>Ph.

Nous allons décrire les méthodes qui doivent être suivies dans l'analyse de ces deux espèces de météorites.

**FER MÉTÉORIQUE.** — Les analyses faites jusqu'à présent ont signalé dans les fers météoriques des traces de cobalt, de manganèse, d'arsenic, de soufre et de cuivre. De tous ces corps, le cobalt et le nickel seuls se présentent quelquefois en proportion appréciable.

**ANALYSE.** — L'analyse des fers météoriques présente de grandes difficultés, elle exige des opérations nombreuses et très-longues. Les résultats sont toujours assez incertains, d'abord parce qu'il s'agit de déterminer des quantités très-faibles de différents métaux dont les séparations ne se font pas avec netteté, ensuite, parce qu'il faut diviser l'analyse en plusieurs parties, faites sur des fragments différents.

A l'aide d'un ciseau trempé très-dur, on détache un grand nombre de

(1) Cette partie analytique, relative aux minerais et minéraux de fer, est empruntée à l'important *Traité d'analyse* de M. Rivot.

petits fragments de l'aérolithe : on observe avec attention si le tranchant de l'outil se casse, et, dans ce cas, on recherche avec soin les éclats. Les fragments sont ensuite mélangés de manière à produire une espèce de sable d'une homogénéité relative, puis on passe à l'analyse.

1° *Recherche des métaux.* — On attaque 5 ou 6 grammes de la matière par l'acide chlorhydrique. L'hydrogène, qui se dégage, entraîne le soufre, le phosphore et l'arsenic. La liqueur contient, ou du moins peut contenir, fer, nickel, cobalt, manganèse, chrome, cuivre, magnésium. Après l'avoir étendue d'eau, on y fait arriver un courant un peu rapide d'hydrogène sulfuré. On bouche la fiole lorsque le liquide est saturé de gaz, et on laisse en repos pendant douze heures. Après ce temps, on filtre, et on lave à l'eau bouillante le filtre et le précipité.

Il ne peut y avoir sur le filtre que du soufre et du sulfure de cuivre, que le grillage dans une capsule de porcelaine convertit en oxyde et sulfate de cuivre, adhérent à la couverture de la capsule. Le résidu traité par quelques gouttes d'acide azotique, s'y dissout, et, en ajoutant de l'ammoniaque à la solution étendue d'eau, on met en évidence la présence du cuivre par la coloration bleue de la liqueur. On reconnaît aisément à l'intensité de la couleur bleue, s'il est possible de déterminer la proportion du métal. Dans ce cas, on précipite de nouveau le cuivre à l'état de sulfure par le sulfhydrate d'ammoniaque. Généralement ce métal est en quantité trop faible pour qu'on puisse le peser ; mais on peut évaluer approximativement sa proportion d'après l'intensité de la couleur du liquide ammoniacal.

Pour doser le nickel et le cobalt, on ajoute de l'acide acétique à la liqueur acide, filtrée et débarrassée de son hydrogène sulfuré, puis on sature par l'ammoniaque. En faisant arriver de l'hydrogène sulfuré en grand excès et laissant en repos pendant vingt-quatre heures, le nickel et le cobalt se précipitent en totalité à l'état de sulfures ; le fer l'est seulement en partie ; le manganèse, le chrome, le magnésium et l'autre portion du fer restent dissous.

Après lavage, les sulfures sont dissous dans l'acide chlorhydrique auquel il est bon d'ajouter quelques gouttes d'acide azotique. Sous l'action de la chaleur, l'hydrogène sulfuré se dégage et le soufre se rassemble ; on le sépare par filtration. Dans la liqueur chlorhydrique, le fer se trouve à peu près en totalité à l'état de protoxyde, qu'on fait passer à l'état de peroxyde ; il est ensuite précipité par l'ammoniaque.

Les oxydes de cobalt et de nickel sont presque entièrement dissous ; pour les enlever en totalité au peroxyde de fer, on lave ce dernier deux fois par décantation, puis il est dissous dans l'acide chlorhydrique et précipité de nouveau par l'ammoniaque. Les liqueurs ammoniacales sont légèrement concentrées, et les oxydes de nickel et de cobalt sont précipités par la potasse ; on les pèse ensemble après calcination, et on les sépare, comme nous l'indiquerons plus tard, à l'article *Cobalt*. Quant au peroxyde de fer de ce dosage partiel, on le pèse après l'avoir calciné.

Nous avons dit que la liqueur acétique contient l'autre partie du fer et la totalité du chrome, du manganèse et du magnésium. Après addition d'un peu d'acide tartrique et traitement à l'hydrogène sulfuré, on sature peu à peu les acides par l'ammoniaque : le fer et le manganèse sont entièrement précipités à l'état de sulfures, tandis que le chrome et le magnésium restent en dissolution.

La liqueur reposée est séparée du dépôt par décantation, et remplacée par de l'eau chargée d'un peu de sulfhydrate et de quelques centigrammes d'acide tartrique. On décante une seconde fois, après avoir agité et laissé reposer la liqueur. Il n'y a pas lieu de pousser plus loin le lavage des sulfures de fer et de manganèse.

Ces sulfures, traités par la méthode ordinaire, sont transformés en oxydes de fer et de manganèse, et il ne reste plus qu'à constater la présence de ce dernier métal en faisant chauffer le peroxyde de fer avec de l'azotate de potasse, du carbonate de soude et de la potasse caustique. En attaquant la matière fondue par une dissolution faible de potasse, il se produit généralement une coloration verte, à peine sensible, indiquant seulement des traces de manganèse. Dans ce cas, on peut faire la somme des deux poids trouvés pour le peroxyde de fer, et négliger le manganèse.

Si, au contraire, la recherche qualitative précédente indiquait une quantité dosable de manganèse, il faudrait recommencer toute la série des opérations sur un poids plus fort de fer météorique, et chercher à faire la séparation des deux métaux, fer et manganèse.

Restent donc le chrome et le magnésium qui sont contenus dans une liqueur renfermant des acides chlorhydrique, acétique et tartrique, de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque. On décompose ce dernier par l'acide chlorhydrique, on chasse l'hydrogène sulfuré par la chaleur, on sépare le soufre par filtration. La liqueur est ensuite évaporée à sec, et le résidu calciné progressivement jusqu'au rouge sombre. Le chrome et le magnésium restent sur la capsule, soit à l'état d'oxydes, soit à l'état de chlorures.

L'aspect et le volume du résidu de la calcination indiquent s'il convient de pousser plus loin les opérations. Le chrome se décèle par la couleur verte de la matière, et alors on dose à nouveau ce métal sur 8 à 10 grammes de l'échantillon proposé. Quant à la détermination du magnésium, les résultats obtenus doivent être considérés comme très-peu certains, car on n'est jamais sûr de la pureté rigoureuse des réactifs employés, et le nombre aussi bien que la longueur des opérations qu'on est obligé de faire avant de peser le phosphate de magnésie viennent encore augmenter cette incertitude.

Si le fer météorique contient du silicium, il en renferme trop peu pour qu'on puisse le mettre en évidence par les moyens usités ordinairement.

Jusqu'à présent, le magnésium, seul de tous les métaux alcalins ter-

reux, a été trouvé dans les divers échantillons de fer météorique analysés.

*Recherche du soufre.* — On traite par l'acide chlorhydrique un peu concentré 4 ou 5 grammes de matière, et on fait passer les gaz dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre. Lorsqu'il se forme un précipité dans cette dissolution, il faut le laver par décantation, l'attaquer ensuite par l'eau régale bouillante, et précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

L'hydrogène sulfuré produit par l'action de l'acide chlorhydrique est disséminé dans un volume relativement énorme d'hydrogène : on a toujours à craindre qu'une partie du gaz n'échappe à l'action absorbante de la liqueur ammoniacale; il faut cependant conduire le dégagement du gaz avec une certaine rapidité, afin de soustraire l'hydrogène sulfuré au contact de l'air de l'appareil. C'est là, d'après M. Rivot, la principale cause d'erreur que présente la méthode indiquée. Il est assez facile de doser exactement le soufre qui s'est déposé à l'état de sulfure de cuivre.

Les autres méthodes de dosage du soufre donnent, pour le cas actuel, des résultats encore moins certains.

*Recherche de l'arsenic.* — La première opération a pour but de constater la présence de ce métalloïde : on attaque par l'eau régale 1 ou 2 grammes de fer météorique, et on sature par l'ammoniaque la liqueur étendue d'eau. Le précipité de sous-arséniate de peroxyde de fer, lavé à l'eau bouillante et desséché à 100°, est réduit en poudre et traité par l'acide sulfurique pur, sans excès d'acide.

Lorsque tout l'oxyde de fer a passé à l'état de sulfate, on étend d'eau et on fait arriver un courant d'acide sulfureux, qui ramène le peroxyde de fer à l'état de protoxyde. La liqueur sulfurique est alors essayée dans l'appareil de Marsh. S'il se produit des taches arsenicales appréciables, on cherche à évaluer la proportion de l'arsenic d'après l'intensité de ces taches et d'après la rapidité avec laquelle elles se produisent.

Pour faire cette appréciation, il est nécessaire d'entreprendre toute une série d'expériences sur des poids connus d'acide arsénieux, en se plaçant dans des conditions identiques avec celles dans lesquelles les opérations ont été faites sur le fer météorique.

*Recherche du phosphore.* — La longueur des opérations qu'on est obligé de faire pour doser le phosphore empêche d'arriver à des résultats aussi exacts que pour l'arsenic. On dissout 4 à 5 grammes de fer météorique dans l'eau régale; on étend de beaucoup d'eau, et on traite par l'ammoniaque ou le sulfhydrate d'ammoniaque. La fiole fermée est abandonnée au repos pendant plusieurs jours, afin de laisser aux sulfures métalliques le temps de se déposer entièrement. La liqueur, après filtration, contient une partie seulement de l'acide phosphorique, même dans le cas où le fer météorique ne renferme que des traces impondérables de chrome et de métaux alcalins terreux : le précipité de sulfure est trop volumineux pour qu'on puisse le laver complètement. La liqueur

sulphhydratée renferme d'ailleurs une proportion assez grande de sulfure de nickel.

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique très-étendu, en évitant avec soin de mettre un excès d'acide; le sulfure de nickel se précipite, et on chauffe la liqueur filtrée pour chasser l'hydrogène sulfuré, en filtrant une seconde fois. Comme l'acide phosphorique est toujours en quantité extrêmement faible, il faut concentrer le liquide par évaporation, saturer l'acide par l'ammoniaque, et verser un peu de sulfate de magnésie ammoniacal. Lorsqu'il se produit un précipité de phosphate double, il adhère en totalité aux parois de la fiole : il n'est pas possible de le peser exactement, et il faut se borner à une évaluation approximative.

La recherche du phosphore est donc seulement qualitative; de plus, le résultat est incertain, soit qu'il se produise un précipité appréciable de phosphate double de magnésie et d'ammoniaque, soit que le sulfate de magnésie ammoniacal ne donne lieu à aucune trace de précipité. Il y a incertitude dans le premier cas, parce qu'on a dû employer une grande proportion de sulfhydrate et que ce réactif renferme souvent des traces d'acide phosphorique. Pour lever les doutes, M. Rivot conseille, ou de préparer au laboratoire le sulfhydrate qu'on va employer, ou bien d'essayer le réactif du fabricant, en opérant sur un volume égal à celui dont on s'est servi dans l'analyse.

Dans le second cas, l'incertitude provient principalement du chrome, du magnésium, etc., que peut contenir la matière à analyser; ces métaux ne forment pas de sulfures par voie humide, et leurs oxydes donnent des phosphates insolubles dans l'ammoniaque.

Nous avons déjà dit que de très-faibles proportions de magnésium échappent facilement aux recherches chimiques; il est même tout à fait impossible de constater la présence de ce métal lorsque le fer météorique contient un peu de phosphore. On conclut de là que, pour le phosphore et le magnésium, les résultats négatifs obtenus par les expériences, n'indiquent pas nettement l'absence de ces corps dans l'échantillon proposé.

La présence du carbone est encore plus difficile à constater que celle du phosphore; nous en parlerons à l'analyse des fontes, aciers et fers.

En résumé, il est possible de reconnaître avec certitude et de doser avec une approximation suffisante : le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le chrome, l'arsenic; on peut constater la présence du manganèse et du soufre; quelquefois il est possible de reconnaître le phosphore et le magnésium; mais, dans la plupart des cas, il n'est pas permis d'affirmer que les fers météoriques ne contiennent pas de phosphore et de métaux alcalins terreux, alors même que dans les expériences on ne trouve pas les plus faibles traces de ces corps. (M. Rivot.)

PIERRES MÉTÉORIQUES. — Les météorites pierreux contiennent en général des globules de fer météorique disséminés dans leur masse; elles renferment souvent aussi de la pyrite non magnétique en petits cristaux brillants.

L'examen chimique de ces pierres comprend de nombreuses opérations, l'analyse en est difficile et le dosage de quelques-uns de leurs éléments est quelquefois incertain.

*Analyse.* — On doit commencer par déterminer rigoureusement la densité de la pierre que l'on se propose d'analyser, en ayant soin d'opérer sur plusieurs morceaux, pris dans diverses parties de la masse.

On concasse ensuite plusieurs fragments d'un poids connu dans un mortier cylindrique en acier : la partie pierreuse et la pyrite se réduisent facilement en poudre ; quant aux globules de fer météorique, ils s'aplatissent ordinairement par le choc.

La matière concassée est versée ensuite dans une capsule à fond plat, et, au moyen d'un barreau aimanté, on isole les globules métalliques aplatis auxquels adhère encore une petite quantité de la partie pierreuse ; pour enlever celle-ci, il est nécessaire de triturer le produit à plusieurs reprises dans un mortier d'agate et de séparer chaque fois la partie métallique au moyen de l'aimant.

Les proportions relatives de la partie pierreuse et de la partie métallique sont très-variables dans les météorites pierreux qui ont été examinés ; on doit par conséquent s'efforcer de déterminer exactement ces quantités.

Lorsque les particules métalliques attirables à l'aimant sont débarrassées pour ainsi dire de la gangue qui les enveloppe, on les soumet à l'analyse chimique en suivant les règles prescrites pour l'examen du fer météorique.

Quant à la partie pierreuse non attirable, on la porphyrise soigneusement de manière à la réduire en poudre impalpable.

Cette portion est formée de plusieurs silicates multiples, et elle renferme en outre très-souvent de la pyrite non magnétique séparable en partie par lévigation ; mais ce moyen de séparation de la pyrite n'est pas applicable pour une analyse quantitative.

En traitant la matière par l'acide chlorhydrique concentré, le soufre se dégage à l'état d'acide sulfhydrique que l'on fait passer dans une dissolution ammoniacale d'un sel de cuivre, le précipité de sulfure de cuivre formé contient le soufre de la pyrite ; on le dose après oxydation à l'état de sulfate de baryte.

Quelquefois le soufre ne se trouve pas complètement éliminé par l'action de l'acide chlorhydrique ; pour s'en assurer, il faut verser dans le matras où l'attaque s'est faite un peu d'acide azotique pur et renouveler l'ébullition de manière à compléter la réaction : il se forme alors de l'acide sulfurique que l'on combine également avec la baryte pour le dosage définitif.

La quantité de soufre obtenue fournit le poids de la pyrite.

L'action de l'acide chlorhydrique s'exerce non-seulement sur la pyrite, mais encore sur une portion des silicates de l'aérolithe : on sépare, au moyen du filtre, la dissolution du résidu insoluble qui doit être traité à

part. On le soumet d'abord à l'action d'une dissolution faible de potasse pure pour dissoudre la silice gélatineuse provenant des silicates attaqués, on lave le filtre avec soin à l'eau bouillante, puis on prend le poids du résidu insoluble pour le soumettre ensuite à un autre traitement.

La dissolution alcaline de silice est acidulée par l'acide azotique et soumise à l'évaporation; en reprenant par l'eau, on retrouve la silice insoluble dans les acides.

La solution chlorhydrique évaporée abandonne aussi souvent une petite quantité de silice; on la sépare des parties solubles qui l'accompagnent au moyen de l'eau acidulée, puis on la recueille sur un très-petit filtre pour la joindre ensuite à celle obtenue dans l'opération précédente.

La liqueur débarrassée de la silice contient les sels de fer, d'alumine, de magnésie et de chaux, ainsi que des sels de potasse et de soude. On suroxyde le fer par le chlore, puis on ajoute à la liqueur un excès de carbonate d'ammoniaque. Le fer, l'alumine et la chaux sont précipités, on les recueille et on les sépare ensuite par les moyens ordinaires; la magnésie et les bases alcalines restent en dissolution; il faut beaucoup de temps et des soins minutieux pour séparer ces bases complètement, surtout quand on doit doser les alcalis à part. L'emploi du phosphate d'ammoniaque bien pur donne des résultats assez satisfaisants, mais il faut avoir soin de laisser reposer le liquide pendant douze heures dans un endroit chaud ou de l'évaporer à siccité et de reprendre ensuite le résidu par l'eau.

La partie pierreuse insoluble dans l'acide chlorhydrique peut être traitée par l'acide fluorhydrique ou par le fluorhydrate d'ammoniaque et l'acide sulfurique; on s'assure que l'attaque a été complète au moyen de l'acide chlorhydrique étendu: s'il reste une partie insoluble, il faut recommencer le traitement jusqu'à ce que le produit se dissolve entièrement.

Quand on peut disposer d'une quantité suffisante de la pierre, le traitement par l'acide fluorhydrique sert exclusivement au dosage des alcalis et on fait un autre traitement au creuset d'argent, comme pour l'analyse ordinaire des silicates.

Dans le cas contraire, si l'on n'a qu'un fragment de deux ou trois grammes de la pierre, on utilise le produit résultant de l'action de l'acide fluorhydrique pour la détermination de tous les oxydes, et la silice se dose alors par différence.

Supposons ce dernier cas: on a dans la liqueur acide tous les oxydes du silicate désagrégé, on y trouve aussi souvent de l'oxyde de chrome provenant du fer chromé; on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque à la dissolution, puis on y verse un excès de carbonate d'ammoniaque, le précipité formé est recueilli et lavé à l'eau chaude, les oxydes qu'il contient sont ensuite séparés par les procédés ordinaires.

Quant à la portion non précipitable par le carbonate d'ammoniaque,

en présence d'un excès du chlorhydrate de la même base, elle renferme les sels alcalins et de magnésie, mais elle peut contenir en outre du manganèse et du nickel; en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique gazeux dans la liqueur alcaline ammoniacale, on précipite ces deux métaux à l'état de sulfures, on laisse le dépôt se faire lentement à l'abri de l'air, on décante la liqueur et on la porte à l'ébullition; après le refroidissement, on précipite la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. L'excès du réactif ammoniacal employé doit être ensuite éliminé par le nitrate de bismuth ou le nitrate de plomb; quel que soit le réactif employé, il faut séparer l'excédant des sels alcalins au moyen de l'acide sulfhydrique, porter ensuite le liquide à l'ébullition, puis l'évaporer à une douce chaleur jusqu'à cristallisation.

La séparation de la potasse de la soude se fait, comme à l'ordinaire, par le chlorure de platine; finalement, il ne doit rester qu'un sel de soude que l'on dose à l'état de sulfate.

Il est nécessaire dans tous les cas de soumettre à l'analyse spectrale une portion des sels alcalins, avant le traitement par le chlorure de platine.

Il est à présumer qu'il existe dans les pierres météoriques, d'autres substances alcalines que la potasse et la soude; l'examen microscopique semble l'indiquer, mais jusqu'ici on n'a pas pu positivement s'en assurer.

*(Extrait d'un travail inédit de M. Cloez sur l'analyse des météorites.)*

Aux analyses de pierres météoriques déjà données page 218, nous joindrons la suivante, faite par M. F. Pisani, sur l'aérolithe tombé le 7 décembre 1863 à Tourinnes-la-Grosse, près Louvain (Belgique).

Ce nouvel aérolithe ressemble par sa couleur à la plupart des autres: on voit disséminés dans sa masse des grains de fer météorique et de pyrite non magnétique.

Sa densité en gros fragments est de 3,525.

Il renferme pour 100 :

Fer.....	11,05	Protoxyde de fer.....	13,89
Nickel.....	1,30	Protoxyde de manganèse... traces.	
Étain.....	0,17	Magnésie.....	24,40
Soufre.....	2,21	Chaux.....	2,61
Fer chromé.....	0,71	Soude avec potasse ... ..	2,26
Silice.....	31,47		
Alumine.....	3,65		99,72

Ces éléments sont répartis de la manière suivante :

Fer avec nickel, étain et traces de phosphore.	8,67
Pyrite.....	6,06
Fer chromé.....	0,71
Silicates.....	84,28
	99,72

La partie des silicates, attaquable par l'acide chlorhydrique, est de 48,90 p. 100.

Partie inattaquable, §1,10 p. 100.

*Partie attaquable.*

		OXYGÈNE.	RAPPORT.
Silice.....	17,10	9,12	1
Alumine.....	0,73		
Protoxyde de fer.....	10,35	2,29	} 10,21
Magnésie.....	19,80	7,92	
Chaux.....	0,64		1
Soude et potasse.....	0,03		
	<hr/>		
	48,65		

*Partie non attaquable.*

		OXYGÈNE.	RAPPORT.
Silice.....	27,20	14,49	2
Alumine.....	3,59	1,67	} 8,05
Protoxyde de fer.....	6,10	1,35	
Magnésie.....	9,12	3,65	1
Chaux.....	2,45	0,70	
Soude et potasse.....	2,65	0,68	
	<hr/>		
	51,11		

Les rapports d'oxygène de la partie attaquable sont comme toujours ceux du péridot. Pour la partie inattaquable, on a presque le rapport 2 : 1, mais il est probable qu'il y a en même temps un feldspath, à cause de la présence des alcalis et de l'alumine.

## PEROXYDE DE FER ANHYDRE.

Nous rappellerons ici les principaux minerais de fer constitués par le peroxyde anhydre, savoir :

Le *fer oligiste métalloïde* et le *fer oligiste spéculaire* ;

Le *fer oligiste micacé* ;

Les *minerais violets* ;

L'*hématite rouge* ;

Le *fer oxydé rouge, compacte, granulaire* ou *terreux*.

Le fer oligiste, parfaitement porphyrisé, est difficilement attaqué par l'acide chlorhydrique : on ne parvient, en général, à le dissoudre complètement qu'en prolongeant pendant plusieurs jours l'action de l'acide très-concentré, et à une température de 80 ou 90°.

En opérant ainsi, on s'expose à des pertes notables, les vapeurs acides entraînant toujours une quantité fort appréciable de chlorure de fer : il convient de commencer l'analyse de ces minerais par la réduction de l'oxyde de fer au moyen de l'hydrogène. Il est du reste très-rare qu'il soit utile d'en faire une analyse complète : on reconnaît aisément aux caractères extérieurs la nature des gangues et des minéraux qui accompagnent le peroxyde de fer ; l'essai par voie sèche, suivi de l'analyse de la fonte, donne aux industriels tous les renseignements qui peuvent leur être utiles.

Le fer micacé est un peu plus facilement attaqué par l'acide chlorhydrique que le fer oligiste cristallisé ou cristallin.

On exploite dans un certain nombre de pays, notamment en Belgique, des amas puissants de minerais de fer, qui contiennent le peroxyde anhydre sous un état intermédiaire entre l'état cristallin et l'état compacte ; on les désigne ordinairement sous le nom de *minerais violets*. Leur texture est un peu feuilletée, presque schisteuse ; ils sont d'un rouge violacé, tirant sur le gris métallique. Intimement mélangés avec du quartz et de l'argile, plus rarement avec du carbonate de chaux et avec du sulfate de baryte, ils contiennent assez souvent de l'oxyde de manganèse et quelquefois du phosphate de fer. Ils tachent un peu les doigts et le papier, comme le fer micacé, mais à un degré bien moindre ; leur poussière est d'un rouge presque vif.

Ces minerais sont de très-bonne qualité et donnent des fontes excellentes, lorsqu'ils ne renferment pas de phosphate de fer et de sulfate de baryte ; il est toujours indispensable de les analyser avec attention avant de les employer dans les hauts fourneaux.

Leur analyse est assez compliquée ; elle présente aussi cette difficulté spéciale que l'oxyde de fer n'est pas aisément dissous en totalité par l'acide chlorhydrique.

L'hématite rouge est plus facilement attaquée par l'acide chlorhydrique que le fer oligiste ; il faut cependant encore faire agir pendant longtemps l'acide très-concentré, et chauffer jusqu'à 90° environ.

La même difficulté existe pour le fer oxydé rouge ; assez généralement on ne parvient à dissoudre la totalité du fer qu'après avoir réduit l'oxyde par l'action de l'hydrogène,

(M. RIVOT.)

Nous citerons quelques résultats numériques et nous donnerons un exemple simple d'analyse, celle d'une hématite rouge contenant un peu d'oxyde de manganèse, ayant pour gangue du quartz et de l'argile.

	FER OLIGISTE d'Aïn-Mokta (Algérie)	FER MICACÉ de Sardaigne.	FER OLIGISTE compacte de Venise (Valais).	MINÉRAI ROUGE compacte de Tierra (Aragon).
Peroxyde de fer.....	90,30	98,90	92,50	88,00
Fer titané.....	7,25	"	"	"
Quartz.....	1,35	1,10	7,50	12,00
	98,90	100,00	100,00	100,00

	MINÉRAI ROUGE du Tassau.	MINÉRAI ROUGE de Thostes (Côte-d'Or).	MINÉRAI OLIGISTE du cap Falcon (Algérie).
Peroxyde de fer.....	67,70	76,60	81,65
Quartz et argile.....	16,50	12,50	13,40
Silice.....	4,40	»	»
Alumine.....	5,80	5,50	»
Carbonate de chaux.....	1,20	»	»
Acide phosphorique.....	0,30	traces.	»
Eau.....	4,10	4,60	1,20
Acide titanique.....	»	»	1,25
Oxyde de manganèse.....	»	»	2,50
	100,00	99,20	100,00

ANALYSE. — L'analyse de l'hématite rouge dont nous avons parlé comporte deux opérations distinctes :

1° On calcine 5 grammes de minerai dans une atmosphère non réductrice, puis on pèse la matière calcinée. La perte de poids, ordinairement très-faible, comprend l'eau et l'oxygène abandonnés par l'argile et par l'oxyde de manganèse ; le fer et le manganèse sont amenés à l'état de peroxyde de fer et d'oxyde rouge de manganèse.

2° On soumet 3 grammes du minerai à l'action de l'hydrogène pur et sec, en élevant lentement la température jusqu'au rouge. La totalité de l'oxyde de fer est ainsi réduite, sans qu'il se produise de silicate de fer ; mais il est impossible d'empêcher la formation du silicate de manganèse.

Après refroidissement dans l'hydrogène, on traite à froid la matière par l'acide chlorhydrique très-étendu, qui dissout la totalité du fer et la majeure partie de l'oxyde de manganèse, sans attaquer sensiblement l'argile ni le silicate de manganèse qui a pu se former.

La partie insoluble est lavée par décantation, puis traitée par l'acide chlorhydrique un peu concentré ; on évapore à sec et on reprend par l'acide chlorhydrique. Le résidu est lavé à l'eau bouillante, séché, calciné et enfin pesé. Il peut contenir du quartz, de l'argile inattaquée et de la silice. En examinant la matière à la loupe, on constate si elle renferme du quartz en quantité appréciable.

Les deux liqueurs acides contiennent : la première, un peu de manganèse et la totalité du fer ; la seconde, un peu de manganèse et d'alumine.

A la première, on ajoute de l'acide chlorhydrique, et on fait passer un peu de chlore. Après quelques heures, on chauffe doucement à 40 ou 50°, jusqu'à ce que toute odeur de chlore ait disparu. L'ammoniaque en grand excès précipite alors la liqueur, et le précipité est lavé et séché, puis pesé après calcination. L'oxyde de manganèse est ordinairement en proportion très-faible dans les hématites ; et l'ammoniaque le précipite en même temps que le peroxyde de fer.

Ces deux oxydes mélangés sont redissous dans l'acide chlorhydrique et séparés comme il a été indiqué.

La seconde liqueur contient seulement de très-petites quantités d'oxyde de manganèse et d'alumine, et l'évaluation du premier de ces corps présente seule quelque importance. Leur séparation s'effectue par une des méthodes décrites précédemment. (M. Rivot.)

PEROXYDE DE FER HYDRATÉ.

Aux variétés de l'espèce *fer oxydé hydraté*, qui ont été déjà indiquées, à l'article *Minéraux de fer*, nous ajouterons les *Ogres* et les *Minerais compactes*, et nous examinerons toutes ces variétés au point de vue de leur composition et de la manière dont elles se comportent en présence des réactifs.

*Hématite brune.* — Les hématites renferment très-souvent de l'oxyde de manganèse intimement mélangé avec l'oxyde de fer. Ces minerais manganésifères, traités convenablement dans les hauts fourneaux, donnent facilement des fontes blanches lamelleuses, à 3 ou 4 p. 100 de manganèse, et possèdent à un très-haut degré la propension aciéreuse. Les hématites renferment assez fréquemment, en mélange intime, du quartz et de l'argile; elles contiennent moins souvent du calcaire ou de la dolomie, et très-rarement du sulfate de baryte.

On n'y rencontre presque jamais de soufre, de phosphore ou d'arsenic.

Le tableau suivant donne la composition de quelques hématites brunes.

	DAZ	RANCIÉ (ARIÈGE).			SONMO-ROSTRO
	(CANDÈS).				(près de Bilbao).
Peroxyde de fer.....	70,00	74,00	79,00	75,00	75,05
Oxyde de manganèse..	1,50	4,50	6,50	6,00	1,45
Argile.....	14,50	11,50	2,50	"	12,50
Quartz.....	"	"	"	11,00	"
Eau.....	13,25	10,00	12,00	8,00	11,00
	99,25	100,00	100,00	100,00	100,00

Les hématites, ainsi que toutes les autres variétés de minerais hydratés, sont attaquables par la plupart des acides un peu concentrés, notamment par les acides chlorhydrique, azotique et oxalique. L'acide acétique très-étendu, agissant à froid, exerce une action dissolvante très-faible sur l'oxyde de fer; le même acide, concentré à l'aide de la chaleur, ne dissout que très-difficilement la totalité de cet oxyde.

*Fer oxydé géodique.* — Le fer oxydé géodique renferme très-fréquemment du quartz, de la silice, des silicates facilement attaquables par les acides de l'argile, du carbonate de chaux, et plus rarement de la dolomie; du sulfate de baryte, du sulfate de chaux, du sous-sulfate de fer, des sulfures, principalement de la galène et de la pyrite de fer; des sous-arséniates et des phosphates; des oxydes, carbonates, silicates, sulfates

ou sous-sulfates, etc., de zinc, de plomb et de cuivre. Quelques minerais renferment de l'acide antimonique ; plusieurs même sont aurifères et argentifères. La majeure partie du fer se trouve dans ces minerais à l'état de peroxyde hydraté ; il est impossible de déterminer quelle proportion d'eau renferme cet hydrate. Les acides azotique et chlorhydrique étendus le dissolvent facilement et d'une manière complète.

	FER OXYDÉ GÉODIQUE				
	D'ATTIGNEVILLE (Vosges).	DE RÉGNÉVILLE (Manche).	DE TORRENT (Pyrén.-Orient.).	DE VIMOUZY (Puy-de-Dôme).	BOGLOGNE-S.-MER.
Peroxyde de fer.....	69,50	81,30	80,00	67,00	63,00
Oxyde de manganèse..	»	»	6,15	»	»
Chaux.....	3,50	»	»	»	»
Alumine.....	»	1,20	1,45	»	»
Acide phosphorique...	0,20	0,60	0,75	0,25	1,55
Quartz et argile.....	12,00	5,00	1,15	19,40	21,00
Eau, acide carbonique.	14,00	11,00	10,00	13,20	14,10
	99,20	99,10	99,50	99,85	99,65

*Minerais en grains.* — Ces minerais contiennent du peroxyde de fer hydraté intimement mélangé avec du quartz, de l'argile, des marnes ; ils renferment très-rarement du phosphore, de l'arsenic et du soufre ; ils ne sont pas ordinairement manganésifères.

Les six analyses suivantes font connaître leur composition :

	DUN-LE-ROY.	SCHWABWEILER	COSNE.	BRIQUÈRE.	VOUGEOT (Côte-d'Or).	LA CHAPELLE (Nièvre).
Peroxyde de fer.....	55,00	31,50	48,50	35,00	54,00	57,50
Alumine.....	3,25	2,00	3,25	2,00	3,25	2,60
Silice.....	1,50	0,25	1,50	1,00	1,10	1,40
Chaux.....	»	»	»	»	4,00	1,10
Oxyde de manganèse..	»	2,90	»	»	»	»
Sable et argile.....	23,60	53,60	35,00	51,60	23,60	18,90
Eau, acide carbonique.	16,50	9,30	11,20	9,70	13,50	17,70
	99,85	99,55	99,45	99,30	99,45	99,20

*Minerais oolithiques.* — Les petits grains qui composent ce minerai renferment, outre le peroxyde de fer, de l'alumine hydratée, de la silice, du quartz, du carbonate de chaux et de l'argile calcaire.

Certaines couches contiennent des grains d'une nature toute différente, irrégulièrement disséminés dans la masse minérale ; les uns sont terreux et bleuâtres, et paraissent formés de silicate d'alumine et de protoxyde de fer ; ils sont légèrement magnétiques ; d'autres, également attirables à l'aimant, contiennent de l'acide titanique, des oxydes de fer et de manganèse ; ils peuvent être considérés comme du fer titané.

La fonte produite par ces minerais est généralement assez cassante, et contient une proportion notable de silicium et de phosphore.

	MINERAIS OOLITHIQUES			
	D'ARS-S.-MOSELLE.	DE HAYANGES (Moselle).	D'EURVILLE (Haute-Marne).	DE BOULOGNE-SUR-MER.
Peroxyde de fer.....	63,40	65,00	60,00	35,20 54,00
Alumine.....	1,10	0,60	5,20	0,60 1,10
Chaux.....	3,60	5,30	5,10	" "
Silice.....	3,00	2,20	10,50	2,50 3,50
Sable et argile.....	13,30	9,00	2,00	52,10 28,30
Acide phosphorique.....	0,55	traces.	0,30	traces. 0,10
Eau, acide carbonique...	14,65	17,35	16,40	9,20 12,50
	99,60	99,45	99,50	99,60 99,80

*Ocres.* — Les ocres sont des mélanges intimes d'argile et de calcaire, avec du peroxyde de fer anhydre ou hydraté. Ces matières se présentent en couches peu puissantes, dans les terrains secondaires et même dans les terrains tertiaires. Lorsque la proportion d'oxyde de fer est un peu grande, ces couches sont exploitées comme minerais de fer. On ne donne le nom spécial d'*ocres* qu'aux dépôts ferrugineux susceptibles d'être employés comme matières colorantes, et contenant moins de 15 à 20 p. 100 d'oxyde de fer.

Le tableau qui suit donne une idée de la composition de ces terres ferrugineuses.

	OCRE ROUGE D'AIX.	OCRE DE VIS-ARTOIS (Pas-de-Calais).	OCRE DE ST-GEORGE (Cher).	OCRE JUEUX de Boulogne-sur-Mer.
Peroxyde de fer.....	23,00	5,30	23,00	28,00
Alumine.....	4,50	17,00	3,25	6,50
Silice.....	7,60	14,20	4,60	11,60
Chaux.....	traces.	"	2,50	traces.
Sable fin et argile.....	50,40	62,50	58,05	48,00
Eau, acide carbonique..	14,50	0,60	8,60	5,60
	100,00	99,60	100,00	99,70

*Minerais compactes.* — Ces minerais remplissent ordinairement des cavités, souvent de grandes dimensions, à la séparation de deux terrains différents, ou dans les calcaires jurassiques. Ils sont moins foncés que l'hématite; leur texture est compacte et leur cassure irrégulière.

Ces minerais contiennent rarement une forte proportion d'oxyde de manganèse; ils sont mélangés très-irrégulièrement avec des matières terreuses, carbonate de chaux, dolomie, quartz, argile, alumine hydratée, et même sulfate de baryte. Ils sont généralement très-estimés, car ils ne renferment presque jamais de soufre, de phosphore

ni d'arsenic. Voici la composition de quelques-uns de ces minerais.

	CARRIÈRE NATTIER (Areyron).	MIXAS GERARÈS (Brésil).	NÉBOUDJA (Algérie).	MINERAIS ALUMINÉS DES BLOUX.		
Peroxyde de fer.....	77,00	78,40	57,25	40,20	35,50	20,00
Oxyde de manganèse..	3,40	2,60	3,50	"	"	"
Chaux.....	"	"	10,00	"	1,00	1,25
Magnésie.....	"	"	2,00	"	"	"
Alumine.....	1,20	"	1,60	34,10	44,00	48,40
Silice.....	"	"	"	11,00	5,50	8,70
Argile.....	4,00	5,30	4,00	"	"	"
Quartz.....	"	"	"	"	"	"
Eau, acide carbonique	14,40	13,70	21,00	14,00	13,50	21,10
	100,00	100,00	99,35	99,30	99,50	99,45

(M. Rivot.)

ANALYSE. — Il est très-rare qu'on fasse l'analyse exacte et complète des minerais de fer avant de les exploiter; car le mode de traitement métallurgique fait passer dans les laitiers et dans la fonte des proportions variables des corps étrangers, et on ne peut tirer des conclusions certaines de la composition des minerais, déterminée avec exactitude, qu'en faisant l'étude complète de toutes les matières chargées dans le haut fourneau, de tous les produits obtenus, et en répétant cette étude pour toutes les allures diverses du fourneau. D'autre part, il est extrêmement difficile de doser un peu exactement de petites quantités de soufre, de phosphore, d'arsenic, de manganèse, etc., dans les minerais, dans les fondants, dans les laitiers, dans la fonte. Les opérations analytiques exigent un temps trop considérable pour que les ingénieurs et les directeurs d'usines puissent les entreprendre. On se contente donc généralement de déterminer les proportions des matières terreuses qui doivent concourir à la formation des laitiers; on fait ensuite l'essai par voie sèche, et on cherche à évaluer, dans la fonte donnée par l'essai, le silicium, le soufre, le phosphore, l'arsenic, le manganèse.

Nous emprunterons encore à M. Rivot l'exposé de la marche qu'il convient de suivre pour l'analyse d'un minerai hydraté pouvant contenir: sulfates de chaux et de baryte, silice et quartz; argile partiellement attaquant par les acides; carbonate de chaux; sulfures, et sous-sulfates divers; phosphates de chaux, d'alumine, de fer; sous-arséniates; oxydes ou carbonates de fer, de manganèse, de zinc, de plomb, de cuivre; eau de combinaison. Nous admettons que la substance a été parfaitement desséchée avant d'être soumise à l'analyse.

Pour des minerais hydratés de nature différente, il est nécessaire de modifier les opérations que nous allons exposer; les modifications se déduisent aisément des explications qui ont été données sur la composition ordinaire des divers minerais, et de l'examen minéralogique des échantillons proposés.

*Dosage du plomb, du zinc et du cuivre.* — Nous prendrons ici seulement le cas le plus général, celui d'un minéral contenant très-peu de plomb et de cuivre, mais renfermant quelques centièmes de zinc.

On attaque 25 grammes de minéral par l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide azotique lorsque l'examen minéralogique fait connaître la présence de quelques mouches de galène. On filtre, on étend de beaucoup d'eau et on fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré. Au bout de vingt-quatre heures, le précipité s'est rassemblé au fond de la fiole. Il est formé en grande partie de soufre très-divisé, contenant de la silice lorsque le minéral renferme de l'argile ou des silicates partiellement attaquables par l'acide chlorhydrique. Une certaine quantité de silice est en outre en dissolution dans la liqueur acide.

Dans le soufre et la silice sont disséminés les sulfures de plomb, de cuivre et de zinc. Pour les deux premiers, la précipitation est complète; elle est seulement partielle pour le zinc.

On décante la liqueur, qu'on remplace par de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, et après plusieurs décantations successives, on reçoit le précipité sur un filtre. La matière est desséchée à 100° et le filtre calciné dans une capsule en porcelaine.

Les cendres et le précipité sont dissous dans l'acide chlorhydrique un peu concentré : le soufre et la silice se déposent, et la liqueur contient seulement les trois métaux, plomb, zinc et cuivre.

Pour doser le plomb, on traite d'abord par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque. Ces réactifs précipitent le plomb seul, et à l'état de carbonate. Lorsqu'il s'est formé un léger dépôt blanc, on le recueille sur un filtre; on le lave avec de l'eau chargée de carbonate d'ammoniaque; on le dissout ensuite, sur le filtre même, par l'acide chlorhydrique très-étendu. La liqueur est alors traitée par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque.

Le précipité de sulfure de plomb est reçu sur un filtre pesé d'avance; il est séché à 100° et pesé. L'augmentation du poids du filtre est considérée comme représentant le poids du sulfure de plomb PbS.

On évalue approximativement la proportion du cuivre contenu dans la liqueur ammoniacale colorée en bleu très-clair, en comparant sa coloration à celle de plusieurs liqueurs analogues, de même volume, contenant des quantités connues de cuivre.

Pour le dosage du zinc, on porte le liquide à l'ébullition, et on y verse goutte à goutte une dissolution de sulfure de sodium, jusqu'à ce que la couleur bleue ait entièrement disparu. Le cuivre est ainsi précipité et séparé par filtration. Le zinc se dépose à l'état de sulfure par une addition de sulfhydrate d'ammoniaque dans la liqueur. Le dosage est partiel, puisque l'hydrogène sulfuré ne précipite jamais complètement le zinc dans une liqueur chlorhydrique. Mais, dans un grand nombre de cas, on peut se contenter de cette détermination approximative.

*Recherche du sulfate de chaux.* — On porphyrise 10 grammes du mine-

rai et on les fait digérer pendant trois jours au moins dans 3 litres d'eau environ. La liqueur filtrée est alors divisée en deux parties égales : dans l'une, on détermine l'acide sulfurique, en le pesant à l'état de sulfate de baryte; dans l'autre, on dose la chaux en la précipitant par l'oxalate d'ammoniaque, et la pesant à l'état de sulfate de chaux.

On compare les deux nombres obtenus : le dernier donne le poids du sulfate de chaux que renferme le minerai ; le premier nombre donne l'acide sulfurique de tous les sulfates solubles dans l'eau. En cas de discordance entre les deux nombres, on est averti que le minerai renferme des sulfates solubles autres que le sulfate de chaux. Il faut alors recommencer le traitement du minerai par l'eau, en opérant sur un poids plus fort.

Après avoir filtré, on verse dans la liqueur de l'acide acétique pur; on sature à peu près complètement l'acide par l'ammoniaque; on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré; s'il se produit un précipité, on les sépare par décantation, et on cherche s'il contient du fer, du zinc, du plomb et du cuivre. Dans la liqueur décantée, il ne peut plus rester que de la chaux et un peu de fer, qu'on précipite à l'état de sulfure en saturant par l'ammoniaque. Quant à la chaux, elle est séparée au moyen de l'oxalate d'ammoniaque et pesée à l'état de sulfate de chaux.

Pour les déterminations dont il nous reste à parler, nous admettrons qu'il n'y ait pas lieu de tenir compte des sulfates solubles dont les traces ont pu être constatées par les opérations précédentes.

*Recherche du soufre et de l'acide sulfurique.* — Cette recherche exige deux séries d'opérations.

Dans la première, on détermine l'acide sulfurique des sous-sulfates : on traite 5 grammes de minerai par l'acide chlorhydrique; on verse du chlorure de baryum dans la liqueur acide très-étendue d'eau et filtrée, et on pèse le sulfate de baryte convenablement lavé, purifié et calciné.

Dans la seconde, on évalue le soufre total, c'est-à-dire le soufre des sulfures métalliques et celui des sous-sulfates. On attaque 5 grammes de minerai par l'eau régale, on étend d'eau, et on précipite le sulfate de baryte à l'aide du chlorure de baryum. La comparaison des deux poids de sulfate de baryte permet de calculer les proportions de soufre des sulfures, d'acide sulfurique des sous-sulfates.

*Recherche des acides phosphorique et arsénique.* — On traite 5 grammes de minerai par l'acide azotique; on évapore à sec; on reprend par l'acide azotique, sans chercher à redissoudre la totalité de l'oxyde de fer. On traite ensuite la liqueur acide par la méthode exposée déjà plusieurs fois. Après une addition d'acide sulfurique, on évapore de nouveau jusqu'à l'expulsion totale de l'acide azotique et on ajoute du sulfate d'ammoniaque et de l'alcool. Les acides recherchés se trouvent dans la liqueur alcoolique.

Après avoir filtré et lavé avec de l'alcool les sulfates insolubles, on ajoute beaucoup d'eau, puis on chasse l'alcool par évaporation. Les sul-

fures métalliques sont précipités au moyen de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniaque, et dans la liqueur claire séparée de ces sulfures on verse peu à peu de l'acide chlorhydrique : l'arsenic est complètement précipité à l'état de sulfure mélangé d'une énorme proportion de soufre. Ce corps est ensuite dosé par la méthode connue.

Dans les liqueurs provenant des différentes opérations précédentes, on cherche l'acide phosphorique, qui s'y trouve presque toujours en quantité très-faible.

*Détermination de l'eau et de l'acide phosphorique.* — Dans une capsule de platine pesée d'avance, on calcine 5 grammes de minerai à l'abri du contact de l'air et jusqu'au rouge très-vif. L'eau de combinaison et l'acide carbonique des carbonates sont alors expulsés en totalité : on pèse après refroidissement. La perte de poids est considérée comme provenant de l'eau et de l'acide carbonique chassés. De cette perte on retranche le poids de l'acide carbonique dosé par une méthode connue, en opérant sur 2 grammes de zinc, et la différence représente avec une approximation suffisante la quantité d'eau de combinaison.

*Oxydes métalliques et gangues terreuses.* — La marche qu'il convient d'adopter, pour la détermination des oxydes métalliques et des gangues terreuses, est très-variable : elle doit être modifiée suivant les proportions de soufre, d'acide sulfurique, d'acides phosphorique et arsénique. Nous considérerons seulement le cas le plus simple et le plus ordinaire : nous admettrons que le minerai contient des quantités tellement faibles de sulfures, sulfates, phosphates, arsénates, qu'il est permis de ne pas en tenir compte dans le dosage des oxydes.

On attaque alors 5 grammes de la substance à analyser, par l'acide azotique concentré : lorsque l'oxyde de fer paraît être entièrement dissous, on évapore à sec ; on laisse le résidu exposé pendant 24 heures à une température voisine de 100°, et l'on reprend par l'acide azotique.

Comme il est assez difficile de redissoudre par cet acide la totalité des oxydes de fer et de manganèse, la partie insoluble est presque toujours colorée en rouge ou en brun. Après l'avoir lavée avec de l'eau acidulée d'acide azotique, en procédant seulement par décantation, on l'attaque par l'acide chlorhydrique, on évapore de nouveau à siccité, et l'on reprend par l'acide chlorhydrique.

Le nouveau résidu est reçu sur un filtre, lavé d'abord avec de l'eau chargée d'acide chlorhydrique, ensuite avec de l'eau pure. On sèche, on calcine et on pèse. Les deux liqueurs acides sont réunies.

Le résidu peut contenir : quartz, argile inattaquée, sulfate de baryte, silice existant dans le minerai à l'état d'hydrate, ou bien provenant de la portion d'argile que les acides ont décomposée.

Nous ne nous arrêterons pas à la détermination de ces différentes matières.

Les liqueurs acides, azotique et chlorhydrique, contiennent les oxydes de fer, de manganèse, de zinc ; un peu d'alumine ; la chaux et la ma-

gnésie. Nous avons exposé précédemment les procédés qu'il convient d'employer pour analyser des liqueurs analogues. (M. RIVOT.)

#### FER OXYDULÉ.

Le fer oxydulé contient presque toujours un peu d'oxyde de manganèse; il renferme très-rarement du calcaire, et plus rarement encore des traces de phosphore et d'arsenic. Il se présente sous des aspects très-divers, tantôt en petits cristaux octaèdres, tantôt en masses considérables, à texture cristalline ou presque compacte, dans lesquelles l'oxyde magnétique est mélangé, plus ou moins régulièrement, avec du peroxyde anhydre, du fer titané, du quartz, des schistes, des silicates, quelquefois même avec des pyrites de fer et de cuivre.

Les points les plus importants de l'analyse d'un minerai magnétique contenant du fer titané, sont la détermination de l'acide titanique et celle de l'oxyde de manganèse.

On traite par l'hydrogène pur et sec, au rouge, 4 grammes de minerai pulvérisé et passé au tamis de soie. Après refroidissement dans l'hydrogène, on attaque par l'acide azotique un peu concentré; on évapore à sec et on reprend par l'acide chlorhydrique, en prenant toutes les précautions nécessaires dans l'analyse des silicates, si le minerai en renferme dans sa gangue.

La partie insoluble, lavée à l'eau bouillante, est pesée après calcination: elle contient la silice et l'acide titanique. On la traite par l'acide sulfurique, à une température un peu inférieure à 100°, et on prolonge pendant au moins vingt-quatre heures l'action de l'acide, puis on laisse refroidir. En ajoutant alors d'une grande quantité d'eau froide, la silice se précipite. On la pèse après l'avoir calcinée, et le poids de l'acide titanique est déduit par différence.

Si tout le fer titané n'a pas été entièrement attaqué par l'acide azotique, on le reconnaît aisément à la couleur du résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique. Ce résidu est alors traité, comme un fer titané, successivement par l'acide sulfurique et par le bisulfate d'ammoniaque, ainsi que nous l'indiquerons à l'article *titane*.

La dissolution chlorhydrique contient: les oxydes de fer et de manganèse, l'alumine, la chaux et la magnésie, dont la séparation a déjà été traitée précédemment. (M. RIVOT.)

Nous citerons quelques résultats d'analyses faites sur des minerais magnétiques.

	MINERAIS MAGNÉTIQUES			
	DE MARQUETTE (Lac Supérieur).		D'IGLESIAS (Sardaigne).	DE BALAIGY (Pyrénées-Orient.).
Peroxyde de fer.....	49,00	58,00	62,50	80,55
Fer oxydulé.....	19,00	26,00	24,90	17,45
Oxyde de manganèse...	1,30	1,25	"	"
Aride titanique.....	1,20	2,00	"	"
Gangue.....	28,50	12,50	12,60	2,00
	99,00	99,75	100,00	100,00

FRANKLINITE.

La franklinite est facilement attaquée par l'acide chlorhydrique concentré sans qu'il se dégage de chlore; la dissolution contient le fer à l'état de peroxyde et le manganèse à l'état de protoxyde.

L'analyse de la franklinite présente des difficultés spéciales résultant de la séparation de l'oxyde de zinc d'avec les oxydes de fer et de manganèse : nous les résoudrons plus tard, en traitant de cette séparation.

PYRITES DE FER.

On comprend sous le nom général de *pyrites* des minéraux très-divers, composés principalement de fer et de soufre. Les espèces minérales les mieux caractérisées sont : la *pyrite jaune*, la *pyrite blanche*, la *pyrite magnétique*, la *pyrite arsenicale* ou *mispikel*.

Ces combinaisons ayant été suffisamment étudiées à l'article *Sulfures de fer* et n'étant pas exploitées comme minerais de fer, nous nous contenterons de donner quelques exemples de leur composition :

	PYRITE JAUNE EN CRISTAUX.	PYRITE BLANCHE CRISTALLINE.	PYRITE MAGNÉTIQUE.	MISPIKEL.
Fer.....	45,70	45,10	59,90	33,50
Soufre.....	54,30	53,40	40,10	20,00
Arsenic.....	"	"	"	46,50
Gangue.....	"	1,50	"	"
	100,00	100,00	100,00	100,00

Les pyrites de fer sont principalement employées à la fabrication de l'acide sulfurique; il suffit donc de doser leur soufre, et de reconnaître si la pyrite contient une proportion notable d'arsenic.

Pour le dosage du soufre, on attaque la combinaison par l'eau régale; on pèse le soufre qui n'est pas dissous; dans la liqueur, on détermine l'acide sulfurique en le précipitant à l'état de sulfate de baryte. Quant à l'arsenic, il est dosé comme il a été dit dans l'analyse du fer météorique.

(M. RIVOR.)

## PHOSPHATES.

La couleur des phosphates de fer est très-variable; es uns sont blancs, les autres sont bleus ou verts, d'autres enfin sont bruns. Ces derniers contiennent le fer à l'état de peroxyde, tandis que les autres le renferment au premier degré d'oxydation. Les phosphates bleus sont ceux que l'on rencontre le plus ordinairement; on les connaît sous deux états : cristallins, terreux.

Ces minéraux sont très-facilement attaqués par les acides. Leur analyse comporte deux opérations : la calcination et le dosage de l'acide phosphorique et des oxydes. Il est inutile d'entrer dans les détails de cette analyse, ce qui précède étant suffisant pour indiquer comment elle doit s'effectuer.

Exemples de la composition des phosphates de fer :

	PHOSPHATE BLEU CRISTALLISÉ.		
	CORNOUAILLES.	BODENMAIS.	ILE DE FRANCE.
Acide phosphorique....	31,18	26,40	26,90
Protoxyde de fer.....	41,23	41,00	42,10
Eau.....	27,48	31,00	28,50
	99,89	98,40	97,50

	PHOSPHATE BLEU TERREUX.			
	ALLEYRAS.	KERTSCH.	ANGLEUR.	ILE DE FRANCE.
Acide phosphorique....	23,10	24,95	27,30	19,25
Protoxyde de fer.....	43,00	48,79	56,00	41,25
Eau.....	32,40	26,26	16,50	31,25
Argile.....	0,60	"	"	6,25
	99,10	100,00	99,80	98,00

	PHOSPHATE VERT.	PHOSPHATES BRUNS.	
	HIRSCHBERG.	VISÉ.	BOHÈME.
Acide phosphorique....	28,42	13,60	17,86
Protoxyde de fer.....	57,60	"	"
Peroxyde de fer.....	"	29,00	36,32
Alumine.....	"	"	10,21
Silice.....	"	3,60	8,90
Carbonate de chaux....	"	11,00	0,40
Eau.....	12,15	42,20	26,31
	98,17	99,40	100,00

Ces analyses ne sont peut-être pas très-exactes : les phosphates bleus et verts contiennent une faible proportion de peroxyde de fer, et les phosphates bruns ne renferment probablement pas la totalité du fer à l'état de peroxyde.

## SILICATES.

Presque tous les silicates renferment une proportion notable de protoxyde ou de peroxyde de fer; plusieurs de ces minéraux silicatés contiennent l'un de ces deux oxydes comme base principale. Nous ne citerons ici que la composition de divers échantillons de silicates, appartenant à des espèces minérales très-répandues dans la nature, ou bien accompagnant les minerais de fer, l'*hypersthène*, les *grenats* et les *chlorites*.

*Hypersthène*. — Ce corps appartient au groupe de minéraux qu'on désigne sous le nom de *pyroxène*; ce sont des silicates contenant comme bases : les protoxydes de fer et de manganèse, la chaux et la magnésie; ils renferment presque tous de l'alumine. Leur formule générale paraît être la suivante :  $3MO, 2SiO^3$ .

La densité des échantillons examinés varie entre 3,30 et 3,60. La couleur est tantôt le vert bronzé, tantôt le gris presque noir.

Ces silicates sont à peu près inattaquables par l'acide chlorhydrique étendu; ils sont complètement décomposés, bien qu'avec difficulté, par l'acide chlorhydrique et par l'eau régale concentrés, à une température bien inférieure à 100°.

Exemples d'analyses :

	CANADA.	LABRADOR.	SKYE.
Silice.....	51,35	51,36	51,35
Alumine.....	3,70	0,37	»
Magnésie.....	22,59	21,31	11,09
Chaux.....	1,68	3,09	1,84
Protoxyde de fer.....	20,56	21,27	33,92
Protoxyde de manganèse.....	»	1,32	»
	99,88	98,72	98,20

*Grenats*. — Les grenats présentent une grande diversité de couleur et de composition chimique; cependant ils peuvent être représentés par la formule générale  $(M^2O^3, 3RO), 2SiO^3$ .

Les bases sont principalement l'alumine, les sesquioxydes de fer et de manganèse, la chaux et la magnésie; quelques variétés de grenats contiennent du protoxyde de fer ou du protoxyde de manganèse.

La densité des grenats varie, suivant leur composition, de 3,15 à 4,30.

Nous citerons quelques exemples de cette composition.

	[GRENATS				
	GROSSULAIRE de Ceylan.	ALMANDIN (Groënland).	MÉLANITE (Sala).	SPESSARTINE (Brodbo).	CHROMIFÈRE (Sibérie).
Silice .....	38,80	39,85	36,62	39,00	36,93
Alumine.....	21,20	20,60	7,53	14,30	5,68
Oxyde de chrome.....	"	"	"	"	21,84
Peroxyde de fer.....	6,50	"	22,18	"	1,96
Protoxyde de fer.....	"	24,85	"	15,44	"
Protoxyde de manganèse.	"	0,16	"	27,90	"
Chaux .....	31,25	3,51	31,80	2,30	31,66
Magnésie .....	"	9,93	1,95	0,70	1,54
	97,75	99,20	100,08	99,64	99,61

*Chlorite.* — On désigne sous le nom de *chlorite* les silicates hydratés, d'un vert plus ou moins foncé, qui renferment comme bases, l'alumine, la magnésie et le protoxyde de fer. Cette espèce minérale se présente quelquefois en cristaux isolés, mais le plus ordinairement en masses schisteuses, en écailles ou en grains lamelleux. Sa densité varie entre 2,65 et 2,85. Elle est très-facilement attaquée par les acides un peu concentrés.

ANALYSE. — Nous prendrons comme exemple d'analyse celle de la chlorite.

On commence par calciner 3 grammes de chlorite à l'abri du contact de l'air, on laisse refroidir, et, après avoir imprégné d'acide azotique, on recommence la calcination afin de faire passer entièrement le fer à l'état de peroxyde. La perte de poids représente la différence entre l'eau du minéral et l'oxygène absorbé par le protoxyde de fer. On ne peut donc connaître la quantité d'eau qu'après avoir terminé les autres opérations et avoir calculé la proportion d'oxygène absorbé.

Pour doser la silice et les bases, on attaque un poids déterminé du minéral par l'acide azotique, et l'opération se termine comme à l'ordinaire.

Il en est de même pour la détermination des alcalis.

Reste à déterminer l'état chimique du fer, c'est-à-dire son degré d'oxydation. A cet effet, on attaque 5 grammes de chlorite porphyrisée par l'acide chlorhydrique concentré, en évitant l'introduction de l'air dans la fiole. Sur la liqueur, on fait agir, soit un barreau de cuivre pesé, soit un poids connu d'argent métallique, et on procède comme nous l'avons indiqué lors du dosage du fer. On obtient ainsi la proportion de fer qui se trouve à l'état de peroxyde. Le protoxyde est dosé par différence.

Nous citons, dans le tableau suivant, quelques-unes des nombreuses analyses de chlorites qui ont été faites :

CARBONATES.

407

	CHLORITE CRISTALLINE.		GRAINS CHLORITIQUES DE LA CRIE.	
	DE ZITZERTHAL.	ALA.	PARIS.	LA NEVE.
	Silice.....	31,47	30,01	40,00
Alumine.....	16,67	19,11	1,10	6,90
Magnésie.....	32,56	33,15	19,90	8,00
Protoxyde de fer.....	5,97	4,81	24,70	19,50
Alcalis.....	"	"	1,70	2,40
Eau.....	12,42	12,52	12,60	12,00
	99,09	99,60	100,00	98,50

(M. Rivot.)

CARBONATES.

Les fers carbonatés comprennent, comme nous l'avons dit précédemment, deux variétés principales : le *fer spathique* et le *fer carbonaté compacte*.

L'analyse de ces minerais n'offre que très-rarement un intérêt véritable, par exemple, lorsqu'on veut déterminer la composition des cristaux isolés, ou bien celle du minerai spathique, bien exempt de gangue et de sulfures métalliques. Au point de vue industriel, l'essai par voie sèche donne toutes les indications désirables. Nous nous contenterons donc de donner une idée de la composition de quelques-uns de ces minerais.

	FER SPATHIQUE			
	D'ESNÈREZ (Sylvie).	D'ALLEVARD (Isère).	DU STAULBERG (Prusse).	de PIERRE-ROUSSE (Isère).
Protoxyde de fer.....	56,30	52,00	44,90	52,60
Protoxyde de manganèse.	3,30	2,50	10,30	1,70
Chaux.....	"	"	1,00	1,60
Magnésie.....	1,50	5,50	1,60	3,00
Quartz.....	"	"	4,20	3,20
Acide carbonique.....	38,90	40,00	38,00	37,20
	100,00	100,00	100,00	99,30

Les analyses qui suivent ont été faites sur des échantillons choisis de manière à ce qu'il fût inutile de tenir compte des sulfures métalliques.

	FER CARBONATÉ COMPACTE ET ARGILEUX			
	de PALMESALADE (Gard).	DE BEZENET (Allier).	D'ANZIN (Nord).	DE MOUILLON (Loire).
Protoxyde de fer.....	54,00	52,00	35,00	25,00
Protoxyde de manganèse...	1,10	1,00	traces.	2,40
Chaux.....	0,60	2,25	1,50	3,50
Magnésie.....	traces.	0,75	»	5,60
Alumine.....	»	1,15	2,75	1,25
Silice.....	»	2,10	4,55	2,60
Acide phosphorique.....	»	1,50	0,10	0,55
Arsenic.....	»	0,15	0,05	0,15
Argile.....	0,60	3,00	10,60	14,65
Quartz.....	2,10	»	20,00	16,00
Acide carbonique.....	31,60	31,00	23,00	24,70
Eau, matières organiques...	1,60	2,10	2,45	3,60
	94,60	100,00 ●	100,00	100,00

(M. Rivor.)

## ANALYSE DES FERS, DES FONTES ET DES ACIERS.

L'analyse complète d'un échantillon de fonte est toujours très-longue et difficile. On n'obtient que des nombres approximatifs, souvent même des résultats très-incertains, pour la plupart des corps étrangers qui peuvent y être contenus. Il est du reste très-rarement utile de faire l'analyse à un point de vue général. Dans la plupart des cas, l'examen des fontes au laboratoire doit répondre seulement à des questions déterminées. Il s'agit presque toujours de reconnaître si les fontes contiennent une proportion notable de soufre, d'arsenic, de phosphore, de silicium, de manganèse, etc....., et d'évaluer approximativement ceux de ces différents corps qui existent en quantité appréciable.

L'analyse d'une fonte comprend un très-grand nombre d'opérations. On cherche successivement, et sur des portions différentes de la substance, le carbone et le graphite, le silicium, l'aluminium, le titane, le tungstène, le manganèse, le soufre, le phosphore et l'arsenic; il est même quelquefois utile de chercher le cuivre, le chrome, les métaux alcalins terreux.

L'examen d'un acier au laboratoire exige, comme celui des fontes, plusieurs séries de recherches, faites sur des parties distinctes de la matière métallique. Dans les cas les plus compliqués, il faut chercher à déterminer le tungstène, le chrome, le titane, le carbone et l'azote. On doit faire des expériences plutôt qualitatives que quantitatives pour le soufre, le phosphore et l'arsenic. Pour les aciers le plus ordinairement employés, on n'a pas à s'occuper du tungstène, du chrome, du cuivre, du titane et de l'azote; on doit seulement évaluer le carbone et constater la présence ou l'absence du soufre, du phosphore et de l'arsenic.

Quant à l'analyse des fers, les seuls corps pour lesquels il soit possible d'obtenir une approximation, sont : le soufre, l'arsenic et le cuivre;

pour tous les autres, notamment pour le silicium, le carbone, le phosphore, le manganèse, les résultats obtenus sont toujours très-incertains.

(M. RIVOT.)

Comme nous l'avons dit, les fontes peuvent contenir, outre le fer ou le carbone, des quantités variables d'autres corps simples ; mais jamais ces derniers ne se trouvent dans les fontes à l'état de combinaisons avec l'oxygène. Considérons par exemple le silicium.

Si l'on admettait qu'une fonte fût formée de fer et de silice, il est évident qu'en la traitant par un acide, elle donnerait une quantité d'hydrogène moins forte qu'un même poids de fer pur. Mais l'expérience démontre, au contraire, que les fontes silicifères produisent, en se dissolvant dans les acides faibles, plus d'hydrogène qu'un poids égal de fer pur. La présence de cet excès d'hydrogène s'explique facilement en admettant que les fontes contiennent du silicium, et non de la silice : en effet, 1 équivalent de silicium, 266,74, décompose, sous l'influence de l'acide sulfurique faible, 3 équivalents d'eau, et en élimine 3 équivalents d'hydrogène :  $\text{Si} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2$ , tandis que 1 équivalent de fer, qui pèse 350, ne peut mettre en liberté qu'un seul équivalent d'hydrogène. Il n'est donc pas étonnant qu'une fonte contenant du silicium dégage plus d'hydrogène lorsqu'on la traite par les acides, que le même poids de fer pur. Et de plus, quand on analyse une fonte riche en silicium, et qu'on dose ce métalloïde à l'état de silice, le poids de la silice ajouté à celui du fer qui a été trouvé par l'analyse excède toujours le poids même de la fonte.

Les procédés d'analyse de ces trois substances métalliques, fonte, acier et fer, n'ayant rien qui soit tout à fait particulier à chacune d'elles, nous traiterons seulement avec détails l'analyse des fontes, en indiquant, s'il y a lieu, les modifications à apporter aux expériences décrites, dans le cas du fer ou de l'acier.

Nous ferons précéder cette analyse de l'étude des actions du chlore, du brome, de l'iode et de l'acide chlorhydrique sur les fontes, actions assez complexes et importantes, puisqu'elles sont utilisées dans les recherches analytiques.

#### ACTION DU CHLORE, DU BROME, DE L'IODE ET DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LES FONTES.

*Action du chlore.* — La fonte réduite en petits fragments est mise dans une fiole avec de l'eau de chlore : les métaux se dissolvent à l'état de chlorures ; le soufre, le phosphore, l'arsenic, le silicium, sont également attaqués et passent à l'état d'acides sulfurique, phosphorique, etc., en déterminant la formation d'une quantité correspondante d'acide chlorhydrique.

La dissolution devient notablement acide avant que les métaux soient entièrement dissous par l'action directe du chlore, et dès lors ces métaux se dissolvent par suite de réactions plus complexes : chloruration

directe, décomposition de l'eau par l'influence des acides formés. Cette décomposition donne naissance à de l'hydrogène et à des combinaisons diverses, formées par ce gaz avec les métalloïdes contenus dans la fonte. Le chlore étant en excès dans le liquide, l'hydrogène naissant et tous les composés hydrogénés ne peuvent pas se dégager à l'état gazeux, ou du moins les hydrogènes carbonés seuls peuvent échapper partiellement à l'action du chlore. Le carbone de la fonte n'est pas directement attaqué, mais il passe en partie à l'état de combinaisons hydrogénées, dont les unes restent dans la liqueur, les autres se dégagent à l'état gazeux. On ne peut donc pas espérer de doser le carbone de la fonte en examinant le résidu insoluble.

*Action du brome.* — L'action du brome en présence de l'eau présente la plus grande analogie avec celle du chlore ; mais le brome étant liquide et peu soluble dans l'eau, il est possible de conduire l'expérience de telle manière que la fonte soit entièrement recouverte du métalloïde et à l'abri du contact de l'eau. Ce dernier liquide, surmontant le brome, modère les actions chimiques, en empêchant la température de s'élever trop rapidement ; il dissout les bromures métalliques à mesure qu'ils sont produits ; il décompose les bromures de soufre, de phosphore, d'arsenic et de silicium ; mais, l'eau ne touchant pas la fonte, il ne peut y avoir sur la fonte elle-même d'autres actions énergiques que celles exercées par le brome seul.

Le carbone, inattaquable par le brome, reste probablement en totalité à l'état libre.

Lorsqu'on attaque les fontes par le brome, on observe toujours un dégagement de gaz en bulles très-petites. (M. Rivot.)

*Action de l'iode.* — Pour attaquer la fonte, le fer ou l'acier par l'iode, il convient d'opérer de la manière suivante :

Le fer est réduit en limaille fine, la fonte blanche est pulvérisée dans un mortier d'acier ; la fonte grise est préalablement réduite en copeaux très-fins, qu'on broie ensuite entre du papier ; elle ne doit pas être limée pour que des paillettes de graphite ne puissent se dissiper dans l'air pendant le limage.

1 gramme de ces matières est introduit peu à peu dans une fiole renfermant 5 grammes d'iode et 5 centimètres cubes d'eau refroidie à 0°, température qu'on maintient pendant vingt-quatre heures, en remuant le tout, pendant les six premières heures, au moins une fois par heure. Si l'on opère avec lenteur et précaution, la dissolution du métal a lieu sans dégagement appréciable d'hydrogène carboné. Plus le fer contient de silicium, plus il faut prendre de soins pour empêcher un tel dégagement.

L'iode dissout peu à peu le fer, tandis que le carbone et la silice restent insolubles. Le résidu est recueilli sur un filtre taré, et lavé à l'eau chaude jusqu'à ce qu'il soit devenu sensiblement blanc. On l'abandonne humide pendant douze heures, pour permettre aux particules de fer qui n'auraient pas été dissoutes par l'iode de s'oxyder aux dépens

de l'air. On lave ensuite de nouveau la matière avec un mélange de 1 volume d'acide chlorhydrique et de 2 volumes d'eau chauffée à 70° ou 80°, tant que le prussiate de potasse ajouté à la liqueur filtrée produit encore la réaction caractéristique du fer.

Le résidu charbonneux qu'on obtient ainsi est un corps complexe renfermant de l'iode et qu'on peut dessécher sans altération au bain-marie. Il contient en moyenne environ 59 à 60 pour 100 de carbone (abstraction faite du graphite).

Un pareil résidu, préparé au moyen de la fonte blanche non graphiteuse, a fourni, après déduction de la silice, les résultats suivants :

Carbone.....	59,69
Iode.....	16,07
Eau.....	22,50
Azote.....	0,13
Soufre.....	0,23
Perte.....	1,38
	100,00

Si l'on néglige la perte, ainsi que le soufre et l'azote, cette composition peut être représentée par la formule  $C^{80}I.20HO$ .

Cette matière, chauffée à 150°, perd 9 pour 100, et à 240° environ 33 pour 100 de son poids. En la traitant au bain-marie par l'acide chlorhydrique, elle s'altère, probablement par oxydation, le carbone augmentant un peu, tandis que les proportions d'iode et d'eau diminuent.

(M. EGGERTZ.)

*Action de l'acide chlorhydrique gazeux.* — La fonte pulvérisée est placée dans une nacelle en platine, laquelle est introduite dans un tube du même métal. Par l'une des extrémités du tube, on peut faire arriver, séparément ou simultanément, des courants gazeux d'acide chlorhydrique, d'hydrogène ou d'air atmosphérique. A l'autre extrémité, on adapte une allonge recourbée qui vient plonger dans un flacon contenant de l'eau.

• 1° On expulse l'air de l'appareil par l'hydrogène ; on chauffe progressivement au rouge ; on fait passer dans le tube un courant d'acide chlorhydrique pur et parfaitement desséché. La fonte est attaquée très-rapidement ; le fer, le manganèse et les autres métaux se volatilisent à l'état de chlorures ; l'hydrogène correspondant se dégage, en partie libre, en partie à l'état de combinaison avec le soufre, le phosphore, l'arsenic, le carbone et le silicium. Il ne reste dans la nacelle que le graphite de la fonte ; on le retrouve en petites paillettes assez nettes, quand on retire la nacelle du tube après refroidissement dans l'hydrogène.

(M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.)

• 2° L'expérience étant préparée comme précédemment, on fait arriver dans le tube de platine un courant d'acide chlorhydrique gazeux desséché simplement par son passage sur du chlorure de calcium, et en même temps un courant d'air atmosphérique. On fait agir ces deux gaz au rouge jusqu'à ce qu'on ne voie plus se former dans le tube des vapeurs

de chlorures métalliques ; on laisse alors refroidir. Dans la nacelle, il ne reste que de la silice parfaitement blanche.

Le poids de cette silice ne peut pas donner un dosage exact du silicium contenu dans la fonte, car la perte de silicium est certainement très-considérable lorsque l'air n'est pas en quantité suffisante pour brûler tous les corps. Dans ce cas, en effet, l'acide chlorhydrique agit seul sur une partie de la fonte, décompose une fraction plus ou moins notable des siliciures métalliques, en produisant des composés volatils du silicium.

(M. RIVOT.)

#### DOSAGE DE L'AZOTE.

Toutes les fontes et tous les aciers contiennent de l'azote. Cet élément se dégage sous trois états différents lorsque la fonte ou l'acier sont soumis à l'action des acides : 1° à l'état d'azote pur ; 2° à l'état d'ammoniacque ; 3° en combinaison avec le carbone et constituant une substance cyanurée noire, soluble dans l'acide azotique et en partie dans la potasse. Il faut tenir compte de ces différents faits lorsqu'on veut apprécier l'azote des fontes et des aciers.

(FREMÿ.)

La présence de l'azote peut aussi se constater en brûlant les composés du fer à analyser dans la vapeur d'eau : une partie de l'azote des azotures se transforme en ammoniacque par l'hydrogène naissant, et cette ammoniacque, entraînée par un courant soutenu de vapeur, se retrouve dans l'eau échappée à la décomposition ; elle y est dosée, en traitant l'eau dans l'appareil destiné au dosage de l'ammoniacque des eaux pluviales.

Ce procédé n'est pas quantitatif, mais il peut être considéré comme éminemment propre à déceler les azotures, les cyanures, les matières carbazotées unies au fer. Il a été proposé par M. Boussingault, auquel nous devons encore deux méthodes de dosage de l'azote des fers ou de l'acier :

1° Le fer ou l'acier est dissous dans un acide. La dissolution acide étendue d'eau est placée dans un appareil distillatoire, un ballon de verre communiquant par un tube avec un réfrigérant ; l'oxyde de fer est précipité par un alcali mis en excès. On emploie de la chaux vive que l'on éteint : l'hydrate est lavé à grande eau, puis calciné pour reconstituer de la chaux vive. On distille et l'on dose l'ammoniacque dans les produits successifs de la distillation recueillis par volumes ou prises de 50 centimètres cubes.

2° Lorsqu'il s'agit de doser l'azote d'un acier, on peut encore opérer de la manière suivante :

L'acier en fils ou en copeaux est placé au milieu d'un tube de verre garni de clinquant, dont une extrémité est en communication avec un générateur de gaz acide carbonique ; l'autre porte un tube engagé dans une cuve à mercure.

Le métal est mêlé à du cinabre qui s'étend au delà vers le générateur d'acide carbonique.

Quand l'air est expulsé par le courant de gaz, on arrête le dégagement ; et après avoir engagé le tube sous un flacon renversé, placé sur le mercure et contenant une solution de potasse caustique, on chauffe le métal sur lequel on fait passer graduellement et en vapeurs tout le cinabre dont l'excès va se condenser dans la partie froide du tube. En maintenant toujours au rouge le point où a lieu la réaction et laissant refroidir convenablement la partie antérieure du tube, on peut y faire retourner le cinabre si l'on applique la chaleur à la partie du tube où le sulfure était condensé. L'opération terminée, on laisse refroidir bien au-dessous du rouge, et l'on fait passer un courant soutenu de gaz acide carbonique sec qui se rend dans le flacon en entraînant le gaz azote.

Ces deux méthodes appliquées à différents fers et aciers ont fourni les résultats suivants :

Fer pur préparé par M. Péligot.....	0,000000
Fil de fer de corde, soumis par M. Bouis à l'action de l'hydrogène humide, au rouge.....	0,000000
Fil de fer de corde avant le traitement par l'hydrogène humide.....	0,000045
Fil de fer doux, soumis par M. Caron à l'action de l'hydrogène humide, au rouge.....	0,000050
Corde de piano, corde de Berlin.....	0,000070
Acier employé pour les frettes de canons.....	0,000070
Fil de fer doux.....	0,000075
Corde de piano.....	0,000086
Acier fondu.....	0,000420
Autre acier fondu.....	0,000570

Ces analyses sont intéressantes, parce qu'elles démontrent que, dans les aciers, la quantité d'azote paraît augmenter avec la qualité du métal : l'acier fondu en contient beaucoup plus que l'acier commun.

On peut constater la présence de l'azote dans un acier en le traitant par l'hydrogène légèrement humide, qui produit immédiatement de l'ammoniaque. (FREMY.)

On a même proposé d'appliquer cette méthode à la détermination quantitative de l'azote contenu dans l'acier.

L'hydrogène desséché passe sur une longue colonne de pierre ponce chauffée au rouge, et, de là, dans plusieurs éprouvettes remplies de fragments de chlorure de calcium fondu.

L'hydrogène une fois purifié et desséché, se rend dans un large tube auquel s'embranchent deux tubes en porcelaine : l'un destiné à recevoir les substances soumises à l'expérience; l'autre devant fonctionner à blanc. Les deux tubes en porcelaine, placés dans le même fourneau et chauffés dans les mêmes conditions, sont terminés par deux tubes de Will, renfermant de l'acide sulfurique titré, très-étendu.

La comparaison des titres des deux tubes, après chaque expérience, indique d'une manière très-exacte la proportion de l'ammoniaque, et, par suite, celle de l'azote.

Toutes les fois que l'on chauffe l'acier ou le fer dans l'hydrogène, on

voit apparaître des vapeurs blanches qui traversent les dissolutions acides, sans se condenser. Ces vapeurs, d'une odeur forte de matière organique brûlée, ne se produisent que pendant quelques instants.

L'hydrogène n'enlève rapidement l'azote qu'à la surface du métal, car des barreaux d'acier ayant subi l'action de l'hydrogène pendant une journée entière, et limés de nouveau, ont produit les mêmes quantités d'azote qu'à la première opération. Ce procédé ne peut donc indiquer la totalité de l'azote, à moins d'opérer sur des copeaux ou des fils très-fins, ou de faire durer très-longtemps l'opération. (M. BOUIS.)

On voit que les méthodes indiquées précédemment ne peuvent pas s'appliquer à la détermination précise de la quantité d'azote contenue dans l'acier : le seul procédé qui puisse donner un résultat exact consiste à soumettre l'acier à une oxydation complète et à doser l'azote à l'état de liberté, comme dans l'analyse des substances organiques azotées.

(FREMY.)

#### DOSAGE DU SOUFRE.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour doser le soufre dans les fontes.

1° On dose le soufre d'une fonte en la dissolvant dans l'eau régale, évaporant la liqueur à sec, reprenant le résidu par l'eau acidulée, et précipitant le fer par la potasse. La liqueur est ensuite rendue acide par un excès d'acide azotique, et précipitée par l'azotate de baryte; il se forme du sulfate de baryte, dont le poids fait connaître la quantité de soufre que contenait la fonte.

2° Le métal à analyser, réduit préalablement à l'état de poudre fine, est traité peu à peu par une eau régale très-oxydante, composée de 4 parties d'acide azotique fumant et de 1 partie d'acide chlorhydrique. La dissolution étant opérée, on évapore à consistance de sirop clair, et on la mêle avec précaution avec 4 fois son poids d'un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude; puis on porte le tout à la température du rouge, dans un creuset de platine, pendant une heure environ; la masse fondue est alors chauffée, avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que celle-ci n'enlève plus rien. La liqueur ainsi obtenue, et rendue légèrement acide par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, est évaporée à sec, et chauffée jusqu'à 200° environ, pour rendre insoluble la silice séparée; le résidu, auquel on ajoute de l'eau légèrement acidulée par de l'acide acétique, est jeté sur un filtre qui retient la silice, et dans la liqueur qui passe au filtre on détermine l'acide sulfurique au moyen de l'azotate de baryte. (MM. CALVERT ET RICHARD JOHNSON.)

3° L'échantillon réduit en poudre est lentement dissous dans l'acide chlorhydrique concentré, et les vapeurs qui se dégagent sont amenées dans une dissolution légèrement acide d'acétate de plomb; l'hydrogène sulfuré, rendu libre en même temps que de l'hydrogène, produit un précipité de sulfure de plomb qui est filtré, lavé, calciné et converti

ensuite en sulfate de plomb, dont le poids fait connaître la proportion de soufre. (M. ABEL.)

4° Il est possible de se rendre compte très-approximativement de la teneur en soufre d'une fonte ou d'un fer en exécutant le procédé suivant, qui présente même l'avantage de permettre de dire si une fonte contient plus de soufre qu'une autre, quand les quantités de ce métalloïde qu'il s'agit d'accuser sont très-faibles et lorsque les procédés ordinaires d'analyse sont impuissants.

Dans un vase ouvert (une capsule, par exemple, de 0<sup>m</sup>,12 à 0<sup>m</sup>,13 de diamètre, sur 0<sup>m</sup>,04 à 0<sup>m</sup>,05 de profondeur), contenant 10 centimètres cubes d'une liqueur acide formée de 1 partie d'acide sulfurique du commerce et 3 parties d'eau, on ajoute 1 décigramme de fonte réduite en poudre.

Le vase est immédiatement recouvert d'un carré de papier d'acétate de plomb, sur lequel on place un morceau de carton ou une planchette pour l'assujettir.

Après une demi-heure de repos, le papier que l'on enlève a pris une teinte plus ou moins foncée, suivant la quantité de soufre que la fonte renferme.

L'expérimentateur, après plusieurs essais, arrive très-approximativement à classer les fontes d'après la quantité de soufre qu'elles contiennent.

En opérant par ce procédé sur des fontes dont la teneur en soufre est connue, on pourra construire une échelle de couleurs qui donnera la quantité de soufre que contiendront les fontes essayées. (M. FOREY.)

Nous ne saurions trop recommander cette méthode d'appréciation du soufre contenu dans les fontes, à tous les directeurs de hauts fourneaux : elle est rapide, d'une exactitude suffisante pour la pratique, et donne des documents précieux sur l'allure du fourneau.

## DOSAGE DU PHOSPHORE.

Pour déterminer la proportion de phosphore que contient une fonte, on la dissout dans l'eau régale ; on sépare la silice par une évaporation à sec et par des lavages à l'eau acidulée ; on verse dans la liqueur un carbonate alcalin : l'acide phosphorique se précipite alors à l'état de phosphate de fer basique, mélangé d'oxyde de fer. Le précipité est calciné avec un excès de potasse dans un creuset d'argent, et transformé ainsi en phosphate de potasse qu'on sépare de l'oxyde de fer au moyen de l'eau ; la liqueur sursaturée par un acide est mêlée avec un excès de chlorure de calcium, et précipitée par l'ammoniaque : il se forme ainsi du phosphate de chaux dont la composition est connue.

On peut aussi ajouter à la dissolution de phosphate de potasse une quantité de sel de fer au maximum, contenant une proportion connue d'oxyde de fer, et verser ensuite de l'ammoniaque. On obtient ainsi un

mélange de phosphate de fer et de peroxyde de fer dont on détermine le poids; si l'on retranche de ce poids la quantité connue de peroxyde de fer provenant du sel de fer ajouté, la différence donne l'acide phosphorique, et, par conséquent, la quantité de phosphore contenue dans la fonte.

Le phosphate de potasse, neutralisé par un acide, pourrait être précipité par un sel de plomb; le phosphore serait alors dosé à l'état de phosphate de plomb.

MM. Calvert et Johnson ont proposé la méthode suivante :

Après avoir traité la fonte par l'eau régale, les carbonates de potasse et de soude, et séparé la silice, comme il a été dit précédemment, on lave, et dans la liqueur qui a passé à travers le filtre, on verse de l'ammoniaque. On attend quelques instants, pour voir s'il se sépare de l'alumine; s'il n'y a pas de précipité, on sursature par l'acide chlorhydrique, et on ajoute du chlorure de calcium, puis de l'ammoniaque. Il se précipite alors un phosphate de chaux ayant pour formule  $3\text{CaO}, \text{PhO}^5$ , du poids duquel on déduit la quantité de phosphore. Il faut avoir soin ici d'opérer sur un volume de liquide suffisant pour prévenir toute précipitation de sulfate de chaux, en même temps qu'il faut effectuer rapidement les lavages nécessaires, afin d'éviter la formation du carbonate de chaux.

Pour doser le phosphore dans les fers, les fontes et les aciers, on peut encore employer les deux procédés suivants :

1° On attaque le fer, la fonte ou l'acier par l'acide chlorhydrique additionné de chlorate de potasse et l'on procède comme à l'ordinaire pour isoler la silice et le graphite. Quand on a séparé ces deux corps par filtration, on ajoute à la liqueur une quantité d'acide tartrique qui est dix fois environ le poids de la matière soumise à l'analyse; puis on sature le tout par un grand excès d'ammoniaque, qui ne doit point former de précipité. On verse dans la liqueur une dissolution de sulfate de magnésie saturée de sel ammoniac et qui par conséquent n'est pas précipitée par l'ammoniaque, puis l'on abandonne la liqueur pendant quarante-huit heures. Si la matière soumise à l'analyse contient du phosphore, ce corps se dépose, dans le vase où l'on fait l'expérience, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien adhérent au verre; on le détache avec un couteau de platine. Ce phosphate, recueilli sur un filtre, lavé à froid avec une eau fortement ammoniacale et calciné, fait connaître par son poids la quantité de phosphore que contenait la matière analysée.

Il est indispensable, pour obtenir un dosage exact, de redissoudre le phosphate ammoniaco-magnésien dans de l'acide chlorhydrique, et de recommencer la précipitation de ce sel, après avoir opéré comme il vient d'être dit avec l'acide tartrique et l'ammoniaque, sans ajouter toutefois de sel magnésien. Après cette seconde précipitation, le sel ammoniaco-magnésien est très-pur et se trouve débarrassé du fer et des autres corps qu'il avait entraînés d'abord.

Ce procédé, qui dans certains cas donne d'excellents résultats, présente une cause d'erreur très-grave; c'est que le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien peut être mêlé de tartrate de magnésie qui est insoluble.

On évite ces inconvénients en remplaçant l'acide tartrique par l'acide citrique qui prévient, comme l'acide tartrique, la précipitation du fer et de l'alumine, et qui ne forme pas de sel insoluble avec la magnésie.

Dans cette méthode, il faut ajouter une proportion d'acide citrique telle que la solution rendue ammoniacale ait une teinte d'un jaune verdâtre; si l'on a employé une quantité moindre d'acide citrique, et si la solution est jaune ou rougeâtre, le phosphate ammoniaco-magnésien est rouille de fer.

(M. R. WARINGTON.)

2° Le second procédé consiste à traiter l'échantillon par l'eau régale et à évaporer à sec pour en séparer la silice. Le résidu obtenu est dissous dans l'acide chlorhydrique; la liqueur étendue d'eau et filtrée est neutralisée presque entièrement par le carbonate d'ammoniaque, et le fer en solution est réduit à l'état de protoxyde par le sulfite d'ammoniaque ajouté à chaud; on ajoute ensuite avec soin une certaine quantité d'acide sulfurique étendu destinée à chasser l'excès d'acide sulfureux.

On verse de l'acétate d'ammoniaque et quelques gouttes d'une solution de sesquichlorure de fer, on fait bouillir, et l'acide phosphorique se précipite à l'état de phosphate basique de sesquioxyde de fer, avec une petite quantité d'acétate basique.

La liqueur est rapidement filtrée, pour éviter autant que possible le contact de l'air; le précipité, lavé, est dissous dans l'acide chlorhydrique; la solution est traitée par le carbonate d'ammoniaque et par un mélange d'ammoniaque et de sulphydrate d'ammoniaque: on chauffe doucement pour favoriser la transformation du phosphate de fer en sulfure. Ce dernier, recueilli sur un filtre, est lavé avec du sulphydrate d'ammoniaque étendu, et l'acide phosphorique contenu dans la liqueur filtrée est précipité par la méthode ordinaire à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

(M. ABÉL.)

Dans les deux méthodes qui viennent d'être décrites, il faut toujours opérer sur des liqueurs assez étendues, par exemple, pour 1 gramme de métal, employer un demi-litre de liquide. Il est aussi très-important de s'assurer que le précipité adhérent au vase est bien du phosphate ammoniaco-magnésien; quelquefois ce précipité n'est qu'un tartrate ammoniaco-magnésien peu soluble. On distingue ces deux sels de la manière suivante: le phosphate ammoniaco-magnésien, après calcination, doit colorer la flamme du chalumeau en *vert-jaunâtre* quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré au bout d'un fil de platine. D'autre part, pour caractériser ce sel, on en dissout un peu dans l'acide azotique et on le précipite de nouveau par l'ammoniaque; on décante, on lave à l'eau distillée, et on verse sur le précipité de l'azotate d'argent

qui change immédiatement sa couleur blanche en *jaune vif*. Cette coloration ne se produit pas avec le sel calciné.

Le tartrate ammoniaco-magnésien ne présente aucune de ces réactions; de plus, lorsqu'on le calcine, il noircit et répand une odeur caractéristique de sucre brûlé due à l'acide tartrique décomposé par la chaleur.

Il est également important de se rappeler que, dans le dosage du phosphore, tout l'arsenic que pouvait contenir la matière se trouve dans le précipité magnésien à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien aussi insoluble que le phosphate. C'est donc dans ce précipité qu'il faut rechercher l'arsenic, dont le poids doit être retranché du poids du phosphore trouvé.

#### DOSAGE DE L'ARSENIC.

Lorsqu'on dissout la fonte dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique étendu, l'arsenic ne se dégage pas avec l'hydrogène, mais il se forme de l'acide arsénique. Si le fer a été dissous sans chauffer, cet acide passe dans la dissolution; mais si, après avoir filtré, on chauffe, la liqueur se trouble et donne un précipité blanc, floconneux, d'arséniate de peroxyde de fer. Tel est le motif pour lequel l'arsenic doit être recherché dans le résidu charbonneux, lorsque la dissolution du fer s'est effectuée avec l'aide de la chaleur. Il peut facilement en être retiré au moyen de la potasse hydratée, ou mieux du sulfhydrate d'ammoniaque. En saturant par un acide étendu la liqueur obtenue au moyen de ce dernier réactif, on précipite l'arsenic à l'état de sulfure. — Dans la liqueur résultant de l'action de la potasse, l'acide arsénique, après avoir été saturé par un acide, peut être précipité à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. (M. WOHLER.)

On détermine encore plus exactement la quantité d'arsenic contenue dans une fonte, en la dissolvant dans l'eau régale, réduisant par l'acide sulfureux, dans la dissolution filtrée, l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux et le sesquioxyde de fer en protoxyde, en chassant ensuite l'acide sulfureux et en précipitant l'acide arsénieux à l'état de sulfure d'arsenic.

#### DOSAGE DU CARBONE.

*Carbone combiné. — Graphite.* — On arrive à la détermination du graphite et du carbone combiné avec la fonte par deux séries d'opérations. Dans l'une, on dose le graphite; dans l'autre, on évalue la totalité du carbone que renferme la fonte. La comparaison des deux nombres obtenus permet de calculer, par différence, la proportion du carbone combiné.

1° *Carbone total.* — On éprouve de grandes difficultés à déterminer la totalité du carbone contenu dans la fonte. Les diverses méthodes proposées se rattachent à deux types principaux. Dans les unes, on cherche à dissoudre tous les métaux et à laisser insoluble tout le carbone de la

fonte, mélangé seulement avec de la silice. Dans les autres, on brûle tous les corps contenus dans la fonte, en employant des agents d'oxydation assez énergiques pour faire passer tout le carbone à l'état d'acide carbonique; on recueille et on pèse cet acide, comme on le fait dans les analyses organiques.

1° On parvient à dissoudre tous les métaux, sans attaquer sensiblement le carbone, en faisant agir sur la fonte l'eau de chlore, le brome ou l'iode en présence de l'eau, le bichlorure de cuivre ou l'azotate d'oxydure de mercure. (M. Rivor.)

La fonte attaquée par l'eau de chlore, le brome ou l'iode en présence de l'eau, laisse, comme nous l'avons vu, un résidu insoluble formé du carbone total et de la silice hydratée; il suffit de traiter ce résidu par les procédés indiqués plus loin pour le graphite.

On a proposé, pour évaluer la proportion du carbone contenu dans une fonte, de traiter par du bichlorure de cuivre la fonte pulvérisée; on obtient ainsi du protochlorure de cuivre, du cuivre métallique, du chlorure de fer et du carbone. On décante la liqueur et l'on reprend le résidu par une nouvelle quantité de bichlorure de cuivre mêlé d'un peu d'acide chlorhydrique; le cuivre se dissout, le carbone reste à l'état insoluble et l'on peut en déterminer la quantité. (BERZELIUS.)

L'emploi du chlorure de cuivre pour la détermination du carbone total est peu commode et ne donne pas un résultat exact. En répétant l'expérience sur la même fonte, on arrive presque toujours à des résultats sensiblement différents. (M. Rivor.)

L'action de l'azotate d'oxydure de mercure sur les fontes est plus nette que celle du chlorure de cuivre, mais elle présente des difficultés d'application telles, qu'on doit renoncer à l'emploi de ce réactif pour la détermination du carbone.

On opère sur un poids de fonte assez faible, sur 3 grammes au plus. La matière réduite en poudre fine est introduite dans une fiole de 4 litres, entièrement remplie d'une dissolution saturée d'azotate neutre de mercure. On laisse le sel agir pendant douze ou quinze jours: tous les corps enfermés dans la fonte paraissent être brûlés par l'oxygène de l'oxydure. La substance insoluble est alors très-hétérogène. On distingue le mercure métallique en larges gouttes et en gouttelettes, de la silice et des sous-sels gélatineux, du graphite, du carbone très-divisé et de couleur brune. On sépare le mercure sur le filtre, et on détermine le carbone par la méthode connue.

2° On a proposé de brûler les fontes par le chromate de plomb seul ou mélangé avec du chlorate de potasse, par l'oxyde de cuivre, et par l'oxygène pur et sec. Dans toutes ces méthodes, il est indispensable que la matière à analyser soit réduite en sable très-fin ou même en poudre presque impalpable. Pour les fontes trop tenaces pour être pulvérisées dans un mortier d'acier, trop dures pour être limées sans qu'il y ait usure très-notable de la lime, le seul procédé réellement

applicable est celui qui consiste à faire agir le brome en présence de l'eau.

Ce que nous venons de dire sur certaines fontes, existant à plus forte raison pour l'acier, on conçoit que l'action du brome pourra seule être utilisée dans la recherche du carbone de cette matière métallique.

*Chromate de plomb et chlorate de potasse.* — L'appareil employé est analogue à celui qui sert ordinairement pour le dosage du carbone dans les matières organiques.

A l'extrémité du tube à combustion, on met du chlorate de potasse; on introduit ensuite le mélange, aussi régulier que possible, de 2 grammes de fonte avec 50 grammes de chromate de plomb parfaitement desséché et avec 4 grammes de chlorate de potasse sec, et enfin du chromate de plomb. Le chlorate de potasse, en dégagant de l'oxygène, achève la combustion de la fonte et chasse l'acide carbonique qui reste dans le tube : la fonte est transformée en oxyde de fer et en acide carbonique. Cet acide est retenu par un appareil de Liebig qui contient de la potasse; on peut donc déterminer son poids, et par conséquent celui du carbone. Le soufre, s'il en existe dans la fonte, reste à l'état de sulfate de plomb dans le tube à combustion; on le dose dans une autre expérience. (M. REGNAULT.)

*Oxyde de cuivre et oxygène.* — On ne peut pas employer l'oxyde de cuivre seul pour l'oxydation de la fonte, parce qu'il est impossible d'obtenir un mélange intime de ces deux corps. On arrive à des résultats très-réguliers, et probablement très-exacts, en faisant agir séparément l'oxygène pur et sec et l'oxyde de cuivre. (M. RIVOT.)

Le dosage du carbone des fontes peut se faire en employant la combustion directe dans un courant d'oxygène. On remplit le tube à combustion aux deux tiers avec du sable pur qu'on a fait rougir dans un courant d'oxygène; un tampon d'amiante sépare le sable du mélange de fonte pulvérisée avec de la pierre ponce; puis on met encore un tampon d'amiante, une petite couche de cuivre oxydé et un dernier tampon d'amiante. On chauffe avec du charbon de chêne. Des fontes analysées par ce procédé ont donné de 5,3 à 5,13 de carbone, tandis que, par la méthode de M. Regnault, on n'en trouvait pas au-dessus de 3,77 pour 100. (M. MULDER.)

On peut employer pour l'analyse des fontes un appareil dans lequel la fonte pulvérisée et mélangée à du bioxyde de mercure est soumise à l'action d'un courant d'oxygène; le fer passe à l'état de sesquioxyde, et le carbone forme de l'acide carbonique qui vient se rendre avec l'excès d'oxygène dans un tube gradué; on détermine aisément la proportion de chacun de ces gaz en absorbant l'acide carbonique par la potasse. Le mélange de fonte et de bioxyde de mercure est placé dans une nacelle de platine et introduit dans un tube de porcelaine que l'on chauffe au rouge. (GAY-LUSSAG.)

*Emploi du chlorure d'argent.* — Berzelius a encore proposé l'emploi

du chlorure d'argent. Ce sel doit être à l'état fondu et d'une couleur blanc-jaunâtre, ou tout au plus jaune de cire.

L'opération se fait dans un vase ouvert, avec une grande quantité d'eau bouillie et aiguisée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

On emploie 1 gramme de fer et 10 à 12 grammes de chlorure d'argent. Avec les fontes et l'acier trempé, la réaction exige douze à quatorze jours, avec le fer et l'acier non trempé, elle s'achève en moins de temps.

2° *Graphite*. — La fonte réduite en fragments de petites dimensions est attaquée par l'acide chlorhydrique un peu étendu, à la température de 50 ou 60 degrés. La matière indissoute contient la totalité du graphite, une certaine quantité de silice gélatineuse, et très-souvent une petite quantité de carbures d'hydrogène liquides ou solides.

Lorsque l'attaque paraît terminée, on étend de beaucoup d'eau ; on décante la majeure partie du liquide, et on fait passer la matière insoluble sur un très-petit filtre, pesé d'avance. Après lavages à l'eau bouillante acidulée, puis à l'eau pure, on fait sécher à 100°, et on pèse.

L'augmentation de poids  $p$  du filtre provient de corps divers, dont un seul, le graphite, doit être dosé. On sépare le mieux possible la matière du papier ; on la pèse ; soit  $p'$  son poids. On évalue le graphite contenu dans cette fraction de poids  $p'$  ; on calcule ensuite la proportion de graphite qui aurait été obtenue si on avait pu opérer sur le poids entier  $p$ .

La matière, séparée du filtre, est calcinée au rouge vif et à l'abri de l'air dans un petit creuset de platine taré ou pesé très-exactement. Après refroidissement, le creuset ne renferme plus que le graphite et la silice anhydre. On pèse ; puis on chauffe le creuset ouvert jusqu'à ce que le graphite soit entièrement brûlé ; on pèse la silice restante. Il faut ensuite, par différence, calculer le poids du graphite, et multiplier le nombre obtenu par le rapport  $\frac{p}{p'}$ , pour avoir le graphite contenu dans la fonte soumise à l'expérience.

Il est quelquefois impossible de détacher du filtre la majeure partie de la matière indissoute par l'acide chlorhydrique. Dans ce cas, on commence par faire un certain nombre de filtres égaux en poids. On calcine plusieurs de ces filtres dans un creuset de platine, à l'abri du contact de l'air ; on pèse le charbon qui provient de la décomposition du papier. En s'attachant à conduire toutes les calcinations rigoureusement de la même manière, on arrive à obtenir des poids sensiblement égaux pour tous les filtres.

Arrivé à ce résultat, on commence le dosage de la fonte en opérant comme nous l'avons indiqué ; seulement on calcine, dans le creuset de platine, le filtre avec la matière insoluble, sans essayer de les séparer. L'augmentation du poids du creuset est ici due :

1° A la silice anhydre ;

2° Au graphite de la fonte ;

3° Au charbon du filtre.

Le poids du charbon du filtre étant connu, on peut donc évaluer la somme des poids de la silice anhydre et du graphite, et achever l'analyse comme précédemment. (M. RIVOT.)

La méthode suivante a encore été proposée par M. Abel pour le dosage du graphite contenu dans la fonte : Le résidu de l'attaque de la fonte, après évaporation à sec et reprise par l'acide chlorhydrique, composé d'acide silicique et de graphite, est traité par une solution bouillante de potasse pure ; l'acide silicique se dissout, tandis que le graphite non attaqué est recueilli sur un filtre, lavé avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis avec de l'eau, et enfin séché. Ce graphite, séparé du filtre, est soumis pendant quelque temps, dans le creuset de platine, à une température de 150°. Il est repris une dernière fois pour le faire brûler dans un moufle ; et comme cette combustion produit ordinairement une petite quantité de cendres rougeâtres, on déduit le poids de ces cendres du premier poids trouvé.

*Dosage du carbone dans la fonte au moyen de la pile.* — La fonte ou l'acier à analyser sert d'électrode positive ; il est tenu plongé dans de l'acide chlorhydrique dilué, au moyen d'une pincette en platine qui reste en dehors de la dissolution. Le courant électrique fermé, le fer se dissout à l'état de chlorure, et l'hydrogène se dégage à l'électrode négative. Il faut prendre garde de rendre le fer passif par l'emploi d'un courant trop fort ; ce qui oblige de régler le courant en éloignant plus ou moins les électrodes l'une de l'autre, de telle sorte qu'on n'obtienne que  $\text{FeCl}$  et non  $\text{Fe}^2\text{Cl}^2$ .

La formation de cette dernière combinaison se manifeste immédiatement par des stries jaunes qui prennent naissance à l'électrode positive, et tombent vers le fond du vase.

Après la dissolution complète du fer plongé dans l'acide, on retire la pincette et l'on détache le carbone du morceau de fer non attaqué que l'on pèse. Le carbone est rassemblé sur un filtre d'asbeste ; lavé, puis séché dans un courant d'air chaud ; on le brûle ensuite par de l'oxyde de cuivre, comme dans l'analyse organique. (M. WEYL.)

*Détermination du carbone chimiquement combiné par méthode colorimétrique.* — Plus l'acier, le fer ou la fonte renferment de carbone en combinaison chimique, plus leur dissolution dans l'acide azotique prend une couleur foncée par suite de la formation d'une matière d'un pouvoir colorant assez intense. Une solution de sesquioxyde de fer dans l'acide azotique est incolore ou seulement d'une teinte légèrement verdâtre, à moins d'être extrêmement concentrée, et, d'un autre côté, le graphite qui se sépare pendant la dissolution du fer n'exerce aucune action sur l'acide azotique.

C'est sur ces propriétés que repose la nouvelle méthode de M. Eggertz pour la détermination directe du carbone en combinaison chimique dans le fer. Cette méthode, quoique ne fournissant que des données approximatives, rend néanmoins de grands services, parce qu'elle

s'exécute avec une très-grande rapidité et peut servir à classer en peu de temps des aciers et des fontes de différentes natures.

Dans un tube d'essai cylindrique, on dissout peu à peu à froid 0<sup>gr</sup>,10 de fer en poudre fine dans 1,5 à 5 centimètres cubes d'acide azotique pur, et surtout exempt de chlore. On emploie d'autant plus d'acide que le métal renferme plus de carbone. Après dissolution du fer, on place le tube dans un bain-marie ne contenant qu'une couche d'eau d'environ 0<sup>m</sup>,015 de hauteur et l'on chauffe à 80°. La partie inférieure du tube d'essai étant seule en contact avec l'eau chaude, il en résulte dans l'acide un mouvement qui favorise sa réaction sur le fer. Tant que la dissolution s'opère, on voit de l'acide carbonique se dégager de toutes les particules de carbone.

Si la solution restait exposée pendant plusieurs heures à une température dépassant 80°, la coloration diminuerait et indiquerait une proportion de carbone trop faible; au contraire, en laissant la dissolution s'opérer à une trop basse température, elle prend non-seulement beaucoup de temps, mais elle pourrait acquérir une nuance trop foncée. Le point principal, c'est toujours d'opérer dans des conditions identiques.

Dès que le dégagement de gaz a complètement cessé (ce qui exige, lorsqu'on opère sur de l'acier, environ deux ou trois heures), on place le tube dans un grand vase rempli d'eau de puits, pour ramener la dissolution à la température ordinaire. Cette précaution est indispensable, parce que la même solution présente une coloration plus intense à chaud qu'à froid.

On décante ensuite le liquide clair aussi exactement que possible dans une burette graduée. Sur le résidu noir retenu dans ce tube, on verse quelques gouttes d'acide azotique, et l'on chauffe avec précaution au-dessus de la lampe. Si l'on ne remarque plus de dégagement de gaz, ce résidu ne consiste qu'en graphite ou silice. On refroidit cette nouvelle solution et on la réunit à celle qui se trouve déjà dans la burette.

Le liquide de la burette est enfin étendu de la quantité d'eau nécessaire pour que la coloration de la solution corresponde exactement à la coloration de la liqueur normale, qui doit être d'une concentration telle que chaque centimètre cube corresponde à 0,1 pour 100 de carbone.

Si, par exemple, la solution de la burette représente un volume de 7 centimètres cubes, la proportion de carbone dans le fer ainsi analysé est de 0,7 pour 100.

1 gramme de fer ne pouvant guère être dissous dans moins de 15 centimètres cubes d'acide azotique, il s'ensuit qu'on ne peut doser au moyen de la liqueur normale une proportion de carbone inférieure à 0,15 pour 100. Mais il est bien rare que cette limite extrême se présente dans la pratique.

Si la proportion de carbone dépasse 0,5 pour 100, la solution ferrugineuse est tellement concentrée, qu'elle présente une légère tinte

verdâtre, ce qui rend plus difficile sa comparaison avec la liqueur normale.

Dans ces cas, on prépare une liqueur normale trois fois plus faible et ne correspondant par centimètre cube qu'à 0,033 pour 100 de carbone, en étendant la liqueur type de deux fois son volume d'eau.

Si la proportion de carbone dans l'échantillon à analyser est très-forte (comme cela a lieu, par exemple, pour les fontes blanches), on n'opère que sur 0<sup>sr</sup>,03 de métal, et dans ce cas  $\frac{1}{4}$  centimètre cube de la solution correspond à 0,1 pour 100 de carbone.

Lorsque le métal à analyser renferme du graphite, on recueille ce dernier sur un filtre avant d'introduire la solution dans la burette.

La liqueur normale est préparée par dissolution d'acier fondu dont on connaît très-exactement la teneur en carbone, dans une quantité d'acide azotique d'une densité de 1,2, telle que chaque centimètre cube de la solution corresponde à 0<sup>sr</sup>,0001 de carbone.

Cette liqueur ne se conserve pas et doit être souvent renouvelée, puisqu'elle se décolore déjà sensiblement au bout de vingt-quatre heures. En dissolvant dans de l'eau alcoolique du sucre caramélisé convenablement, on peut obtenir une solution présentant exactement la même teinte que la liqueur normale et se conservant, à l'abri de la lumière, pendant un temps beaucoup plus long.

Cette méthode est d'autant plus exacte que la proportion de carbone est moins considérable. Un fer fortement carboné donne des résultats de moins en moins certains à mesure que cette proportion s'approche du maximum.

L'acier étant généralement d'autant plus dur qu'il est plus carburé, l'essai colorimétrique de M. Eggertz permet de le classer très-rapidement et avec une exactitude suffisante à ce point de vue.

#### DOSAGE DU SILICIUM.

On dissout la fonte ou l'acier dans une eau régale à excès d'acide azotique, et on évapore la liqueur à sec; le résidu est mêlé avec trois ou quatre fois son poids de carbonate de soude et de carbonate de potasse, on le chauffe au rouge dans un creuset de platine; on le redissout dans l'acide chlorhydrique, et l'on évapore de nouveau à sec: la silice devient insoluble. Elle est lavée avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et pesée; le poids du silicium est déduit de la quantité de silice ainsi déterminée.

Le silicium est dosé à l'état de silice, et reste dans la nacelle, en faisant passer un mélange d'acide chlorhydrique gazeux et d'air atmosphérique sur la fonte chauffée au rouge dans un tube de porcelaine. L'air, sortant d'un petit gazomètre, traverse, en même temps que l'acide chlorhydrique gazeux, un petit flacon laveur contenant une dissolution saturée de cet acide, et arrive directement dans le tube de porcelaine, où se trouve la fonte. Il se dégage du perchlorure de fer, de l'acide carbo-

nique, et il reste de la silice. Si la fonte contient du titane, de l'aluminium ou du calcium, les oxydes ou les chlorures de ces métaux restent avec la silice, dont il est facile de les séparer. (M. CARON.)

## DOSAGE DU MANGANÈSE.

Lorsqu'on connaît les minerais qui ont produit la fonte, on sait d'avance si ce métal peut s'y trouver en proportion appréciable; dans le cas contraire, on commence par faire une recherche qualitative : 10 à 12 grammes de fonte sont alors dissous dans l'acide azotique, et la liqueur étendue de beaucoup d'eau; après quoi, on sature peu à peu l'acide par le carbonate de soude. Après l'évaporation à sec, on fait fondre le résidu dans un creuset d'argent, on laisse refroidir et on traite par une dissolution faible de potasse. La couleur verte plus ou moins foncée que prend la liqueur indique la présence du manganèse, et fait connaître si ce métal est en proportion suffisante pour qu'on doive chercher à le doser.

Ce dosage s'effectue de la manière suivante :

On attaque par l'eau régale 5 ou 6 grammes de fonte; on étend d'eau et on filtre. Dans la liqueur on verse de l'ammoniaque en grand excès; on lave le précipité, qui est calciné au rouge très-vif, après dessiccation. La matière calcinée contient le fer à l'état de peroxyde, et le manganèse à l'état d'oxyde rouge. On le porphyrise, on le traite par l'acide chlorhydrique concentré, et le chlore est recueilli dans une solution chlorhydrique contenant du chlorure de baryum et de l'acide sulfureux; on pèse le sulfate de baryte; d'après son poids, on calcule la proportion de l'oxyde rouge. (M. RIVOR.)

La méthode suivante a encore été proposée; nous la recommandons avec confiance.

La fonte à analyser est dissoute dans l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute, par petites pincées, du chlorate de potasse fondu, jusqu'à ce que tout le fer soit passé au maximum d'oxydation. La silice est séparée par l'évaporation à sec.

Dans la liqueur filtrée, on verse de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se soit formé un léger précipité d'oxyde de fer que l'on redissout dans l'acide acétique. Cette dissolution acide est additionnée d'acétate d'ammoniaque, et soumise à l'ébullition. Tout le fer se trouve précipité; on filtre bouillant, et la liqueur filtrée contient tout le manganèse.

On ajoute à cette liqueur refroidie quelques gouttes de brome pour faire passer le manganèse au maximum, en ayant soin d'attendre le refroidissement complet de cette dissolution; après quoi, l'on verse un excès d'ammoniaque, et l'on chauffe le tout au bain de sable, sans arriver à l'ébullition.

Le précipité d'oxyde de manganèse est filtré, lavé, séché et calciné à une haute température; il est ensuite pesé comme oxyde de la formule  $Mn^3O^4$ .

La liqueur filtrée, contenant tout le manganèse, peut aussi être rendue alcaline par l'ammoniaque, et, après addition de quelques gouttes de brome, être laissée pendant dix-huit heures environ. Au bout de ce temps, l'hydrate de bioxyde de manganèse formé est séparé de la liqueur, filtré et calciné comme précédemment. (M. ABEL.)

On peut aussi opérer comme il suit : La matière dissoute dans l'eau régale est évaporée à sec, et le résidu est calciné avec un mélange de carbonates alcalins; la masse fondue est reprise par de l'eau bouillante, et, à la solution ainsi obtenue, on ajoute de petits morceaux de papier à filtre, afin de réduire le manganate qui a pu se former. Le fer et le manganèse précipités sont rassemblés sur un filtre, et, après lavage, on dissout dans l'acide chlorhydrique. Cette nouvelle solution est évaporée à siccité pour en séparer la silice, et, dans la liqueur filtrée, on ajoute du carbonate de baryte, qui précipite l'oxyde de fer. Celui-ci étant séparé par filtration, on obtient un liquide clair, auquel on ajoute du sulfate de soude et quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour précipiter la baryte entrée en dissolution; filtrée de nouveau, la liqueur restante contient encore le manganèse, que l'on précipite alors par la potasse caustique. L'oxyde de manganèse ainsi obtenu est jeté sur un filtre, lavé, séché, calciné, et de son poids on déduit la quantité de manganèse métallique. (MM. CALVERT ET RICHARD JOHNSON.)

Les différentes méthodes que nous avons indiquées précédemment en traitant de la séparation du fer et du manganèse, sont également applicables au dosage du manganèse dans les fontes et les aciers.

#### DOSAGE DU CHRÔME.

On dose le chrome des fontes, des fers ou des aciers par les procédés indiqués à l'analyse du fer météorique.

#### RECHERCHE DE L'ALUMINIUM, DU TITANE ET DU TUNGSTÈNE.

Il est impossible de doser, même approximativement, l'aluminium qui doit se trouver dans presque toutes les fontes en proportion appréciable; on peut tout au plus constater sa présence, en conduisant les opérations à peu près comme il a été indiqué pour la détermination du silicium, par la dissolution de la fonte dans l'eau régale.

Pour les fontes qui renferment du titane ou du tungstène, la recherche de l'aluminium doit être modifiée tout d'abord. Il faut attaquer la substance par l'acide azotique, évaporer à sec et reprendre par l'acide chlorhydrique. On cherche l'alumine dans la liqueur acide. Dans la partie insoluble, on fait les recherches du titane et du tungstène. Cette matière est traitée, sur le filtre même, par l'ammoniaque, qui dissout seulement l'acide tungstique; on obtient cet acide en évaporant à sec la liqueur ammoniacale. La matière restée sur le filtre est calcinée et traitée par l'acide sulfurique; l'acide titanique seul se dissout et on le précipite par l'ammoniaque. (M. RIVOT.)

Cette méthode peut aussi servir à déterminer le tungstène contenu dans un acier, mais on en connaît une autre :

Dans l'acide azotique on dissout 10 à 15 grammes d'acier, et on évapore à sec : le résidu est traité par l'eau régale, et, quand la totalité de l'oxyde de fer est redissoute, on fait chauffer à ébullition pendant plusieurs heures. Après refroidissement et addition de beaucoup d'eau, on décante la liqueur claire. L'acide tungstique est entièrement dans la matière insoluble qui s'est déposée au fond du vase, mais il relie souvent encore un peu d'oxyde de fer.

Pour l'obtenir à peu près pur, il faut encore une fois traiter cette matière par l'eau régale et faire bouillir. On étend d'eau et on reçoit l'acide tungstique sur un filtre, où il est lavé d'abord avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, ensuite avec de l'eau pure. Lorsque ce second lavage est terminé, on porte l'entonnoir sur une fiole propre, et on lave longtemps le filtre avec de l'eau chargée d'ammoniaque. L'acide tungstique se trouve alors en totalité dans la liqueur ammoniacale. On évapore à sec, en terminant l'opération dans une capsule de porcelaine tarée.

(M. H. DEVILLE.)

#### RECHERCHE DU MOLYBDÈNE ET DU VANADIUM.

On rencontre quelquefois le fer en combinaison avec le molybdène, notamment dans les fers non scorifiés de Mansfeld. L'analyse des fers de cette nature sera expliquée au *dosage du molybdène*.

Il est aussi quelquefois utile, dans les recherches scientifiques, de constater la présence ou l'absence du vanadium dans les fontes.

On procède tout d'abord comme dans la recherche qualitative du manganèse. La matière insoluble est séparée, par décantation, de la liqueur verte renfermant le manganèse, et lavée à l'eau bouillante ; les liqueurs décantées sont concentrées par évaporation, et acidulées par l'acide chlorhydrique ; la liqueur acide est enfin traitée par l'ammoniaque et par le sulfhydrate d'ammoniaque.

On reconnaît alors la présence du vanadium à la coloration d'un brun rougeâtre que prend le sulfhydrate. Quand bien même ce métal existerait dans la fonte en quantité appréciable, il serait impossible de le doser avec quelque approximation.

#### RECHERCHE DU CUIVRE.

On traite ordinairement 12 ou 15 grammes de fonte par l'acide azotique ; lorsque l'attaque paraît terminée, on évapore à sec, et on traite le résidu par le même acide étendu. Après une seconde évaporation, le résidu est dissous dans l'acide chlorhydrique, et, dans la liqueur filtrée et étendue, on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré. Le cuivre se précipite à l'état de sulfure mélangé avec une proportion considérable de soufre, et peut-être avec un peu de silice et de sulfure d'arsenic.

On lave le précipité à l'eau bouillante et on le calcine à l'abri du contact de l'air à une température peu supérieure au rougé sombre ; le sulfure

de cuivre est pesé, et la proportion du cuivre calculée en admettant que ce sulfure a la composition représentée par la formule  $\text{Cu}^2\text{S}$ . (M. Rivor.)

Pour terminer cette partie analytique, nous présenterons encore quelques résultats numériques obtenus sur diverses espèces de fontes, afin de bien mettre en relief les proportions relatives des différents corps qui entrent dans leur composition.

	FONTES BLANCHES LAMELLAIRES.			
	LA NOUVELLE.	LOHE.	SUÈDE.	VORDERNBERG.
Fer .....	88,54	89,99	91,00	93,10
Manganèse .....	4,30	4,35	4,60	2,10
Silicium .....	0,56	0,51	0,50	0,20
Carbone combiné .....	6,50	5,05	3,90	4,50
Graphite .....	0,10	»	»	»
Cuivre .....	»	0,10	»	0,10
Phosphore, arsenic .....	traces.	»	»	»
Soufre .....	»	»	»	traces.
	100,00	100,00	100,00	100,00

	FONTES BLANCHES PAR SURCHARGE.			
	EURVILLE.	ALGÉRIE.	ASTURIES.	TRUBIA.
Fer .....	94,05	83,10	82,65	89,70
Silicium .....	1,25	1,60	11,60	5,55
Soufre .....	traces.	2,50	2,25	1,20
Phosphore .....	0,75	0,60	1,50	0,80
Arsenic .....	0,15	10,00	0,75	0,65
Carbone combiné .....	3,60	2,20	1,25	2,10
Graphite .....	0,20	»	»	»
	100,00	100,00	100,00	100,00

	FONTES GRISES ET FONTES NOIRES DE 1 <sup>re</sup> FUSION.					
Fer .....	91,61	95,52	94,54	93,36	93,17	94,34
Silicium .....	0,47	0,24	0,47	0,84	0,94	0,36
Phosphore .....	0,28	0,42	0,20	0,16	0,16	0,15
Graphite .....	4,00	3,50	3,60	4,80	5,30	4,02
Carbone combiné .....	0,64	0,32	1,19	0,84	0,43	1,03
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Ces six dernières fontes ont été obtenues à l'usine de *Saint-Gervais*, dans laquelle on cherche à produire des fontes très-résistantes, destinées à la fabrication des canons. Elles proviennent de minerais hydratés traités au charbon de bois. Elles renferment des traces de soufre et ne contiennent pas du tout d'arsenic.

	FONTES GRISES DE SECONDE FUSION.			
Fer.....	95,49	95,46	94,84	95,01
Silicium.....	0,24	0,28	0,52	0,42
Phosphore.....	0,43	0,16	0,17	0,22
Graphite.....	3,50	3,90	3,70	3,90
Carbone combiné.....	0,35	0,20	0,77	0,45
	100,00	100,00	100,00	100,00

Les quatre échantillons dont nous venons de reproduire l'analyse, proviennent de la fusion au réverbère des fontes de Saint-Gervais.

	FINE MÉTAL.			
	FIRMY (LOIRE).		TAMARIS (ALBIS).	
Fer.....	97,45	98,26	96,80	96,95
Silicium.....	0,50	0,20	0,75	0,80
Soufre.....	0,20	0,25	0,65	0,45
Phosphore.....	0,15	0,17	0,25	0,10
Arsenic.....	"	traces.	0,35	0,40
Carbone.....	1,70	1,12	1,50	1,30
	100,00	100,00	100,00	100,00

(M. RIVIER.)

## ANALYSE DES LAITIERS.

Le nom de *laitier* est donné, dans les usines, seulement aux silicates terreux qui sortent des hauts fourneaux, dans lesquels on fond les minerais de fer. Ils contiennent en général toutes les matières fixes, autres que le fer, que renferment les minerais. Dans certains cas spéciaux, on cherche à leur faire retenir une proportion assez forte d'oxyde de fer, dans le but d'obtenir de la fonte plus pure. Souvent aussi ils contiennent une certaine quantité de cet oxyde par suite de dérèglements dans l'allure des fourneaux.

Lorsqu'on traite des minerais arsenicaux, phosphoreux, sulfureux, on emploie une quantité de castine plus grande que celle qui serait strictement nécessaire pour faire fondre les matières terreuses des minerais. Le but de cette addition est de faire passer dans les laitiers une partie du soufre, du phosphore et de l'arsenic, en produisant des sulfures, des phosphures et des arsénites, solubles par voie sèche dans les silicates en fusion.

Abstraction faite des cristaux de titane, des grenailles de fonte, des fragments de combustibles et des matières terreuses non fondues, les laitiers contiennent des silicates à bases d'alumine, de chaux, de magnésie, quelquefois de protoxyde de fer; ou bien encore des silicates

alcalins, des silicates d'oxyde de titane, ou d'oxyde de chrome. Ils renferment encore des composés formés par le soufre, par le phosphore, par l'arsenic, avec le calcium et probablement aussi avec le manganèse.

Dans les laitiers qui se sont refroidis lentement au contact de l'air, les sulfures, les phosphures et les arséniures sont transformés, au moins en grande partie, en sulfates, en phosphates et en arséniates; plusieurs chimistes ont même signalé l'acide phosphorique dans les parties des laitiers qui n'ont pas été altérées au contact de l'air.

Les laitiers sont attaqués par les acides avec plus ou moins de facilité, suivant la proportion de la silice contenue dans les silicates, et suivant la texture des laitiers eux-mêmes. L'acide chlorhydrique concentré attaque en général assez facilement les laitiers bien pulvérisés. Lorsqu'on traite un laitier par l'acide chlorhydrique étendu, le soufre, le phosphore, l'arsenic, sont entièrement expulsés à l'état de combinaisons avec l'hydrogène.

L'acide azotique attaque les laitiers plus difficilement que l'acide chlorhydrique; il transforme en partie, sinon en totalité, les composés du soufre, du phosphore et de l'arsenic en sulfates, phosphates et arséniates. Avec l'eau régale, l'action oxydante est encore plus épergique, et l'attaque des silicates est aussi complète que par l'acide chlorhydrique.

Avant d'exposer les procédés d'analyse des laitiers, nous citerons quelques exemples numériques de leur composition:

Dans ces analyses, comme dans toutes celles qui ont été publiées, il n'est pas question d'alcalis; ils doivent cependant exister en proportion très-appreciable dans les laitiers obtenus au charbon de bois.

	ARS-S.-MOSELLE.	St.-COLOMBE.	VORDERBERG.	LOUR.	HAYANGES (Moselle).
Silice.....	38,50	43,60	50,00	53,00	35,00
Alumine.....	21,00	12,50	8,00	5,40	19,15
Chaux.....	38,40	39,60	21,50	15,60	41,20
Magnésie.....	"	"	4,00	7,20	1,10
Protoxyde de fer.....	1,10	2,50	5,15	1,15	0,75
Protoxyde de manganèse.	"	"	10,20	15,60	1,25
Soufre.....	"	0,15	0,30	0,55	0,10
Phosphore.....	0,45	0,25	"	"	0,25
Arsenic.....	traces.	0,10	"	"	0,15
	99,15	98,70	99,15	98,50	98,95

ANALYSE. — Pour l'analyse des laitiers, nous prendrons un échantillon convenablement choisi, c'est-à-dire représentant aussi bien que possible la matière en fusion qui recouvre la fonte dans le creuset.

L'analyse doit servir à résoudre deux questions bien différentes: 1° quelle est la composition des silicates; 2° quelle proportion de soufre, de phosphore, d'arsenic, a pu passer dans les laitiers.

1° *Composition des silicates.* — On attaque 3 grammes de laitier par l'acide chlorhydrique, à une température de 50° ou 60° ; on évapore à sec, on traite le résidu par l'acide chlorhydrique étendu, qu'on laisse agir pendant plusieurs heures. La silice seule reste insoluble ; elle est lavée, séchée et calcinée. Dans la liqueur acide on sépare et on dose l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse, la chaux et la magnésie.

Dans certains cas, il y a lieu de chercher si le laitier contient du titane à l'état d'oxyde ou d'acide titanique. D'après la marche suivie dans l'analyse, le titane se trouve à l'état d'acide titanique avec la silice ; après avoir pesé la silice, on la traite par l'acide sulfurique, et on cherche, par addition d'ammoniaque, si la liqueur sulfurique très-étendue contient une proportion appréciable d'acide titanique.

La recherche de bases alcalines doit être faite sur environ 8 grammes de laitier porphyrisé ; on attaque par l'acide azotique ; on évapore à sec, on reprend par le même acide. Après saturation par l'ammoniaque, on lave le précipité deux ou trois fois par décantation ; on le dissout encore dans l'acide azotique, puis on recommence la précipitation par l'ammoniaque. Les alcalis se trouvent à peu près en totalité dans la liqueur ammoniacale, avec la plus grande partie de la magnésie et de la chaux.

On évapore à sec la liqueur ammoniacale, et après avoir calciné légèrement pour se débarrasser de l'azotate d'ammoniaque, on traite le résidu par l'acide oxalique ; on calcine au rouge et on traite par l'eau : les carbonates alcalins seuls sont dissous ; on les met en évidence en évaporant à sec la dissolution ; il est toujours inutile de séparer les deux alcalis, dans leur dosage.

2° *Dosage du soufre, du phosphore et de l'arsenic.* — Pour doser le soufre, on traite par l'acide chlorhydrique 5 grammes de laitier pulvérisé ; on recueille les gaz qui se dégagent dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre ; on dose le soufre dans le précipité complexe qui se produit dans cette dissolution.

Le dosage du phosphore et de l'arsenic doit être fait sur 5 ou 6 grammes de laitier bien porphyrisé. On commence par faire chauffer longtemps le laitier sous le moufle et dans une capsule de porcelaine, à la température du rouge sombre. Par ce grillage, on cherche à faire passer à l'état de phosphates et d'arseniates les phosphures et les arsénures disséminés dans les silicates.

Au bout de deux heures environ, on attaque par l'acide azotique, on évapore à sec et on traite le résidu par le même acide. La partie insoluble séparée, la liqueur acide contient la totalité des acides arsénique et phosphorique, en même temps que de l'alumine, de la chaux, de la magnésie, des oxydes de fer et de manganèse, etc. Les quantités de phosphore et d'arsenic sont appréciées comme nous l'avons déjà dit plusieurs fois. L'estimation du premier de ces corps est toujours inexacte ; celle de l'arsenic est faite, au contraire, avec une approximation généralement suffisante.

(M. Vivot.)

## ANALYSE DES SCORIES.

Les scories sont généralement des silicates très-basiques, contenant des proportions de silice très-variables, de 12 à 30 pour 100. Les scories des forges catalanes sont les moins basiques ; elles renferment ordinairement de 28 à 30 pour 100 de silice ; cependant quelques scories de puddlage en contiennent exceptionnellement jusqu'à 46 pour 100. Les bases sont les protoxydes de fer et de manganèse, le peroxyde de fer, l'alumine, la chaux et la magnésie. Le protoxyde de fer est ordinairement en proportion dominante.

Les scories contiennent des acides sulfurique, phosphorique, arsénique, quelquefois seulement à l'état de traces, quelquefois aussi en proportion assez notable.

Elles sont toutes attaquées assez facilement par l'acide chlorhydrique, par l'eau régale, par l'acide azotique. Lorsque ces acides sont concentrés, la silice se sépare rapidement sous forme de gelée.

ANALYSE. — Les scories sont presque toujours très-riches en fer ; on a cherché dans plusieurs usines à les utiliser, soit en les repassant dans les hauts fourneaux, soit en les employant dans les fours à puddler. Lorsque les scories doivent être perdues, il est assez intéressant de déterminer approximativement leur composition, afin de reconnaître si les corps contenus sont en proportion convenable pour permettre aux scories d'acquiescer la fluidité nécessaire. Il s'agit surtout de vérifier si pendant l'opération on est parvenu à faire passer dans les scories une proportion notable des corps nuisibles à la qualité du fer, notamment du phosphore et de l'arsenic que renferment les fontes.

Pour les scories qui doivent être employées dans les fours à puddler, il est essentiel de déterminer assez exactement la proportion des acides sulfurique, phosphorique et arsénique, afin de reconnaître dans quelles limites l'affinage enlève à la fonte les corps nuisibles à la qualité des fers. Il est aussi indispensable de démontrer, par des recherches qualitatives, que les scories ne renferment pas trop de soufre, de phosphore et d'arsenic ; l'addition de scories trop impures pouvant influer d'une manière fâcheuse sur les qualités des fers puddlés.

Il est aussi assez important de déterminer la composition des silicates, afin de reconnaître dans quel sens il convient de la modifier. Quant à l'évaluation du peroxyde de fer, elle ne peut avoir de l'intérêt que pour des études théoriques sur le puddlage.

Les scories destinées aux hauts fourneaux doivent être analysées avec le plus grand soin ; aussi prendrons-nous leur analyse pour exemple. Elle se divise en deux parties ; on commence par l'évaluation des acides du soufre, du phosphore et de l'arsenic ; on détermine ensuite la composition des silicates.

*Détermination de l'acide sulfurique.* — On attaque 4 grammes de scories par l'acide chlorhydrique ; on étend de beaucoup d'eau, on en laisse en

repos pendant plusieurs jours : la silice se dépose ; on la sépare par décantation et par filtration ; dans la liqueur, on verse du chlorure de baryum, qui précipite du sulfate de baryte mélangé avec un peu de silice.

Après avoir lavé longtemps le précipité, on le calcine au rouge sombre et on le pèse. On le fait ensuite chauffer jusqu'à l'ébullition dans une dissolution concentrée de carbonate de soude. La partie insoluble est lavée à l'eau bouillante et dissoute ensuite dans l'acide chlorhydrique faible. Dans la liqueur filtrée, on précipite la baryte par quelques gouttes d'acide sulfurique ; on pèse le nouveau précipité de sulfate de baryte, et on compare les deux poids obtenus. S'ils présentent une différence appréciable, il faut l'attribuer à la silice entraînée dans la première précipitation : on prend alors, pour calculer l'acide sulfurique, le poids du second précipité.

*Évaluation des acides phosphorique et arsénique.* — La recherche de ces deux acides ne peut être faite que sur un poids assez faible, sur 2 ou 3 grammes au plus. Nous n'entrerons pas dans les détails de cette opération déjà exposée plusieurs fois précédemment.

*Composition des silicates.* — On ne doit commencer cette partie de l'analyse des scories qu'après avoir terminé les recherches que nous venons d'indiquer ; on sait donc si les trois acides sont en quantités telles qu'on doive en tenir compte dans les séparations et dans les dosages des oxydes. Nous prendrons le cas le plus ordinaire : les acides sulfurique et arsénique sont en proportion tout à fait négligeable ; l'acide phosphorique seul est en quantité notable.

On attaque 4 grammes de scorie par l'acide azotique ; on évapore à sec ; on reprend par l'acide chlorhydrique, et on pèse la silice insoluble.

La liqueur acide est traitée par l'ammoniaque en excès, il ne reste dans la dissolution que des traces de chaux et de magnésie. On y verse alors successivement de l'oxalate d'ammoniaque et du phosphate de soude. On conserve les deux précipités, s'ils sont en quantité appréciable.

Le précipité produit par l'ammoniaque est traité par l'acide sulfurique un peu étendu, et en très-faible excès. On chauffe doucement pour expulser l'eau, on ajoute du sulfate d'ammoniaque et de l'alcool. Les sulfates insolubles, lavés avec de l'alcool, sont mis dans une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude ; on chauffe à 100° pendant 24 heures ; on lave longtemps la partie insoluble dans l'eau bouillante.

Les oxydes et carbonates sont calcinés, et traités par l'hydrogène au rouge. La matière est mise en digestion dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique ; l'alumine reste seule indissoute ; on la pèse après calcination. Dans la liqueur acide, on précipite le fer et le manganèse à l'état de sulfures par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque. La chaux est ensuite précipitée par l'oxalate, et la magnésie par le phosphate de soude.

D'autre part, on cherche le fer et le manganèse qui ont été dissous dans l'alcool.

(M. Rivot.)

Nous citerons quelques exemples de la composition de diverses sco-

ries, mais en donnant seulement les nombres qui se rapportent aux silicates ; nous n'indiquerons pas les proportions des acides du soufre, du phosphore et de l'arsenic ; ces proportions sont trop variables.

	SCORIES				
	DES FORGES catalanes de l'Ariège.	DE MAZÉAGE d'Allevard.	D'AFFINAGE (procédé Nitrois).	DE MAZÉAGE de la Nerre.	DE PUDDLAGE (anglaises).
Silice.....	29,00	23,00	21,00	19,80	36,80
Alumine.....	3,20	1,00	0,50	1,20	1,50
Protoxyde de fer.....	37,70	44,60	70,20	74,00	61,00
Protoxyde de manganèse.	17,60	28,00	3,50	3,60	»
Chaux.....	8,60	2,10	4,30	1,80	»
Magnésie.....	1,30	1,00	»	»	»
	97,40	99,70	99,50	100,40	99,30

## ESSAI DES MINÉRAIS DE FER.

L'essai d'un minéral de fer a pour but de déterminer la richesse du minéral, la qualité de la fonte qu'il peut donner, et de plus la nature de sa gangue, afin de fixer la quantité de *castine* ou d'*erbue* qu'il faut ajouter pour faire entrer le minéral en fusion. Cette analyse se fait ordinairement par la voie sèche : ce mode d'essai présente l'avantage de réaliser, en petit, l'opération qui s'effectue en grand dans le haut fourneau ; il donne les mêmes produits que cette opération, c'est-à-dire de la fonte et du laitier.

Les minerais que l'on exploite en France sont en général formés par du sesquioxyde de fer hydraté mélangé à de la chaux et à de la magnésie carbonatées, du quartz et de l'argile.

Pour déterminer la nature et la proportion du fondant qu'on doit ajouter au minéral, soit pour le fondre dans la forge d'essai, soit pour en extraire la fonte en grand, on emploie les méthodes suivantes :

On pèse 10 grammes de minéral que l'on calcine au rouge dans un creuset de platine ; la perte de poids donne l'eau et l'acide carbonique.

On traite 10 autres grammes de minéral réduit en poudre fine par de l'acide azotique très-étendu, qui ne dissout que les carbonates de chaux et de magnésie ; on filtre ; on pèse le résidu formé d'oxyde de fer, d'argile et de quartz, et l'on connaît ainsi les quantités de carbonates de chaux et de magnésie contenues dans le minéral ; la chaux et la magnésie pourraient être dosées exactement dans l'eau de lavage par les méthodes ordinaires que nous avons exposées précédemment.

Enfin, 10 autres grammes de minéral sont attaqués par l'acide chlorhydrique concentré qui dissout les carbonates de chaux, de magnésie et l'oxyde de fer, et laisse le quartz et l'argile dont on détermine le poids ; l'oxyde de fer se dose alors par différence.

On a donc déterminé ainsi les éléments importants dans un minéral de fer, c'est-à-dire l'oxyde de fer, les carbonates de chaux et de magnésie, le quartz et l'argile. On peut alors déterminer la quantité de carbonate de chaux à employer pour obtenir une fusion facile de la gangue.

L'expérience a appris qu'il faut ajouter aux minerais argileux, pour les fondre, une proportion de carbonate de chaux (castine) égale à la moitié au moins, ou aux deux tiers au plus, du poids de l'argile qu'ils contiennent.

On peut employer comme flux propres à fondre tous les minerais de fer, dans les forges d'essais, l'acide borique et le borax. Le verre blanc ordinaire, le verre terreux (silicate de chaux et d'alumine) sont aussi de bons fondants.

Pour les minerais très-siliceux, on a recommandé l'emploi d'un verre basique ayant la composition suivante :  $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2$ ; pour les minerais terreux et non calcaires, on peut employer le même verre contenant un excès de chaux; et enfin, pour les minerais calcaires peu siliceux, on doit faire usage d'un verre saturé de silice et contenant le moins possible de chaux, qu'on peut représenter par la formule  $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2$ .

(M. BERTHIER.)

Lorsqu'après avoir traité un minéral de fer par l'acide chlorhydrique, on remarque dans le résidu insoluble des grains siliceux, il faut remplacer la castine par la dolomie (carbonate de chaux et de magnésie) ou par le kaolin.

Les minerais de fer et, en général, les matières ferrugineuses peuvent être réparties en cinq classes, d'après la nature et la proportion des fondants qu'on doit préférer pour les essayer par la voie sèche :

1° *Matières ferrugineuses presque pures.* — L'oxyde de fer magnétique, certaines hématites, etc., rentrent souvent dans cette catégorie. On peut fondre ces matières sans aucun fondant; mais il est mieux d'ajouter une petite quantité de borax ou plutôt du verre basique dont nous avons donné plus haut la composition; il se forme ainsi un laitier qui facilite la réunion des grenailles métalliques et les empêche de rester disséminées dans la brasque.

2° *Matières ferrugineuses mêlées de quartz et ne contenant point, ou presque point, d'autres corps étrangers.* — Les fondants qui conviennent le mieux aux minerais de cette espèce sont le carbonate de soude, un mélange de carbonate de chaux et d'argile ou de dolomie.

3° *Matières ferrugineuses contenant de la silice et diverses bases, mais ne renfermant point ou presque point de chaux.* — Tels sont les minerais argileux (oxydés hydratés, ou carbonatés); les minerais qui ont pour gangues des roches primitives, etc. On les essaye en les mélangeant avec une quantité de carbonate de chaux qui varie entre la moitié et les trois quarts du poids des matières étrangères mêlées à l'oxyde de fer.

4° *Matières ferrugineuses qui contiennent un ou plusieurs oxydes étrangers, mais ne renferment pas ou presque pas de silice.* — Certaines variétés

de peroxyde de fer hydraté mêlées d'une grande quantité de carbonate, de chaux, le fer chromé, le fer titané, etc., appartiennent à cette classe. Les fondants qu'on doit préférer pour essayer de semblables minerais sont un mélange de carbonate de chaux et de quartz pulvérisé, ou mieux d'argile blanche. Le poids du carbonate de chaux doit être à peu près égal au poids de la gangue du minerai et de la silice ajoutée.

• 5° *Matières ferrugineuses qui contiennent de la silice, de la chaux et une autre base, et qui sont fusibles par elles-mêmes.* — Telles sont quelques variétés de peroxyde de fer hydraté, les laitiers de hauts fourneaux, les scories de forges, etc.

Après ces expériences préliminaires, on fait l'essai par la voie sèche, ce qui donne un culot de fonte et une scorie.

On introduit dans un creuset brasqué 10 à 20 grammes de minerai réduit en poudre et mélangé avec un fondant d'une composition convenable : le mélange se fait dans un mortier d'agate ; il est introduit et tassé dans la cavité du creuset brasqué ; on achève de remplir le creuset avec de la brasque, et on lute le couvercle du creuset avec de l'argile. On le soumet pendant une heure et demie à la température d'un feu de forge. Quand le creuset est refroidi, on en retire le culot, qui se compose de laitier et de fonte ; on en détermine le poids ; on sépare ensuite facilement la fonte que l'on pèse ; le poids du laitier est obtenu par différence. Il est essentiel d'employer du charbon de bois pour combustible ; si l'on se servait de coke, on introduirait du soufre dans les fontes, et on en changerait la valeur.

On observe si le laitier est compacte ou bulleux ; vitreux, émaillé ou pierreux ; transparent, translucide ou opaque ; s'il présente des changements de couleur qui indiquent qu'il n'est pas homogène.

Le laitier doit toujours être broyé pour rechercher s'il ne contient pas quelques globules de fonte.

• Quant à la fonte, on la casse pour apprécier sa ténacité et examiner son grain.

Les fontes de bonne qualité s'aplatissent toujours un peu sous le marteau avant de se rompre ; elles sont grises et à grains fins ou moyens.

Les mauvaises fontes se cassent facilement sans changer de forme ; elles sont blanches, brillantes, lamelleuses, remplies de cavités tapissées de cristaux.

Dans un essai de minerai de fer, le métal est toujours pesé à l'état de fonte, c'est-à-dire de carbure de fer contenant 2 à 3 centièmes de carbone ou d'autres corps étrangers ; cet excès de poids compense la perte qui résulte de la présence de l'oxyde de fer dans le laitier.

## RÉSUMÉ DES RECHERCHES DE M. FREMY SUR L'ACIÉRATION (1).

Dans la théorie de l'aciération, qui est généralement admise, l'acier est considéré comme un carbure de fer qui contient environ 1 centième de carbone et 99 centièmes de fer ; on envisage la cémentation comme une opération simplement carburante, ayant pour but de donner au fer le carbone qui doit le transformer en acier ; et tous les corps qui se trouvent dans la plupart des aciers du commerce, tels que l'azote, le phosphore, le silicium, le soufre, le manganèse, sont considérés comme étrangers à la constitution de l'acier.

Dans cette théorie, on admet en outre qu'un fer ne peut être aciéré d'une manière stable, s'il n'a pas reçu de son minerai une propriété particulière, en quelque sorte native, qui a été nommée *propension aciéreuse*.

Ces principes conduisent nos fabricants d'acier à laisser de côté dans l'aciération presque toutes nos fontes françaises qui ne sont pas naturellement aciéreuses, et à n'élaborer que des fontes étrangères possédant à un haut degré la propension aciéreuse, telles que celles qui sont produites en Suède ou en Russie.

Les recherches que nous résumons ici ont conduit à des résultats qui se trouvent en opposition avec les opinions que nous venons de rappeler.

Pour l'auteur de ce travail, l'acier n'est pas uniquement un carbure de fer : il admet que des corps autres que le carbone, peuvent jouer dans l'aciération un rôle constitutif : il ne considère pas l'aciération du fer comme étant une opération exclusivement carburante : il croit qu'on peut faire entrer dans la fabrication de l'acier les fontes les plus diverses et leur donner la propriété aciéreuse qu'elles ne possédaient pas d'abord, soit en leur enlevant ce qu'elles contiennent en trop, soit en leur donnant ce qui leur manque.

Ces nouvelles recherches sur l'aciération ont donc à la fois un caractère théorique et pratique ; elles sont résumées dans les considérations suivantes :

1° En consultant d'abord *la pratique industrielle*, l'auteur de ce travail trouve une foule de faits importants qui sont loin de s'accorder avec la théorie de l'aciération fondée sur la simple carburation du fer.

Ainsi la *propension aciéreuse*, dont il est impossible de nier l'influence dans l'aciération, et qui a été si bien étudiée par M. Le Play, est entièrement inexplicable dans la théorie de l'aciération, telle qu'elle est admise aujourd'hui. En effet, si l'acier n'est, comme on l'a prétendu jusqu'à présent, qu'un simple carbure de fer, comment peut-on comprendre la propension aciéreuse de certains fers, tels que ceux du Nord ? Si cette propriété précieuse était due à la pureté du métal, et si l'acier était un simple carbure de fer, tous les fers qui sont produits avec de bons minerais de fer, à basse température et avec un combustible pur comme le

(1) Cet article est extrait d'un travail inédit sur l'acier, qui sera publié prochainement.

charbon de bois, devraient être aciéreux. Or tous les fabricants d'acier, savent qu'il n'en est rien.

On ne rend pas un fer aciéreux en l'épurant ; un fer n'est aciéreux que lorsqu'il a reçu cette propriété de son minerai ; et même il arrive souvent que par un travail mal dirigé, un fer perd la propension aciéreuse qu'il possédait d'abord.

Il en est de même pour les fontes : ces corps contiennent tous, à l'état de combinaison, plus de carbone qu'il n'en existe dans l'acier : en soumettant les fontes à un affinage convenable, dans le four à puddler ou dans l'appareil Bessemer, elles devraient toutes donner de l'acier ; c'est ce qui n'arrive pas. Pour produire de l'acier au moyen de la fonte, il faut employer *absolument* certaines espèces de fontes qui conviennent seules à l'aciération et particulièrement celles qui sont manganésées. Ces faits ne démontrent-ils pas déjà que l'aciération ne dépend pas seulement d'un phénomène de carburation ?

L'étude de la cémentation du fer conduit à la même conclusion.

Tous les fabricants d'acier savent que le charbon de bois, qui cimente le fer avec tant d'énergie, s'épuise très-rapidement ; qu'on est obligé de le changer en partie à chaque opération, et qu'un acier doublement cémenté prend une qualité exceptionnelle.

Ces faits sont inexplicables dans l'ancienne théorie ; car si l'acier n'est qu'un carbure de fer, la braise, qui transforme facilement le fer en fonte, devrait être, dans l'aciération, aussi active que le charbon, et l'action aciérante devrait se continuer jusqu'à la consommation complète du corps carburant.

L'influence incontestable des ciments azotés, tels que les cyanures, les cyanoferrures, les composés ammoniacaux, le charbon de cuir, le charbon animal, ne peut pas se comprendre dans l'ancienne théorie de l'aciération, et donne au contraire une confirmation complète à la théorie fondée sur une action plus complexe. Tout le monde sait que ces différents corps azotés produisent des aciérations instantanées, dans la cémentation rapide appelée *trempe en paquets* ; tandis que le charbon pur, même à l'état naissant, provenant d'une matière organique, telle que le sucre, n'agit en aucune façon sur le fer, comme le cyanoferrure de potassium.

Les pratiques industrielles qui permettent de faire varier à l'infini les propriétés de l'acier fondu, se trouvent également en contradiction avec l'ancienne théorie de l'aciération.

Les fabricants d'acier fondu, loin de chercher à obtenir des aciers qui ne contiendraient que du carbone et du fer, introduisent souvent dans les creusets de fusion des métalloïdes ou des métaux divers.

Ainsi on produit depuis longtemps à Sheffield, pour la fabrication des rasoirs, un acier fort estimé, qui a pour base le fer de Suède de Danemora.

Cet acier se travaille facilement ; il est élastique et tenace ; il prend la

trempe avec énergie ; en un mot, il possède toutes les propriétés caractéristiques d'un excellent acier : soumis à l'analyse par un des chimistes anglais les plus distingués, M. Muspratt, il a présenté la composition suivante :

Carbone.....	1,32
Soufre.....	1,00
Silicium.....	0,52
Arsenic.....	0,93
Antimoine.....	0,12
Azote.....	1,18
Manganèse.....	1,92
Fer.....	93,80
	<hr/>
	100,79

N'est-il pas évident que ce produit, qui est cependant le type d'un excellent acier, ne peut pas être envisagé comme un carbure de fer ? Les métalloïdes et les métaux qui se trouvent dans cet alliage en proportion dépassant beaucoup celle du carbone, et qu'on ajoute à dessein, ne peuvent être considérés comme étrangers à la constitution de l'acier. Ils exercent sur les propriétés de l'alliage une influence incontestablement utile : ils sont évidemment constitutifs.

On voit donc d'après ces premières considérations, que la pratique industrielle donne à la théorie de l'aciération fondée sur la simple carburation du fer, de nombreux démentis.

☞ Ce n'est pas par l'analyse chimique que l'on peut confirmer la théorie de l'aciération fondée sur la carburation du fer.

En consultant, en effet, les analyses d'acier dues aux chimistes les plus exercés, on reconnaît qu'il n'existe pas un seul acier commercial, véritablement digne de ce nom, c'est-à-dire ductile, malléable, tenace, soudable, élastique, résistant au feu, fusible et trempable, qui soit formé uniquement de carbone et de fer : les meilleurs aciers ne sont pas ceux qui, dans leur composition, se rapprochent du carbure de fer pur. Tous les aciers contiennent de l'azote, du soufre, du silicium et du phosphore. L'auteur de ce travail a constaté la présence de l'azote dans tous les aciers, en soumettant ces corps à l'influence de l'hydrogène qui, en réagissant au rouge, produit un dégagement de quantités notables d'ammoniaque : il a prouvé en outre l'existence de l'azote dans les aciers, en étudiant le résidu que les aciers laissent lorsqu'ils se dissolvent dans le bichlorure de cuivre ou dans l'eau iodée. Le corps brun que l'on obtient ainsi est toujours azoté ; il se dissout en partie dans la potasse et complètement dans l'acide azotique, en présentant les caractères d'un corps cyanuré et non ceux du carbone pur.

Souvent même la qualité des aciers paraît être en rapport avec la proportion d'azote qu'ils contiennent : les aciers les plus azotés sont les aciers fondus fabriqués avec les meilleurs fers de Suède.

On sait du reste que la présence de l'azote dans l'acier a été constatée depuis longtemps par MM. Marchand, Saunderson, Binks, Schafhöutl, etc.

Si l'acier était un carbure de fer, on devrait trouver dans les aciers du commerce des quantités variables de carbone rendant compte de leurs propriétés différentes ; et, en outre, l'acier le plus estimé devrait être celui qui se rapprocherait le plus d'un carbure de fer pur.

Or l'analyse ne confirme aucune de ces idées théoriques : elle prouve, au contraire, que tous les aciers contiennent sensiblement la même proportion de carbone ; que, dans les aciers les plus estimés, le carbone est toujours associé à d'autres corps, et que souvent même les fers du commerce sont plus carburés que les aciers.

3° La *synthèse* n'est pas plus favorable que l'analyse à l'ancienne théorie de l'aciération.

En examinant avec soin toutes les expériences faites depuis Clouet jusqu'à nos jours, pour démontrer que l'acier n'est qu'un carbure de fer, on reconnaît que dans tous ces essais on n'a jamais pu se soustraire à l'influence des corps étrangers fournis par le fer, par les agents carburants, par les parois des appareils de cémentation ou de fusion, par l'air atmosphérique, par les gaz de la combustion, etc., etc. En outre, les corps, obtenus par la combinaison du fer pur avec le carbone pur, n'ont jamais été produits en quantité suffisante pour être soumis aux épreuves pratiques d'étirage, de soudabilité, d'élasticité, de trempe, de recuit, de fusibilité, qui permettent seules de distinguer l'acier véritable des fers à grains ou des fers fonteux.

En effet, le fer recouvert d'une couche de fonte par une action exclusivement carburante, peut être confondu facilement avec de l'acier, si on ne consulte qu'une des propriétés du composé, qui est le durcissement à la trempe. La couche de fonte se durcira comme l'acier ; mais si on examine les autres caractères, on reconnaîtra immédiatement que le fer fonteux ne présente en aucune façon les propriétés réelles de l'acier.

La *synthèse* établit, au contraire, d'une manière presque rigoureuse l'insuffisance aciérante du carbone pur et l'utilité, dans l'aciération, de l'action combinée de plusieurs métalloïdes sur le fer. Ainsi le fer chauffé à la température de la cémentation, dans du carbone pur, ne se cimente pas ou du moins ne produit pas d'acier réel ; mais, si, à l'action du carbone, on ajoute celle d'un autre métalloïde, et principalement celle de l'azote, le fer s'acière immédiatement, et l'épaisseur de la couche aciéreuse produite augmente avec la proportion d'azote que l'on a donnée au métal.

Lorsque, sous des influences exclusivement carburantes, le fer éprouve une aciération véritable, c'est que le métal contenait déjà des éléments aciéreux qui se sont associés au carbone pour former l'acier. Dans ce cas, l'action carburante s'ajoutant à celle d'autres corps qui préexistaient dans le fer, a produit ce que l'auteur de ce travail désigne sous le nom d'*aciération complémentaire*.

On peut donc dire que la théorie de l'aciération admise jusqu'à présent n'est confirmée ni par la pratique industrielle, ni par l'analyse, ni par la *synthèse*.

4° En considérant l'insuffisance de l'ancienne théorie de l'aciération, qui se trouve en opposition avec les données de la science et les résultats de la pratique; en se fondant sur des expériences nombreuses qu'il a exécutées dans des usines et dans son laboratoire, l'auteur de ce travail a été conduit à proposer une nouvelle théorie de l'aciération qui peut être énoncée dans les termes suivants : *Le carbone n'est pas le seul agent de l'aciération; les corps qui se trouvent dans les aciers, tels que l'azote, le silicium, le phosphore, le soufre, le cyanogène, le manganèse, le titane, le tungstène, l'antimoine, etc., peuvent y jouer un rôle constitutif. Tous ces corps, sans avoir à beaucoup près une égale importance, au point de vue de l'aciération industrielle, exercent souvent une influence utile sur les propriétés de l'acier : les uns facilitent son étirage, lui donnent du corps et de l'élasticité; d'autres développent sa force coercitive; quelques-uns augmentent sa fusibilité et son homogénéité; il en est qui le durcissent et le rendent facile à tremper.*

*L'acier n'est donc pas seulement un carbure de fer, c'est un alliage de fer dont les propriétés peuvent varier à l'infini, suivant la nature des corps que l'on unit au métal. L'art du fabricant d'acier est de combiner au fer les différents éléments aciéreux, de les équilibrer, de manière à produire les diverses espèces d'acier qui sont utiles à l'industrie.*

Telle est la nouvelle théorie de l'aciération qui est proposée par l'auteur de ce travail : on voit qu'elle fait jouer un rôle constitutif aux éléments que l'on a considérés jusqu'à présent comme étrangers à la constitution de l'acier, et qu'elle s'accorde complètement avec les idées si profondes et si justes que M. Chevreul a émises depuis longtemps sur l'aciération et que nous avons rappelées précédemment.

Nous allons démontrer que cette théorie s'appuie sur des faits nombreux; qu'elle est confirmée par la pratique industrielle et qu'elle peut conduire à des perfectionnements importants dans la fabrication de l'acier.

5° Dans la nouvelle théorie, les aciers pouvant être formés par les corps les plus divers, il fallait déterminer par l'expérience les modifications que le fer éprouve par l'action des corps simples qui se trouvent dans les aciers.

En soumettant le fer à l'influence des différents corps simples, principalement à celle des métalloïdes, l'auteur de ce travail a reconnu que les modifications du métal peuvent être représentées par trois états particuliers.

Lorsque des métalloïdes tels que l'oxygène, l'azote, le carbone, le soufre, le phosphore, le silicium, le bore, l'arsenic, le cyanogène, etc., agissent au rouge sur le fer, ils lui font éprouver une première modification qui est annoncée par un changement de texture : le fer, en absorbant quelques millièmes de métalloïde, devient grenu ou lamelleux : il acquiert alors des propriétés nouvelles : cette première transformation peut recevoir le nom d'état aciéreux. Le fer brûlé est l'état aciéreux produit par l'oxygène. Le fer azoté est la modification aciéreuse due à l'azote. Le

soufre, le phosphore, le carbone, le cyanogène, le silicium, agissent de la même manière. De là l'existence d'une *famille nombreuse d'aciers*, formés par la combinaison du fer avec les corps simples, et qui diffèrent entre eux par la nature du corps qui a produit la modification aciéreuse du fer.

La seconde modification, qui représente l'*état fonteux*, est produite par les mêmes corps simples qui d'abord ont aciéré le fer, mais qui agissent alors en plus forte proportion ; ces nouveaux composés sont fusibles et constituent la *famille des fontes*, qui correspond à celle des aciers ; elle est formée par la combinaison du fer avec différents corps simples, tels que le carbone, l'azote, le cyanogène, le soufre, le phosphore, le silicium, le bore, le manganèse, le tungstène, etc.

Les deux modifications qui viennent d'être signalées précèdent la formation des composés définis et cristallisés. Elles sont intéressantes au point de vue pratique, puisqu'elles donnent à l'industrie les fontes et les aciers. Elles sont également très-importantes sous le rapport théorique, car elles démontrent que dans certains cas, les corps, avant d'arriver à la *combinaison définie*, préludent en quelque sorte dans leur réaction mutuelle par une série de *combinaisons non définies* dont on s'est fort peu occupé jusqu'à présent, au point de vue théorique, et dont l'étude pourrait présenter cependant un grand intérêt.

La troisième modification du fer est caractérisée par la formation de *composés définis* qui souvent sont cristallisés : elle se produit lorsque le métalloïde est en grand excès par rapport au métal et qu'il se trouve sous un état favorable à la combinaison. C'est ainsi que s'engendrent les combinaisons cristallines du fer avec le soufre, le phosphore, l'arsenic, et que l'auteur de ce travail a obtenu le siliciure et le borure de fer cristallisés, en faisant passer sur du fer chauffé au rouge des vapeurs de chlorures de silicium et de bore.

D'après cette nouvelle théorie, presque tous les corps simples peuvent, en agissant sur le fer, donner d'abord des aciers, ensuite des fontes et en dernier lieu des composés définis. Il peut donc exister des aciers formés par l'action d'un seul corps sur le fer, tel que l'azote ou le carbone ; comme il existe des aciers complexes, dans lesquels une collection de plusieurs corps simples donne au fer les propriétés aciéreuses qu'exige l'industrie.

6° Après avoir établi par les expériences précédentes la constitution et le mode de formation des aciers et des fontes au point de vue théorique, l'auteur de ce travail a dû rechercher quels étaient les corps simples qui pouvaient agir sur le fer d'une manière utile pour l'industrie, et entrer dans la composition des fontes et des aciers du commerce.

Dans cette recherche, l'auteur s'est laissé naturellement guider par l'analyse des fontes et des aciers et par les pratiques industrielles.

L'influence du charbon ne pouvait être mise en doute ; il est évident que l'acier et la fonte se produisent par des actions carburantes ; mais il s'agissait de déterminer si les aciers et les fontes du commerce sont

uniquement à base de carbone. Il est important de faire remarquer ici que la théorie nouvelle n'est nullement en opposition avec l'existence d'aciers et de fontes exclusivement carburés, puisque chaque métalloïde peut produire son acier et sa fonte en agissant sur le fer; mais l'expérience est venue démontrer que les fontes et les aciers du commerce sont toujours à base de plusieurs corps différents dont il n'est pas permis de mettre en doute l'efficacité.

Ainsi, pour les fontes du commerce, quand on voit ces composés contenir toujours de l'azote ou des corps cyanurés, et de plus, dans quelques cas, 2 à 4 centièmes de silicium, 1 à 2 centièmes de soufre ou de phosphore, jusqu'à 12 centièmes de manganèse, comment pourrait-on soutenir que ces corps ne sont pas réellement constitutifs dans la fonte et que leur rôle ne doit pas être comparé à celui du carbone dont la proportion réellement combinée au fer dépasse rarement 2 centièmes ?

Il est évident que les fontes du commerce sont des composés dans lesquels la fusibilité du fer et les autres propriétés utiles sont déterminées à la fois par le carbone, l'azote, les corps cyanurés, le silicium, le soufre, le phosphore, le manganèse, etc.

Les différences considérables que les fontes éprouvent dans leur point de fusion, leur dureté, leur ténacité, sont dues aux différents agents fonteux qui les constituent. Du reste, l'auteur de ce travail a produit directement ces différentes fontes en combinant le fer aux métalloïdes qui existent dans les fontes du commerce : il a obtenu ainsi des fontes au carbone, au silicium, au phosphore, au soufre, à l'arsenic : tous ces composés jouissaient de propriétés spéciales. En les mêlant entre eux dans diverses proportions, ils reproduisaient les fontes du commerce.

Ces considérations sont évidemment applicables à l'acier.

Puisqu'on reconnaît qu'il n'existe pas un seul acier qui soit formé uniquement de fer et de carbone et qu'on y trouve presque toujours de l'azote, du cyanogène, du soufre, du phosphore, du silicium, du manganèse, du carbone, pourquoi attribuer au carbone seul la faculté aciérante ?

Pour démontrer, à l'exclusion des autres corps, l'efficacité aciérante du carbone, on cite la production de l'acier dans la fusion du fer avec le charbon et la cémentation du fer dans du charbon de bois. Mais il faut se rappeler que le charbon de bois n'est pas pur, qu'il contient une quantité très-notable d'azote, de silicium et de phosphore ; et en outre que l'acier n'a de qualité réelle que lorsqu'il a été préparé avec des fers aciéreux, c'est-à-dire avec des métaux contenant déjà des éléments aciéreux et auxquels il ne manquait peut-être que du carbone pour faire un bon acier.

Il n'existe pas un seul acier qui, traité par les acides, ne dégage un gaz d'une fétilité caractéristique ; en soumettant ce gaz à l'analyse on reconnaît que l'hydrogène s'y trouve combiné non-seulement au carbone, mais aussi au soufre, au phosphore, au silicium et à des corps cyanurés. Ces éléments existaient donc dans l'acier sous le même état

que de carbone, et se régénèrent de la même façon par l'action des acides.

7° Le rôle de l'azote dans l'aciération a été étudié d'une manière particulière par l'auteur de ce travail. Les expériences et les analyses que nous avons citées précédemment et qui sont dues à différents chimistes prouvent déjà que l'azote ou les composés azotés jouent souvent un rôle important dans l'aciération.

Dans les expériences de l'auteur, l'action constitutive de l'azote sur l'acier a été établie par des expériences nombreuses et variées. C'est ainsi qu'une barre de fer a été coupée en deux parties de même poids : l'une de ces parties a été fortement azotée par l'action du gaz ammoniac. Ces deux morceaux de fer ont été placés dans un tube de porcelaine, et exposés au rouge, pendant le même temps, à l'action carburante de l'hydrogène bicarboné. Le fer non azoté s'est transformé en fonte, tandis que le fer azoté a éprouvé une aciération profonde et régulière. Il est impossible de ne pas reconnaître ici l'influence constitutive de l'azote dans l'aciération.

L'auteur pense donc que l'azote unissant son action à celle du carbone peut former un composé azoto-carburé qui devient un des éléments constitutifs des aciers. Cependant l'azote ne doit pas être en excès dans les aciers. En entrant dans l'acier en quantité trop forte, l'azote paraît lui donner de l'aigreur et de la dureté. Les aciers préparés avec des cyanures, des ferrocyanures et des ferricyanures contiennent souvent un excès d'azote ; ils sont durs et d'un étréage difficile.

D'après l'auteur de ce travail, les composés azotés jouent un double rôle dans la cémentation ; non-seulement ils apportent à l'acier un élément constitutif, mais ils peuvent exercer encore une action mécanique favorable à la pénétration du fer par le carbone.

En effet, on peut admettre que, pendant la cémentation, le fer qui se trouve en présence de composés azotés, tels que l'ammoniaque, les corps cyanurés, le charbon azoté, se combine à l'azote pour former de l'azoture de fer ; l'excès de ce composé qui ne reste pas dans l'acier se décompose sous l'influence des hydrocarbures gazeux qui circulent dans les caisses de cémentation. Il se produit dans ce cas de l'ammoniaque et du fer métallique ; le fer résultant de cette décomposition se trouve sous un état spongieux qui est favorable à la carburation. Les ampoules qui recouvrent comme on sait l'acier cémenté seraient en quelque sorte la démonstration de cette réaction gazeuse.

Toutefois, l'auteur ne croit pas que la carburation du fer dans la cémentation soit produite exclusivement par l'action des composés carburés, gazeux ou volatils, tels que les gaz cyanurés ou carburés : des expériences nombreuses lui ont démontré que le fer pur se carbure d'une manière profonde par l'action du carbone solide.

Ainsi, en chauffant dans un creuset à triple enveloppe imperméable et dans lequel la circulation des gaz était impossible, une barre de fer dont la base était en contact avec du charbon pur et qui, dans toute son

étendue, se trouvait entourée d'une poussière inerte comme la chaux ou la magnésie, l'auteur a reconnu que le charbon placé à la base de la barre de fer disparaissait complètement, se trouvait comme aspiré par le métal, circulait dans la masse pour former des composés différemment carburés. Cette expérience établit donc nettement la circulation d'un corps solide dans la masse d'un autre corps solide et explique le phénomène de la carburation, due à l'action directe du charbon sur le fer.

8° Après avoir étudié d'une manière toute spéciale le rôle de l'azote dans l'aciération, l'auteur de ce travail a examiné l'influence que les autres métalloïdes exercent sur le fer en les faisant agir seuls ou en combinant leur action à celle du carbone.

Il est résulté de ces recherches que presque tous les métalloïdes peuvent, comme il a été dit précédemment, produire la modification cristalline et aciéreuse du fer, mais que pour obtenir une substance présentant les caractères de l'acier du commerce, c'est-à-dire un corps élastique, dur, étirable et trempable, il faut réunir l'action du carbone à celle des autres métalloïdes.

On obtient alors des aciers carburo-azotés, — carburo-phosphorés, — carburo-silicés, — carburo-sulfurés, — carburo-antimoniés, etc. Tous ces corps jouissent de propriétés qui varient avec la nature et la proportion du métalloïde qui s'associe au carbone : la vivacité de la trempe est communiquée surtout par l'association du carbone avec l'azote ou le phosphore : l'influence du silicium peut être comparée à celle du carbone. C'est le mélange de ces différents aciers qui forme toutes les variétés d'acier du commerce.

En étudiant ainsi l'action des métalloïdes sur le fer, l'auteur a reconnu que les métalloïdes n'ont pas pour le fer une égale affinité ; lorsqu'on les fait agir simultanément sur ce métal, quelques-uns, comme le soufre et le phosphore, sont en quelque sorte *dominateurs* ; ils empêchent les autres métalloïdes de s'unir au fer ; ils les chassent même quand ils sont déjà combinés, et s'opposent par conséquent à l'aciération. Le carbone s'élimine quelquefois ainsi à l'état de graphite, et le silicium à l'état de siliciure de fer. Ces faits expliquent la difficulté avec laquelle s'acièrent les fers qui contiennent un excès de soufre et de phosphore ; ils rendent compte de la décomposition facile que ces aciers éprouvent par l'action du feu. Les fers destinés à l'aciération ne doivent donc contenir que les métalloïdes utiles à l'opération, et il faut de plus que leur proportion ne soit pas trop considérable.

9° Les métaux n'ont pas dans l'aciération une action aussi directe et aussi constitutive que les métalloïdes ; toutefois quelques métaux exercent sur la production de l'acier une influence importante qui a été étudiée dans ce travail.

Certains métaux, comme le tungstène, donnent à l'acier de la dureté et de la finesse dans le grain ; d'autres, comme le titane, qui ont une

grande affinité pour l'azote, peuvent retenir et emmagasiner dans l'alliage cet élément constitutif.

De tous les métaux, il n'en est pas qui soit plus utile dans l'aciération que le manganèse. D'après l'auteur de ce travail, ce métal peut agir sur l'acier de trois manières différentes : 1° il se comporte d'abord comme épurateur, en déterminant par la fusibilité du silicate de manganèse l'élimination des métalloïdes en excès qui nuisent à l'aciération ; 2° il s'allie au fer, et communique à l'acier des propriétés précieuses ; il lui donne du corps et de l'homogénéité en devenant alors un élément constitutif de l'alliage : ce point important de l'aciération, si souvent contesté, a été établi directement par l'auteur en ajoutant du manganèse métallique dans de l'acier fondu, et en le coulant immédiatement ; on a constaté une amélioration considérable du produit ; 3° le manganèse provoque la formation du corps azoto-carburé qui entre ensuite dans la composition des aciers.

Tous ces faits rendent compte de l'importance que les fabricants d'acier attribuent à l'emploi des fontes manganésifères dans la fabrication des fers aciers et à l'intervention du peroxyde de manganèse dans la fusion de l'acier au creuset.

Quelques fabricants, pour obtenir des variétés spéciales d'acier, ajoutent dans le creuset de fusion des métaux divers, tels que du chrome, du nickel, du cobalt, de l'antimoine, etc.

L'auteur a constaté dans ses recherches l'efficacité de ces métaux en les introduisant dans la proportion de 2 ou 3 centièmes dans des creusets qui contenaient 18 à 20 kilogrammes de fer fondu ou d'acier fondu. Les alliages étaient donc produits en quantité assez forte pour que les propriétés importantes du métal, telles que l'étirabilité, la soudabilité, la trempe, l'élasticité, pussent être déterminées.

Il est résulté de ces essais que les métaux qui viennent d'être cités font varier souvent d'une manière utile pour l'industrie les propriétés de l'acier : la pratique pourra donc tirer parti de ces alliages aciers dans des proportions qui seront naturellement limitées par le prix de revient.

L'auteur de ce travail fait remarquer que, dans la théorie qu'il propose, l'influence utile de quelques métaux dans l'aciération se comprend facilement : en effet, l'état acier du fer peut être produit par les métaux comme par les métalloïdes. Tandis que, dans l'ancienne théorie de l'aciération, l'influence des métaux était difficile à expliquer.

10° La théorie qui vient d'être développée, permet de comprendre la *propension acieruse* de certains fers, dont la cause était entièrement inexplicable dans l'ancienne théorie de l'aciération.

D'après la nouvelle théorie, la propriété acieruse est due à la présence de corps qui préexistent dans le minerai, et que le fer conserve au moment de l'affinage.

Pour le fabricant d'acier à rasoirs de Sheffield, dont il a été question précédemment, le fer acier le plus convenable serait celui qui contiendrait, dans les proportions déterminées par M. Muspratt, du soufre,

du silicium, de l'arsenic, de l'antimoine, de l'azote et du manganèse.

Si le fer ne contenait pas tous ces éléments, ou s'il les présentait en proportions trop fortes, il ne serait pas aciéreux, il ne conviendrait pas à la préparation de l'acier pour rasoirs.

On arrive donc ainsi à une définition scientifique du fer aciéreux :

Le fer aciéreux est celui qui ne contient rien de nuisible à la nature de l'acier que l'on veut produire, et qui a retenu dans son affinage les éléments utiles à l'aciération que la cémentation ou la fusion au creuset complètent facilement.

Le fer non aciéreux est celui qui ne possède pas les éléments essentiels à l'acier, ou qui contient des corps étrangers et *dominateurs* empêchant l'aciération de se manifester.

Le fer aciéreux de Danemora ne retient que des traces de carbone, d'azote, de phosphore et peut-être de vanadium ou de titane : ces corps sont équilibrés de telle façon, qu'en se combinant au carbone fourni par la cémentation, ils produisent les premiers aciers du monde.

Le fer provenant de l'affinage d'une fonte au coke contenant un excès de soufre, de phosphore ou d'arsenic n'est pas en général aciéreux, parce qu'il retient des éléments *dominateurs* que l'affinage n'enlève pas et qui empêchent l'influence utile de l'aciération de se manifester ou de se conserver dans le métal.

Les proportions des éléments aciérants sont très-faibles à la vérité, et cependant on ne peut mettre en doute leur influence.

Ne sait-on pas, en effet, qu'il suffit de un millième de soufre pour rendre rouverain le meilleur fer, de un dix-millième de plomb pour enlever toute la ténacité de l'or, et de quantités impondérables d'étain ou de plomb pour modifier profondément les propriétés physiques du mercure? Du reste, l'influence de ces traces de corps aciérants a été mise hors de doute par l'auteur, qui, en les éliminant par l'hydrogène humide, a vu le métal éprouver une désaciération immédiate.

Les expériences directes sur la désaciération, exécutées par l'auteur de ce travail, dans lesquelles les substances actives se dégagent au moment où l'aciération vient à disparaître, démontrent que l'aciération n'est pas due à une modification allotropique du fer. Ainsi l'acier chauffé aux températures les plus élevées conserve toutes ses propriétés; mais si on le soumet à l'action de l'oxygène ou même à celle de l'hydrogène légèrement humide, on constate l'élimination des éléments aciéreux et la transformation de l'acier en fer doux.

11° La nouvelle théorie de l'aciération n'est pas seulement confirmée par des essais de laboratoire et par les considérations théoriques qui viennent d'être développées, mais elle se trouve d'accord avec les pratiques industrielles consacrées par une longue expérience.

Nous avons dit que dans la cémentation, le charbon de bois s'épuise rapidement, qu'il ne peut aciérer le fer que pendant un temps assez court.

Dans la nouvelle théorie, l'épuisement du charbon de bois s'explique

facilement. En effet, la partie réellement active du charbon de bois est le corps azoto-carburé qui s'y trouve : ce composé résulte de la calcination des membranes azotées qui existent en abondance dans les fibres, les cellules et les vaisseaux ligneux; c'est ce composé azoto-carburé qui se décompose lentement pendant la cémentation, et qui fournit au fer l'agent aciérant. Un charbon épuisé, et n'aciérant plus, est donc celui qui a perdu, par une calcination prolongée, le composé azoto-carburé qui s'y trouvait d'abord.

Pour confirmer cette explication, l'auteur est arrivé à enlever rapidement au charbon de bois sa faculté aciérante, et à la lui rendre à volonté.

Il suffit de soumettre le charbon de bois à l'action prolongée de l'hydrogène, pour le désazoter et lui ôter entièrement sa force aciérante. Lorsque le charbon de bois est devenu ainsi inactif, si on le soumet à l'action d'un corps azoté, on lui restitue sa vertu première, et il peut alors produire en peu de temps des cémentations énergiques.

La nouvelle théorie de l'aciération trouve également des confirmations dans les différentes méthodes qui sont employées aujourd'hui pour faire l'acier au moyen de la fonte.

Si l'acier était une combinaison de fer moins carburée que la fonte, toutes les fontes décarburées incomplètement devraient donner de l'acier : or les industriels savent que, dans la fabrication de l'acier puddlé, ou dans la méthode Bessemer, il est impossible d'obtenir un produit réellement commercial, si l'on n'opère pas sur des fontes aciéreuses, manganesifères, qui contiennent d'autres éléments que le carbone.

Toutes les recettes employées pour aciérer rapidement le fer par la méthode dite *trempe en paquets* viennent également confirmer la nouvelle théorie de l'aciération.

On sait, en effet, que ces procédés reviennent à chauffer le fer, soit avec des substances organiques azotées de toute nature, soit avec un mélange de corps carburés et de sels ammoniacaux, soit avec des composés nitrés ou cyanurés : le choix de ces matières diverses qui contiennent toutes de l'azote, ne démontre-t-il pas de la manière la plus évidente qu'un corps azoto-carburé entre réellement dans la constitution de l'acier?

12° Dans la dernière partie de ses recherches sur l'aciération, l'auteur s'est proposé d'appliquer à la pratique les faits qui viennent d'être résumés.

La théorie qui consiste à considérer l'azote comme un des éléments constitutifs de l'acier conduit naturellement à employer l'ammoniaque conjointement avec le charbon pour produire des cémentations profondes, régulières et rapides.

Aujourd'hui plusieurs fabricants, adoptant les idées émises par l'auteur de ce travail et suivant ses indications, font arriver dans des caisses de cémentation qui contiennent le fer et le charbon un courant de gaz ammoniac et obtiennent en quelques heures une cémentation qui ne

se serait produite qu'en plusieurs jours par l'ancienne méthode. Cette opération ne donne des résultats avantageux que quand l'ammoniaque n'est pas employée en trop grand excès et que la température est suffisamment élevée.

Une cémentation rapide, produite dans les conditions qui viennent d'être indiquées, est surtout utile dans les cas où l'on veut développer une couche aciérée à la surface de fortes pièces en fer qui doivent rester ferrugineuses au centre, et présenter le double avantage de la dureté aciérée à la surface et du nerf ferrugineux à l'intérieur. Il est impossible d'arriver à ces résultats par une cémentation lente qui rend toujours lamelleux et cassant le fer qui reste au centre de la pièce.

D'après les idées de l'auteur, la *propension aciérée* consistant dans la présence d'un certain nombre de corps qui se trouvent dans les fers naturellement aciérés, mais qu'on peut introduire dans un métal qui ne les contient pas, il devient possible de donner cette propension à des métaux ne la possédant pas naturellement, et de faire entrer ainsi dans la fabrication de l'acier une foule de fontes et de fers qui autrefois en étaient exclus.

En purifiant les métaux destinés à l'aciération, et en leur donnant ensuite ce qui leur manque pour produire un bon acier, l'auteur a obtenu d'abord dans son laboratoire, et ensuite en grand, des aciers excellents avec des fers et des fontes que l'on considérait jusqu'alors comme impropres à l'aciération.

La cémentation, qui agit sur un métal réfractaire et peu pénétrable, permet difficilement la purification du fer et l'emploi des fers non aciérés : aussi cette opération, en général simplement carburante, n'est efficace que sur des fers aciérés, c'est-à-dire sur ceux qui contiennent déjà tous les éléments de l'acier, et auxquels il ne manque que du carbone. Néanmoins, les vapeurs ammoniacales peuvent être employées avec succès dans le cas où l'on se propose de produire un acier très-azoté, et prenant une grande dureté à la trempe. Des substances phosphoreuses et sulfureuses agissent comme l'ammoniaque, et donnent également une grande dureté à l'acier.

Mais la nouvelle théorie de l'aciération trouve des applications nombreuses dans tous les modes d'aciération reposant sur la fusion au creuset ou sur l'affinage des fontes.

L'auteur a reconnu qu'un certain nombre de fers non aciérés peuvent donner des aciers excellents lorsqu'on les soumet à l'influence des corps oxydants, qui les épurent, et lorsqu'on les fait fondre avec des ciments qui leur donnent les éléments aciérants.

Il a obtenu également de bons aciers avec presque toutes les fontes au coke peu sulfureuses, peu phosphoreuses, en employant, soit le four à puddler, soit l'appareil Bessemer, soit les creusets de fusion ordinaires; seulement il a reconnu que, dans tous ces essais, l'aciération était inefficace, si la fonte n'avait pas été soumise à une épuration suffisante.

et si, par l'emploi d'une fonte manganésifère convenablement choisie, on ne combinait pas au fer tous les éléments indispensables à la constitution de l'acier.

On peut donc dire aujourd'hui qu'il n'existe plus réellement de fers non aciéreux et de fontes non aciéreuses. Le fabricant d'acier qui se servira avec intelligence de l'analyse chimique, qui saura enlever des fontes impures les corps nuisibles à l'aciération, et donner aux fers non aciéreux ce qui leur manque, pourra produire de l'acier avec les matières les plus diverses.

L'auteur de ce travail conserve plusieurs déclarations écrites de fabricants français et étrangers, qui ont obtenu déjà les résultats les plus avantageux en adoptant les idées nouvelles qui viennent d'être développées.

Tout le monde comprendra que la fabrication de l'acier avec des fontes considérées jusqu'à présent comme non aciéreuses, est une véritable révolution métallurgique qui doit tourner à l'avantage de notre pays. En effet, l'acier sera produit ainsi en grand d'une manière économique, et nos fontes pourront désormais prendre une large part dans l'aciération.

13° On voit que les travaux sur l'aciération qui viennent d'être résumés, ont pour but principal de généraliser l'emploi des fontes et des fers au coke, dans la fabrication de l'acier, et de démontrer que, par des épurations suffisantes et des additions de substances aciéreuses, on peut employer dans l'aciération des fontes et des fers que l'on négligeait à tort autrefois.

Mais l'auteur de ce travail ne voudrait pas que l'on donnât à ses opinions une exagération fâcheuse. Il croit à l'emploi avantageux dans l'aciération, d'un grand nombre de fers et de fontes préparés au coke ; mais il ne pense pas que tous puissent être employés : il sait qu'une trop forte proportion de soufre, de phosphore et de silicium dans les fontes ne pourra jamais être éliminée d'une manière suffisante dans l'affinage et nuira toujours à l'aciération.

Il admet également que les qualités de l'acier dépendront toujours, non-seulement de la nature du métal employé à sa fabrication, mais aussi du mode d'élaboration qui aura servi à le produire. Aussi, pour ne laisser aucun doute sur ses opinions relatives à l'influence exercée par le mode de fabrication sur les qualités de l'acier, l'auteur a-t-il placé à la fin de ses recherches une comparaison des différents modes d'aciération, que nous reproduisons ici.

L'acier ou plutôt les aciers peuvent être obtenus, soit avec le minerai de fer, soit avec le fer, soit avec les fontes, par les méthodes suivantes :

- Minerai de fer et charbon ;
- Fer cémenté dans le charbon de bois ;
- Fer cémenté dans un charbon azoté ;
- Fer cémenté dans des gaz azoto-carburés ;
- Fer cémenté dans la fonte ;

Fer fondu avec le charbon de bois ou des corps azoto-carburés ;

Fonte cimentée dans de l'oxyde de fer ;

Fonte fondue avec de l'oxyde de fer ;

Fonte fondue avec du fer ;

Fonte puddlée ;

Fonte affinée au petit foyer ;

Fonte traitée au feu Rivois ;

Fonte traitée dans l'appareil Bessemer.

Les aciers obtenus par ces diverses méthodes présentent des avantages et des inconvénients qui dépendent, d'une part, de la nature du corps employé pour faire l'acier, et de l'autre, du mode même d'aciération.

On doit donc repousser les prétentions des inventeurs qui voudraient produire toutes les qualités de l'acier au moyen d'un seul mode d'aciération.

Les aciers de première marque, caractérisés par leur ténacité, leur élasticité et leur corps, ne pourront jamais être obtenus que par la cémentation et la fusion des meilleurs fers acieureux.

Un acier simplement corroyé n'aura jamais l'homogénéité de l'acier fondu ; mais il sera plus tenace que ce dernier, et se laissera souder plus facilement.

L'aciération par la fusion du fer avec le charbon de bois et le peroxyde de manganèse, pourra donner des aciers excellents, si le fer a été convenablement choisi ; mais ces aciers présenteront rarement les qualités et la solidité au feu d'un acier obtenu en cimentant deux fois des fers acieureux et faisant fondre le produit avec une quantité convenable de charbon et de peroxyde de manganèse.

Tous les aciers préparés avec la fonte seront toujours moins purs que ceux qui résultent de la cémentation d'un bon fer acieureux. Cependant il faut distinguer dans ce mode d'aciération les méthodes qui épurent la fonte, en l'affinant, d'avec celles qui laissent dans l'acier toutes les impuretés de la fonte.

Ainsi l'acier produit en fondant du fer avec de la fonte ne pourra réellement présenter de la qualité que lorsqu'on aura épuré d'abord le fer avec soin, et qu'on lui associera une fonte éminemment acieureuse, comme le *Spiegel Eisen* : en remplaçant, dans ce mode de fabrication de l'acier, le *Spiegel Eisen* par une fonte au coke sulfureuse, phosphoreuse ou siliceuse, on n'obtiendrait qu'un mauvais acier.

Les modes d'aciération, ayant la fonte pour base, peuvent au contraire donner de très-bons produits, lors même que la fonte est impure, si, par l'emploi judicieux des agents d'affinage, tels que l'oxygène, les corps oxydants et les substances basiques, on élimine les corps nuisibles en laissant dans le métal les matières aciérantes. C'est ce résultat que l'on obtient dans les fabrications de l'acier naturel, de l'acier puddlé, de l'acier par la méthode rivoise, de l'acier par le procédé Bessemer.

Les aciers naturels obtenus en affinant au petit foyer des fontes lamel-

leuses manganésifères, sont souvent ferrugineux; mais ils offrent aussi des qualités remarquables qui sont dues à la pureté de la fonte, à la présence du manganèse et à l'activité épurante des scories produites pendant l'opération.

Ces avantages se retrouvent également dans les aciers obtenus par la méthode rivoise, où la fonte aciéreuse est affinée au moyen d'un courant d'air qui lèche sa surface.

L'acier puddlé manque évidemment d'homogénéité; mais lorsque l'opération a été conduite avec une lenteur convenable, qu'on a choisi pour sa fabrication des fontes manganésifères aciéreuses, il constitue un produit qui est justement apprécié par l'industrie. Cet acier, en effet, est tenace, élastique, facile à souder, et peut souvent prendre la trempe avec vivacité.

Quant à l'acier Bessemer, qui est caractérisé dans sa production par une épuración se faisant à une température si élevée, que la masse reste constamment en fusion, il est évident que cette fabrication est encore trop récente pour qu'on puisse la considérer comme étant arrivée à son dernier état de perfection. Cependant on peut déjà reconnaître qu'elle donne un acier fondu produit dans des conditions très-économiques, et qui rend les plus grands services à l'industrie. En effet, il se soude et se travaille au feu avec une grande facilité; il se fait en quelques minutes. Sa fabrication présente la régularité d'une réaction chimique; elle ne dépend plus des tours de main ou de l'adresse de l'ouvrier; elle remplace toutes les opérations qui constituent l'affinage, la cémentation et la fusion au creuset. La méthode Bessemer doit donc être étudiée avec le plus grand soin dans tous les pays où les combustibles sont chers.

La fabrication de l'acier fondu a fait dans ces dernières années des progrès considérables, et il est probable qu'elle en fera encore de nouveaux. Ainsi l'appareil Bessemer recevra certainement des modifications qui ôteront tout danger à son emploi et qui rendront la qualité de l'acier plus régulière.

En outre, on trouvera probablement les moyens de produire à bas prix de l'acier fondu, en opérant, dans de grands creusets, la fusion du fer puddlé et de la fonte manganésée.

Et enfin, lorsque le creuset du haut fourneau pourra devenir le siège d'une élaboration très-simple, que l'on peut concevoir dès à présent, et qui transformera la fonte en acier, comme dans l'appareil Bessemer, la production économique de l'acier fondu aura atteint réellement le dernier degré de perfection.

14° En résumé, si on admet les faits consignés dans le travail que nous venons d'analyser, on voit qu'il faut changer les définitions de l'acier et de la fonte.

Au lieu de considérer l'acier comme un carbure de fer contenant quelques millièmes de carbone, il faut d'abord admettre l'existence

d'une famille d'aciers fournis par la combinaison de plusieurs corps simples avec le fer : on arrive alors à la définition suivante de l'acier :

*Un acier est la première modification que le fer peut éprouver lorsqu'il se combine seulement à quelques millièmes d'un corps simple.*

Il paraît impossible de donner à l'acier une autre définition et de chercher à le caractériser par quelques-unes de ses propriétés physiques, telles que l'action de la trempe, la fusibilité, l'élasticité ou la nature du grain ; car tous ces caractères varient avec la nature du corps simple qui a produit l'acier.

Ainsi, on fabrique aujourd'hui des quantités considérables d'aciers fondus présentant le grain, la fusibilité, la ténacité du meilleur acier et qui n'éprouvent aucun durcissement par la trempe.

Cette théorie est applicable à la fonte.

Au lieu d'envisager la fonte comme une combinaison définie de fer et de carbone, il faut admettre l'existence d'une famille de fontes formées par la combinaison de plusieurs corps simples avec le fer : on définit alors la fonte de la manière suivante :

*Une fonte est la seconde modification que le fer éprouve lorsqu'il s'unit à une quantité de corps simples plus forte que celle qui existe dans l'acier : cette modification précède la combinaison définie ; elle est en général caractérisée par une fusibilité du composé, qui est plus grande que celle de l'acier correspondant.*

Tous ces états aciers et fonteux ne sont pas particuliers au fer : d'autres métaux peuvent, comme le fer, éprouver par l'action des différents corps simples des modifications comparables à celles qui viennent d'être examinées.

Les études sur l'aciération ne sont donc pas seulement intéressantes par les grandes questions industrielles qu'elles soulèvent, mais aussi par les considérations théoriques qui s'y rattachent. On voit en effet que les fontes et les aciers constituent une classe nombreuse de composés produits par des quantités de corps qui paraissent souvent négligeables dans les réactions chimiques, et que l'aciération appartient à un ordre de phénomènes fort remarquables qui précèdent les combinaisons définies.

---

## CHROME

ÉQUIVALENT : Cr = 328,50.

---

Le chrome a été découvert en 1797, par Vauquelin, dans un minéral qu'on appelait *Plomb rouge de Sibérie* (chromate de plomb). Plus tard, le même chimiste reconnut la présence du chrome dans le minerai nommé depuis *fer chromé*.

PRÉPARATION. — On obtient le chrome métallique en exposant à l'action d'un très-violent feu de forge, dans un creuset brasqué, un mélange de 4 parties de sesquioxyde de chrome et de 1 partie de charbon.

Si cette haute température a été maintenue pendant un temps suffisant, on trouve dans le creuset une masse poreuse métallique, qu'on réduit en poudre fine pour la soumettre à une nouvelle calcination, après l'avoir mélangée intimement avec du borax et du sesquioxyde de chrome.

M. Wöhler prépare du chrome métallique pur en réduisant le sesquichlorure de chrome par le potassium. Le métal se présente alors sous la forme d'une poudre grise, qui s'enflamme quand on la chauffe au contact de l'air.

On obtient le chrome en cristaux d'un grand éclat appartenant au système régulier, en faisant passer sur du chlorure de chrome des vapeurs de sodium entraînées par un courant d'hydrogène sec. (FREMY.)

M. Wöhler a encore proposé la méthode suivante pour préparer le chrome :

On mélange 1 partie de chlorure de chrome avec 2 parties de chlorure double de potassium et de sodium. Sur ce mélange, placé dans un creuset, on met 2 parties de zinc en grenaille, et l'on recouvre le tout d'une couche du flux précédent. Le creuset est chauffé graduellement jusqu'à ce que la masse soit devenue incandescente et complètement fondue. Dès qu'on entend le zinc bouillir et qu'on aperçoit une flamme verte en soulevant le couvercle du creuset, on diminue l'intensité du feu, et la masse en fusion est maintenue pendant dix minutes encore à cet état. Après refroidissement, on trouve, sous une scorie verte, un culot de zinc fondu. Celui-ci, bien nettoyé avec de l'eau, offre une surface miroitante. Cet effet est dû à de petits cristaux de chrome, qu'on sépare facilement en dissolvant le zinc dans l'acide azotique.

Dans un essai de préparation du chrome, où l'on avait remplacé le zinc par le cadmium, le mélange, au moment d'entrer en fusion, se décomposa avec explosion.

M. Bunsen a préparé par voie galvanique du chrome métallique très-pur, tout à fait semblable au fer par son aspect extérieur. Un creuset de

charbon, rempli d'acide chlorhydrique, forme le pôle positif de la pile. Ce creuset est placé dans un autre en porcelaine que l'on chauffe au bain-marie. Au centre du creuset de charbon, on place un petit vase poreux, contenant du protochlorure de chrome; on y plonge une lame de platine étroite, qui forme le pôle négatif. Le chrome métallique vient former sur cette lame des plaques de plus de 50 millimètres carrés, qui sont parfaitement cohérentes, mais très-friables : la surface qui touche le platine est polie et brillante.

PROPRIÉTÉS. — Le chrome jouit de propriétés différentes, selon qu'il a été préparé par l'une ou par l'autre des méthodes précédentes; mais ces différences paraissent tenir à ce que le chrome préparé avec le potassium est plus pur que le métal provenant de la réduction de l'oxyde par le charbon.

Ce dernier se présente en culot ou en masses agglutinées, d'un blanc grisâtre, qui sont toujours un peu poreuses, car le chrome est infusible au feu de forge. Il est assez dur pour rayer le verre, et peut acquérir un beau poli. Sa densité est égale à 5,90. Il n'est pas magnétique à la température ordinaire, mais à  $-15$  ou  $-20^{\circ}$ , il agit d'une manière sensible sur l'aiguille aimantée.

Le chrome ne décompose pas l'eau.

Il ne s'oxyde pas à l'air, à la température ordinaire; mais au rouge sombre, il absorbe l'oxygène et se transforme en sesquioxyde. Les acides concentrés, et même l'eau régale, ne l'attaquent qu'à la longue et avec beaucoup de difficulté : les alcalis, au contraire, déterminent facilement son oxydation, surtout sous l'influence des chlorates et des azotates; il se forme alors des chromates alcalins.

Le chrome préparé en décomposant le chlorure par le potassium, est beaucoup plus altérable que le métal obtenu au moyen du charbon. Il se présente avec l'aspect d'une poudre grise, amorphe, prenant de l'éclat sous le brunissoir, qui s'enflamme à l'air par une légère élévation de température, et brûle avec un vif éclat. Il se dissout avec facilité dans les acides chlorhydrique et azotique et dans l'acide sulfurique faible.

Chauffé dans le chlore, le chrome se transforme avec une vive incandescence en un chlorure violet. Lorsqu'on le porte au rouge dans un courant d'acide carbonique entraînant de la vapeur d'eau, il se forme à sa surface un oxyde vert de chrome.

Le chrome à l'état métallique est sans usage; mais il forme des combinaisons importantes, dont quelques-unes sont employées dans les arts.

#### COMBINAISONS DU CHROME AVEC L'OXYGÈNE.

La série d'oxydations du chrome peut être comparée à celles du manganèse et du fer : elle comprend les composés suivants :

- Protoxyde de chrome. ....	CrO;
Deutoxyde de chrome. ....	Cr <sup>2</sup> O <sup>4</sup> ;
Sesquioxyde de chrome. ....	Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ;

## CHROME.

Bioxyde de chrome.....	CrO <sup>2</sup> ;
Acide chromique.....	CrO <sup>3</sup> ;
Acide perchromique.....	Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> .

## PROTOXYDE DE CHROME. CrO.

Cet oxyde a été obtenu pour la première fois en combinaison avec les acides, par M. Pélilot.

On n'a pu jusqu'à présent isoler le protoxyde de chrome : lorsqu'on cherche à le retirer de l'un de ses sels, il décompose l'eau en s'emparant de son oxygène, et se transforme en deutoxyde de chrome : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

DEUTOXYDE DE CHROME. Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

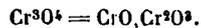
Cr <sup>3</sup> .....	985,50	.....	71,13
O <sup>3</sup> .....	400,00	.....	28,87
	<u>1385,50</u>		<u>100,00</u>

Cet oxyde correspond par sa composition à l'oxyde rouge de manganèse Mn<sup>3</sup>O<sup>4</sup>, et à l'oxyde de fer magnétique Fe<sup>3</sup>O<sup>4</sup>. Il a été découvert par M. Pélilot, qui l'a préparé en traitant un sel de protoxyde de chrome par la potasse. Le protoxyde de chrome se précipite d'abord, mais il décompose immédiatement l'eau, dégage de l'hydrogène et se transforme en deutoxyde de chrome hydraté : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>,HO.

On le prépare encore en décomposant au rouge sombre les vapeurs d'oxychlorure de chrome. Il se dépose sur le verre sous la forme d'une poudre noire. En couche très-mince, il est translucide et brun.

(M. WÖHLER.)

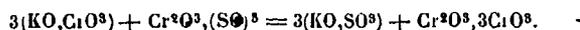
Le deutoxyde de chrome est brun; chauffé au contact de l'air, il se change en sesquioxyde de chrome : Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. On peut le considérer comme une combinaison de protoxyde et de sesquioxyde de chrome :

BIOXYDE DE CHROME. CrO<sup>2</sup>.—CHROMATES DE SESQUIOXYDE DE CHROME.

L'acide chromique et le sesquioxyde de chrome peuvent s'unir en plusieurs proportions.

Lorsqu'on soumet l'azotate de chrome à l'action d'une douce chaleur, ce sel laisse pour résidu une masse spongieuse qui a pour composition CrO<sup>2</sup>, et que l'on peut considérer comme un chromate basique de sesquioxyde de chrome : 3CrO<sup>2</sup> = Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, CrO<sup>2</sup>.

Le chromate neutre de sesquioxyde de chrome Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, 3CrO<sup>2</sup>, considéré pendant longtemps comme un oxyde intermédiaire particulier, prend naissance lorsqu'on verse goutte à goutte une dissolution de chromate de potasse dans un sel neutre de sesquioxyde de chrome :



Le mode de formation de ce composé et ses réactions doivent le faire

regarder comme un chromate neutre de sesquioxyde de chrome. Des lavages prolongés lui enlèvent de l'acide chromique et laissent pour résidu du sesquioxyde de chrome. Mêlé avec une dissolution froide d'acétate de plomb, il produit de l'acétate de chrome et du chromate de plomb. L'acide chlorhydrique le dissout en se colorant en vert, et l'ammoniaque précipite du sesquioxyde de chrome de cette dissolution.

On obtient un autre chromate de sesquioxyde de chrome en précipitant l'alun de chrome par le chromate de potasse. Le composé jaune verdâtre qui se forme dans cette réaction a pour formule :  $(Cr^{2}O^{3})_{3},(CrO^{3})^{2},9H_{2}O$ .

(M. RAMMELSBERG.)

Lorsqu'on sature avec de l'hydrate de sesquioxyde de chrome une dissolution d'acide chromique, il se produit un composé soluble, d'un rouge brun, qui a pour formule :  $Cr^{2}O^{3},4CrO^{3}$ . (M. MAUS) Ce composé, traité par la potasse, forme un précipité brun que l'on peut assimiler à l'oxyde  $CrO^{2}$ .

(BERZELIUS.)

SESQUIOXYDE DE CHROME.  $Cr^{2}O^{3}$ .

Cr <sup>2</sup> .....	657,00	68,65
O <sup>3</sup> .....	300,00	31,35
	957,00	100,00

Le sesquioxyde de chrome est un des composés du chrome les plus intéressants; nous l'examinerons à l'état anhydre et à l'état hydraté.

SESQUIOXYDE DE CHROME ANHYDRE.

Ce corps est d'un beau vert foncé, insoluble dans l'eau et dans les alcalis; il se dissout dans les acides lorsqu'il n'a pas été calciné; mais si on le porte au rouge naissant, il présente un phénomène d'incandescence remarquable, et n'est plus attaqué que très-difficilement par les acides.

Le sesquioxyde de chrome se trouve alors dans un état indifférent que l'on modifie en le fondant, au rouge, avec du nitre ou avec de l'alcali caustique, au contact de l'air : il s'oxyde alors en donnant naissance à de l'acide chromique qui s'unit à la potasse caustique et se dissout dans l'eau à l'état de chromate de potasse. En réduisant l'acide chromique de ce dernier sel par la voie humide, on obtient le sesquioxyde de chrome dans un état non indifférent : il est alors susceptible de se combiner avec les acides.

Le sesquioxyde de chrome est indécomposable par la chaleur, irréductible par l'hydrogène, et n'est décomposé par le charbon qu'à une température très-élevée.

Chauffé au rouge vif, il perd une partie de son oxygène; lorsqu'on le maintient au rouge sombre, il absorbe, au contraire, de l'oxygène et se transforme en bioxyde de chrome  $CrO^{2}$ .

(M. KRUGER.)

Le soufre est sans action sur le sesquioxyde de chrome anhydre; mais

les vapeurs de sulfure de carbone le transforment en sulfure de chrome à une température élevée.

Les alcalis chauffés au contact de l'air avec l'oxyde de chrome forment des chromates.

L'oxyde de chrome donne avec le borax, dans la flamme d'oxydation, un verre jaune à chaud et vert-bleuâtre à froid. La perle devient verte dans la flamme de réduction et conserve cette couleur après le refroidissement.

Dans la flamme d'oxydation, l'oxyde de chrome donne avec le sel de phosphore un verre rougeâtre à chaud, et d'un beau vert à froid. Les couleurs sont plus intenses dans la flamme de réduction.

L'oxyde de chrome se dissout dans le carbonate de soude et produit, dans la flamme oxydante, un verre brun foncé à chaud, jaune et transparent après le refroidissement. Ce verre devient opaque dans la flamme réductrice, et paraît vert à froid.

PRÉPARATION. — Le sesquioxyde de chrome anhydre peut être obtenu par les méthodes suivantes :

1° En calcinant dans un creuset de platine le chromate de protoxyde de mercure : il se dégage du mercure et de l'oxygène, et l'oxyde de chrome reste sous la forme d'une poudre d'un beau vert :



2° En calcinant l'hydrate de sesquioxyde de chrome.

3° En chauffant du bichromate de potasse avec son poids de soufre; il se forme dans cette réaction de l'oxyde de chrome et du sulfate de potasse :  $\text{KO}, 2\text{CrO}^3 + \text{S} = \text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{KO}, \text{SO}^3$ ; on enlève le sulfate de potasse au moyen de l'eau.

(LASSAIGNE.)

4° En calcinant un mélange de 3 parties de chromate de potasse et de 2 parties de sel ammoniac; il se produit de l'oxyde de chrome, de l'eau, de l'azote et du chlorure de potassium.

Il faut ajouter un peu d'eau au mélange des deux sels, afin de les dissoudre; le mélange peut ensuite être calciné sans craindre de volatiliser du sel ammoniac; ce qui aurait eu lieu si l'on avait calciné les deux sels à l'état solide.

5° En calcinant du chromate de potasse dans un creuset brasqué; il se forme du sesquioxyde de chrome et du carbonate de potasse qu'on enlève par des lavages.

6° En chauffant au blanc du bichromate de potasse; ce sel se transforme en oxyde de chrome cristallin et en chromate neutre de potasse que l'on dissout dans l'eau :  $2(\text{KO}, 2\text{CrO}^3) = \text{Cr}^2\text{O}^3 + 2(\text{KO}, \text{CrO}^3) + \text{O}^2$ .

7° On produit de l'oxyde de chrome cristallisé en belles paillettes vertes et quelquefois en cristaux très-durs, en soumettant, sous l'influence d'une chaleur rouge, le chromate neutre de potasse à l'action du chlore; il se forme du chlorure de potassium et de l'oxyde de chrome cristallisé, et de l'oxygène se dégage :  $2(\text{KO}, \text{CrO}^3) + 2\text{Cl} = 2\text{K}^2\text{Cl} + \text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{O}^2$ .

La cristallisation de l'oxyde de chrome, dans cette circonstance, a sans doute de l'analogie avec celle du peroxyde de fer dans la calcination d'un mélange de sulfate de fer et de sel marin.

La température à laquelle se fait la réaction exerce de l'influence sur la cristallisation de l'oxyde. Lorsque la décomposition s'opère à une température basse, l'oxyde est en larges lames transparentes à reflets verdâtres; quand on fait, au contraire, arriver le chlore sur le chromate porté préalablement à une température très-élevée, l'oxyde de chrome qui se produit alors est noir, très-dur, et ressemble à l'oxyde préparé par le procédé de M. Wœhler, en décomposant par la chaleur le bichromate de perchlore de chrome.

(FRÉMY.)

8° On prépare de l'oxyde de chrome en cristaux durs et brillants en faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge des vapeurs d'acide chlorochromique :  $2\text{CrO}_2\text{Cl} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Cl} + \text{O}$ . On obtient ainsi des cristaux d'un vert noirâtre, qui présentent la même forme que l'alumine et l'oxyde de fer cristallisés, avec lesquels le sesquioxyde de chrome est isomorphe. Ces cristaux, qui forment des prismes hexaèdres, sont aussi durs que le corindon, ils rayent le verre comme le diamant. Leur densité est 5,21.

(M. WÖHLER.)

9° M. Barian prépare de l'oxyde de chrome pulvérulent, d'un vert pur, très-propre à la peinture sur verre et sur porcelaine, en mêlant intimement 4 parties de bichromate de potasse avec 1 partie d'amidon, et en calcinant fortement le mélange dans un creuset. La masse est traitée par l'eau qui enlève le carbonate de potasse produit par la réaction de l'amidon sur le bichromate, et le résidu calciné une seconde fois laisse de l'oxyde de chrome pur.

10° Le chromate d'ammoniaque, soumis à l'action de la chaleur, se décompose avec incandescence et laisse pour résidu du sesquioxyde de chrome anhydre.

11° En calcinant au rouge dans un creuset ouvert du sesquichlorure de chrome hydraté, il se dégage du chlore et il reste une masse poreuse de sesquioxyde de chrome d'un beau vert.

12° On peut enfin préparer l'oxyde de chrome en enflammant un mélange de 240 parties de bichromate de potasse, 5 parties de sel ammoniac et 48 parties de poudre à tirer; le résidu bien lavé est du sesquioxyde de chrome anhydre d'une belle couleur verte.

## HYDRATES DE SESQUIOXYDE DE CHROME.

Le sesquioxyde de chrome présente, à l'état d'hydrate, des modifications susceptibles de former des sels doués de propriétés et d'aspect différents. C'est ainsi que l'on connaît des sels verts, rouges ou violets. Mais quel que soit l'état moléculaire du sesquioxyde de chrome dans ses hydrates, l'oxyde anhydre a toujours les mêmes propriétés quand il a été fortement calciné.

On obtient la modification bleu-verdâtre du sesquioxyde de chrome

hydraté en précipitant un sel de chrome vert par la potasse, ou mieux par l'ammoniaque; le précipité se dissout dans la potasse et la soude; mais il est insoluble dans l'ammoniaque. La dissolution de cet oxyde dans la potasse portée à l'ébullition laisse précipiter un nouvel oxyde de chrome hydraté qui est vert et insoluble dans les alcalis.

On peut aussi préparer cet oxyde de chrome hydraté en faisant bouillir du chromate de potasse avec de la potasse et du soufre qui réduit l'acide chromique.

Un sel de chrome violet, précipité par l'ammoniaque, produit un hydrate d'un bleu violacé.

Cet hydrate est caractérisé par sa solubilité dans l'acide acétique et par la propriété qu'il possède de former des sels ammoniaco-chromiques qui seront décrits plus loin, lorsqu'on le met en contact avec l'ammoniaque et les dissolutions salines.

Des influences diverses, et bien faibles en apparence, modifient cet hydrate; ainsi l'action de l'eau bouillante, la présence de dissolutions salines concentrées, le contact prolongé de l'eau froide, une dessiccation à l'air libre ou dans le vide, maintenue pendant plusieurs jours, un frottement de quelques instants, suffisent pour faire perdre à l'hydrate de sesquioxyde de chrome sa solubilité dans les réactifs qui d'abord le dissolvaient.

Cette modification de l'oxyde de chrome paraît être due à un changement isomérique et non à un phénomène de déshydratation; elle a été désignée sous le nom de *sesquioxyde métachromique*. (FREMY.)

Lorsque l'oxyde métachromique a été transformé en oxyde de chrome ordinaire, on peut le faire revenir à son premier état, en le faisant bouillir avec un excès d'acide, et en le précipitant par l'ammoniaque.

H. Löwel a admis en outre l'existence d'un hydrate d'oxyde de chrome d'un rouge carmin : ce point exigerait de nouvelles recherches.

Il existe donc au moins quatre hydrates de sesquioxyde de chrome : l'hydrate bleu-verdâtre, soluble dans les alcalis; l'hydrate vert, insoluble dans les alcalis et les hydrates violets et rouges.

D'après M. Lefort, ces différents hydrates sont représentés par les formules suivantes :

$\text{Cr}^2\text{O}^3, 5\text{HO}$  (hydrate vert, soluble dans les alcalis). —  $\text{Cr}^2\text{O}^3, 6\text{HO}$  (hydrate vert, insoluble dans les alcalis).

$\text{Cr}^2\text{O}^3, 7\text{HO}$  (hydrate grisâtre, provenant des sels violets). —  $\text{Cr}^2\text{O}^3, 9\text{HO}$  (hydrate violet, provenant des sels rouges).

Les quatre hydrates énumérés ci-dessus perdent complètement leur eau quand on les maintient à la température de 200 à 250°.

L'oxyde de chrome hydraté se dissout dans les alcalis et se comporte dans ce cas comme un acide métallique; mais les combinaisons obtenues en dissolvant l'oxyde de chrome dans les alcalis sont d'une telle instabilité, qu'il est impossible de les préparer dans un état constant.

L'histoire des combinaisons de l'oxyde de chrome avec les bases peut se réduire aux faits suivants :

L'oxyde de chrome ne se dissout dans les alcalis que lorsqu'il est hydraté; quand il est anhydre, il devient insoluble dans les dissolutions alcalines. Lorsque l'oxyde de chrome, combiné avec un alcali, se déshydrate, il abandonne immédiatement la base et se précipite.

C'est ainsi que, lorsqu'on fait dissoudre de l'oxyde de chrome dans la potasse, la dissolution reste claire, tant qu'on ne la fait pas chauffer; mais si on la porte à l'ébullition, l'oxyde métallique est déshydraté en présence de la potasse, et se précipite.

Si une dissolution d'oxyde de chrome dans la potasse est évaporée dans le vide, elle se détruit de la même manière. Cette décomposition est encore plus rapide lorsqu'on rend la liqueur fortement alcaline.

Dans la préparation des hydrates d'oxyde de chrome, il faut se garder de laisser ces hydrates en contact avec un excès d'ammoniaque, parce qu'alors l'hydrate de sesquioxyde de chrome se combine avec les éléments de l'ammoniaque et forme un oxyde ammoniaco-chromique qui se dissout dans un excès d'alcali et produit une liqueur colorée en violet: ce corps présente une certaine analogie avec les oxydes ammoniaco-cobaltiques qui seront décrits plus loin, et sa formation; méconnue jusqu'à présent, peut rendre compte des différences qui ont été constatées dans les analyses des hydrates de sesquioxyde de chrome. (FREMY.)

#### VERTS DE CHROME. — VERT GUIGNET.

Un oxyde de chrome hydraté d'une composition particulière, se rapprochant de la formule  $\text{Cr}^2\text{O}^3, 2\text{HO}$ , était connu depuis longtemps sous le nom de *vert-émeraude* et employé comme couleur fine pour les tableaux et pour l'aquarelle. Cette couleur, parfaitement stable et nullement vénéneuse, découverte par M. Pannetier, était préparée par cet habile fabricant de couleurs, à l'aide d'un procédé tenu secret. Le prix en était fort élevé (120 fr. le kilogramme).

En 1859, M. Guignet fit breveter un procédé pour la fabrication en grand d'un produit identique au vert Pannetier. Ce procédé est exploité sur une grande échelle à Thann, dans les usines de M. Kestner, acquéreur du procédé de M. Pannetier.

La fabrication en grand ayant permis d'abaisser le prix du vert-émeraude jusqu'à 22 francs le kilogramme, les applications de ce produit, (actuellement connu sous le nom de *vert Guignet*) ont acquis une véritable importance. L'industrie des toiles peintes en consomme de grandes quantités; comme toutes les couleurs insolubles, on l'imprime avec de l'albumine sur les tissus de coton et on le fixe par le vaporisage. On l'applique aussi sur les papiers de tenture, et il sert également pour la peinture en bâtiments. En le mélangeant avec du jaune de chrome ou de l'acide picrique, on obtient des *verts-nature* très-employés pour les feuillages de fleurs artificielles. Ces verts composés remplacent complètement

dans la fabrication des fleurs, les verts à l'arsénite de cuivre (vert de Schweinfurt, verts anglais) dont l'usage est si dangereux.

Pour fabriquer le vert Guignet, on chauffe au rouge sombre, dans des fours de forme particulière, un mélange de 3 parties d'acide borique et de 1 partie de bichromate de potasse; la masse se boursoufle, dégage une grande quantité d'oxygène et devient d'un beau vert. Il s'est formé ainsi un borate double de sesquioxyde de chrome et de potasse. On traite le produit par l'eau bouillante qui enlève du borate acide de potasse et laisse à l'état insoluble un oxyde de chrome hydraté d'un très-beau vert. Les eaux de lavage servent à régénérer l'acide borique dont la plus grande partie entre en fabrication.

Le produit ainsi préparé renferme toujours une petite quantité de borate de potasse qu'on peut lui enlever complètement par une ébullition prolongée avec de la soude ou de la potasse caustique, ou encore avec une dissolution d'acide tartrique.

L'oxyde de chrome hydraté ainsi obtenu est tout à fait inaltérable à la lumière. Soumis à l'action d'une température qui dépasse 300°, il se déshydrate et devient noir, comme l'oxyde hydraté ordinaire, en passant à l'état d'oxyde intermédiaire. Au rouge vif, il se change en oxyde anhydre.

Les dissolutions alcalines ne l'altèrent pas, même par une ébullition prolongée. L'acide azotique est sans action sur lui; l'acide chlorhydrique le dissout lentement à l'ébullition; l'acide sulfurique concentré le transforme à l'aide de la chaleur en sulfate de chrome insoluble.

Ce produit est donc indestructible dans toutes les circonstances où se trouvent ordinairement placées les matières employées comme couleurs.

La société industrielle de Mulhouse a décerné une médaille d'or à M. Guignet, dans sa séance générale du 25 mai 1859.

M. Salvétat a aussi fait connaître un *vert turquoise* qui jouit, comme le précédent, de la propriété d'être inaltérable à la lumière. Il est préparé en calcinant 40 parties d'alumine hydratée, 20 parties d'oxyde de chrome et 30 parties de carbonate de cobalt. On lave et on broie avec soin le produit de l'opération.

On doit encore à M. Salvétat un oxyde de chrome alumineux, couleur vert d'herbe, mais d'une nuance moins vive et moins transparente que le vert Guignet.

#### ACIDE CHROMIQUE. CrO<sup>3</sup>.

Cr.....	328,50	52,26
O <sup>3</sup> .....	300,00	47,74
	<hr/>	<hr/>
	628,50	100,00

L'acide chromique est noir lorsqu'on le chauffe, et rouge foncé après le refroidissement; il est sans odeur; sa saveur est styptique et désagréable; il teint la peau en jaune. Cet acide peut cristalliser en octaèdres

oblongs d'un beau jaune-orangé, hydratés, et qui ne perdent leur eau qu'à la température à laquelle l'acide lui-même se décompose en chromate de chrome ou en sesquioxyde de chrome et en oxygène :  $2\text{CrO}^3 = \text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{O}^3$  ; cette décomposition est souvent accompagnée d'un vif dégagement de lumière.

Des cristaux d'acide chromique introduits dans du gaz ammoniac, se décomposent avec dégagement de lumière, et l'on obtient pour résidu de l'oxyde de chrome vert.

L'acide chromique est très-soluble dans l'eau et même déliquescant ; sa dissolution est d'un jaune rougeâtre ; elle se décompose lentement, sous l'influence de la lumière solaire, dégage de l'oxygène, et laisse déposer du chromate de sesquioxyde de chrome :  $3\text{CrO}^3 = \text{CrO}^3, \text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{O}^3$ .

L'acide chromique est également soluble dans l'alcool hydraté ; cette dissolution se décompose par l'action de la chaleur ou de la lumière.

L'alcool anhydre réagit vivement sur l'acide chromique, en le transformant en sesquioxyde de chrome. Lorsqu'on jette quelques gouttes de ce liquide sur des cristaux d'acide chromique, l'alcool s'enflamme subitement.

En jetant un ou plusieurs cristaux d'acide chromique dans une cornue de verre sèche et y faisant arriver des vapeurs d'alcool, l'acide devient incandescent et se décompose : l'excès de vapeurs alcooliques s'enflamme et brûle avec explosion aux dépens de l'air qui se trouve dans la cornue.

L'acide sulfurique monohydraté dissout l'acide chromique, qui se précipite si l'on verse une petite quantité d'eau dans cette dissolution et se redissout dans un excès d'eau. (M. SCHROETTER.)

L'acide sulfurique décompose l'acide chromique sous l'influence de la chaleur, en dégage de l'oxygène et forme du sulfate de sesquioxyde de chrome :  $3\text{SO}^3 + 2\text{CrO}^3 = \text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3 + \text{O}^3$ . Aussi peut-on préparer de l'oxygène en faisant chauffer du bichromate de potasse avec de l'acide sulfurique qui élimine d'abord l'acide chromique et le décompose ensuite. On doit prendre, pour cette préparation, 5 parties de bichromate de potasse et 4 parties d'acide sulfurique concentré.

L'acide chromique doit être considéré comme un oxydant énergique.

Cet acide est décomposé par l'acide sulfureux ; il se précipite d'abord du chromate de chrome et il se forme ensuite du sulfate de sesquioxyde de chrome :  $2\text{CrO}^3 + 3\text{SO}^3 = \text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$ .

L'ammoniaque à l'état de gaz décompose l'acide chromique en produisant un dégagement de lumière.

Quand on sature incomplètement l'acide chromique par l'ammoniaque, on obtient une combinaison cristallisée d'acide chromique anhydre et d'ammoniaque représentée par  $\text{AzH}^3, 2\text{CrO}^3$ . Ce composé précipite le chlorure de platine et dégage de l'ammoniaque quand on le chauffe avec de la potasse ; il se comporte donc comme un sel ammoniacal ordinaire, bien qu'il ne renferme pas d'eau. Il forme avec le bichlorure de mercure un composé représenté par  $\text{Hg}^2\text{Cl}, \text{AzH}^3, 2\text{CrO}^3$  qu'on obtient sous la forme

de grands cristaux rouges très-solubles en mêlant les dissolutions aqueuses des deux sels. (M. DARBY.)

L'acide sulfhydrique décompose l'acide chromique, donne naissance à de l'eau, à du sesquioxyde de chrome et à un dépôt de soufre :  $2\text{CrO}_3 + 3\text{HS} = 3\text{HO} + 3\text{S} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Quand on chauffe légèrement de l'acide chromique dans un courant d'hydrogène sulfuré, il se produit un vif dégagement de chaleur et de lumière et l'on obtient une masse fondue de sulfure de chrome, d'un gris de fer. (M. HARTEN.)

L'acide chlorhydrique transforme, par l'ébullition, l'acide chromique en sesquichlorure de chrome, et dégage du chlore :



PRÉPARATION. — On peut isoler l'acide chromique en décomposant le chromate d'argent en léger excès par l'acide chlorhydrique, ou en traitant le bichromate de potasse par l'acide hydrofluosilicique : la liqueur éclaircie est évaporée jusqu'à siccité dans un vase de platine à une très-douce chaleur. On dissout ensuite l'acide dans une très-petite quantité d'eau, qui laisse un faible résidu de fluorure double de silicium et de potassium. Dans cet état de concentration, l'acide chromique ne doit pas être filtré, parce qu'il charbonne le papier et passe à l'état de combinaison soluble d'acide chromique et de sesquioxyde de chrome.

On suit ordinairement un procédé beaucoup plus expéditif qui permet de préparer en peu de temps de 20 à 30 grammes d'acide chromique.

Ce procédé consiste à faire une dissolution saturée de bichromate de potasse à 40 ou 50°, et à mêler peu à peu à cette dissolution une fois et demie son volume d'acide sulfurique concentré du commerce. L'acide sulfurique forme, avec la potasse du chromate, un sel acide qui reste en dissolution, tandis que l'acide chromique se dépose par le refroidissement du mélange sous la forme de longues aiguilles rouges. Après la décantation de la liqueur acide, on enlève les cristaux avec un couteau de platine ou une plaque de verre, on les laisse égoutter, et on les porte sur une plaque de porcelaine dégourdie ou sur une brique, afin de les dessécher. Ces cristaux retiennent ordinairement un à deux centièmes d'acide sulfurique ; on peut les purifier en les faisant dissoudre dans l'eau, et en précipitant exactement la liqueur par une petite quantité de bichromate de baryte : il se produit du sulfate de baryte insoluble et de l'acide chromique ; la dissolution donne, par l'évaporation dans le vide, des cristaux d'acide chromique pur. (M. FRITZSCHE.)

En faisant digérer, pendant douze heures, dans un endroit chaud, 1 partie de chromate de plomb réduit en poudre fine avec 2 parties d'acide sulfurique concentré, on parvient à décomposer complètement le chromate ; si l'on reprend la masse par une petite quantité d'eau, le sulfate de plomb se sépare et l'on obtient une dissolution concentrée d'acide chromique qu'on peut faire cristalliser. (M. SCHROETTER.)

On peut aussi préparer l'acide chromique en décomposant par l'eau le

perfluorure de chrome; il se forme de l'acide chromique et de l'acide fluorhydrique qu'on élimine en évaporant la liqueur dans une capsule de platine. (M. UNVERDORBEN.)

Le fer chromé est souvent employé pour préparer l'acide chromique. A cet effet on expose à une chaleur rouge, forte et soutenue, dans un creuset de Hesse ou de fer, un mélange d'une partie de nitre avec deux parties de mine réduite en poudre fine. La masse calcinée est lessivée avec de l'eau; la liqueur alcaline jaune ou rouge, qu'on obtient de cette manière, est saturée par de l'acide nitrique, puis on y verse du nitrate de plomb, jusqu'à ce que tout l'acide chromique soit précipité. Le chromate de plomb (4 parties) bien lavé est mélangé avec du spath fluor pur (3 parties) exempt de silice, préalablement porté au rouge et réduit en poudre, et 5 parties d'acide sulfurique, que l'on a fait bouillir auparavant, pour le priver de toute l'eau qui peut s'en dégager.

Le mélange est introduit dans un appareil distillatoire en plomb, ou mieux en platine, que l'on chauffe doucement. Il se dégage un gaz rouge que l'on conduit dans un vase de platine contenant un peu d'eau distillée, avec laquelle il forme une dissolution de couleur rouge-orangé foncée. Ce gaz, composé de fluor et de chrome, se convertit dans l'eau en acide fluorhydrique et en acide chromique; en évaporant la dissolution dans un vase de platine jusqu'à siccité, l'acide fluorhydrique se dégage, et l'acide chromique reste pur.

#### COMBINAISON D'ACIDE CHROMIQUE ET D'ACIDE SULFURIQUE.

Cette combinaison, signalée par Gay-Lussac, n'avait pu être reproduite par plusieurs chimistes, mais les expériences de M. Bollez ont confirmé en tous points celles de Gay-Lussac, et ne laissent subsister aucun doute sur l'existence de cet acide double.

L'acide sulfurique concentré, que l'on fait digérer à froid dans un flacon fermé, avec un excès d'acide chromique cristallisé, en dissout une quantité considérable; le mélange s'épaissit, et il s'en sépare bientôt des cristaux de couleur brune qui contiennent, pour 1 équivalent d'acide chromique, 1, 2 ou 3 équivalents d'acide sulfurique. La composition de l'un de ces acides doubles correspond à la formule  $\text{CrO}^3, \text{SO}^3, \text{HO}$ , qui avait été indiquée par Gay-Lussac.

Ces acides doubles, dont les propriétés ont été d'ailleurs peu étudiées, sont décomposés par la plus faible quantité d'eau, ce qui explique comment l'acide sulfurique concentré peut précipiter l'acide chromique d'une dissolution aqueuse de bichromate de potasse.

On obtient, avec l'acide sulfurique anhydre et l'acide chromique cristallisé, un acide double anhydre qui a pour formule:  $\text{CrO}^3, (\text{SO}^3)^3$ .

Cette combinaison se sépare sous forme d'une masse jaune-brunâtre. A 250° elle se redissout dans l'acide, mais elle se dépose de nouveau par le refroidissement. (M. SCHROETTER.)

## CHROMATES.

Les chromates dont les bases ne sont pas énergiques se décomposent par la chaleur; l'acide chromique perd la moitié de son oxygène et se transforme en sesquioxyde de chrome.

Les chromates neutres alcalins et les chromates de chaux, de strontiane, de magnésie, de nickel, de zinc, de cuivre, etc., sont solubles dans l'eau. Un grand nombre de chromates neutres métalliques sont insolubles; il en est de même de la plupart des chromates basiques.

Tous ces sels sont décomposés par l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore :  $2(\text{KO}, \text{CrO}^3) + 8\text{HCl} = 8\text{HO} + 2\text{KCl} + \text{Cr}^2\text{Cl}^3 + 3\text{Cl}$ .

Les chromates solubles sont ramenés, en présence d'un acide, à l'état de sels de sesquioxyde de chrome, par l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, l'alcool et un grand nombre d'autres substances organiques.

Les chromates alcalins neutres sont jaunes; les chromates acides sont d'un rouge orangé. Ces sels ont un pouvoir tinctorial très-intense: il n'en faut qu'une quantité presque impondérable pour donner à 1 litre d'eau une teinte jaune sensible. Les chromates solubles précipitent en jaune les sels de plomb, de zinc, de bismuth; en rouge les sels de mercure; en rouge foncé les sels d'argent.

Dans les chromates neutres, la quantité d'oxygène de l'acide est à celle de la base comme 3; 1.

CHROMATE NEUTRE DE POTASSE.  $\text{KO}, \text{CrO}^3$ .

KO.....	588,93	.....	48,38
CrO <sup>3</sup> .....	628,50	.....	51,62
	<hr/>		<hr/>
	1217,43		100,00

Ce sel est d'un jaune citrin; il devient rouge quand on le chauffe, et reprend sa couleur jaune par le refroidissement, 100 parties d'eau à 15° en dissolvent 48 parties; l'eau bouillante en prend plusieurs fois son poids. Cette différence de solubilité à chaud et à froid permet de purifier facilement par cristallisation le chromate de potasse.

Le chromate de potasse jouit d'une faculté colorante très-puissante: 1 partie de ce sel colore sensiblement 40 000 parties d'eau. Il cristallise en prismes droits rhomboïdaux, transparents, inaltérables à l'air et toujours anhydres (fig. 20). Il est insoluble dans l'alcool. Sa saveur est amère et désagréable; il est vénéneux à faible dose. Sa réaction est alcaline.

L'acide chromique et les acides énergiques le transforment en bichromate de potasse qui est d'un rouge orangé.

Le chromate neutre de potasse est indécomposable par la chaleur, et fusible au rouge.

Le chlore décompose le chromate de potasse à la chaleur rouge en produisant du chlorure de potassium et du sesquioxyde de chrome. Quand on fait passer un courant de chlore sur un mélange de chromate

de potasse et de charbon qu'on chauffe dans un tube de porcelaine, on obtient du sesquichlorure de chrome et un chlorure double de chrome et de potassium sous la forme de petits cristaux roses. (FREMY.)

PRÉPARATION. — On obtient le chromate neutre de potasse en calcinant dans un four à réverbère 2 parties de minerai de chrome (fer chromé) avec 1 partie d'azotate de potasse.

Le fer chromé est généralement considéré comme une combinaison de sesquioxyde de chrome et de protoxyde de fer, qui est mélangée à du peroxyde de fer, de l'alumine, de la magnésie et de la silice.

Sous l'influence de la chaleur, l'azotate de potasse transforme le minerai de chrome en un mélange de chromate, d'aluminate et de silicate de potasse. La masse calcinée est traitée par l'eau bouillante et sursaturée avec de l'acide sulfurique étendu, ou de l'acide azotique qui précipitent la silice et l'alumine. La dissolution évaporée donne des cristaux de bichromate de potasse, qu'on sépare assez facilement par cristallisation du sulfate ou de l'azotate de potasse.

En saturant le bichromate par du carbonate de potasse, on obtient le chromate neutre qui cristallise par la concentration et le refroidissement des liqueurs.

On peut préparer économiquement le bichromate de potasse, et par suite le chromate neutre de potasse et les chromates insolubles, en chauffant le minerai de chrome avec de la craie, sous l'influence d'une flamme oxydante. La masse calcinée contient du chromate de chaux; elle est délayée dans l'eau et mêlée à de l'acide sulfurique faible, dont on ajoute un léger excès. Il ne reste plus qu'à décomposer le bichromate de chaux par le carbonate de potasse, à filtrer et à évaporer les liqueurs pour obtenir le bichromate de potasse cristallisé.

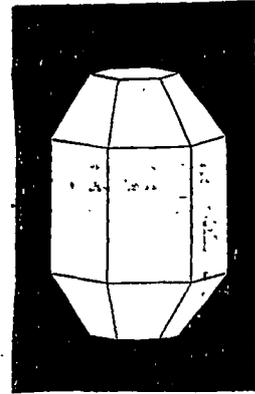


Fig. 20.

(M. JACQUELAIN.)

Le tableau suivant indique la composition des différents fers chromés qui servent à préparer le chromate de potasse.

	Var.	L'Isle-à-Vaches.	Silésie.	Baltimore.	Oural.	Styrie.
Oxyde de chrome....	37	37,0	32,3	51,6	53,0	55,5
Peroxyde de fer.....	35	36,0	41,0	35,0	34,0	33,0
Alumine.....	21	21,5	16,0	10,0	11,0	6,0
Silice.....	2	5,0	8,0	3,0	1,0	2,0

Le fer chromé pur est en grains très-petits, ou en octaèdres réguliers, d'un noir pur, éclatants comme la houille et assez durs pour rayer le verre. On le rencontre ordinairement en rognons dans les roches de serpentine (Var).

BICHROMATE DE POTASSE.  $\text{KO}, 2\text{CrO}_3$ .

KO.....	588,93	.....	31,91
$2\text{CrO}_3$ .....	1257,00	.....	68,69
	<hr/>		<hr/>
	1845,93		100,00

Ce sel cristallise en tables rectangulaires d'un rouge orangé foncé (fig. 21); sa saveur est amère et métallique. L'eau froide en dissout la dixième partie de son poids; il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante; l'alcool ne le dissout pas. Le bichromate de potasse est inaltérable à l'air; il est toujours anhydre, même lorsqu'il a cristallisé dans l'eau à de très-basses températures.

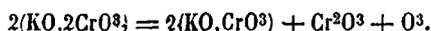


Fig. 21.

Le bichromate de potasse éprouve facilement la fusion ignée, et donne par le refroidissement une masse d'un rouge foncé qui s'exfolie rapidement, et se réduit en une multitude de petits cristaux ayant la même

forme que les cristaux obtenus par la voie humide. (M. MITSCHERLICH.)

À une température très-élevée, le bichromate de potasse perd de l'oxygène, se change en chromate neutre de potasse et en sesquioxyde de chrome, qui est cristallin et d'une belle couleur verte :



Les corps avides d'oxygène, tels que le charbon et le soufre, décomposent plus facilement le bichromate de potasse que le chromate neutre. Le charbon produit de l'acide carbonique et un résidu de carbonate de potasse et de sesquioxyde de chrome; le soufre donne naissance à un mélange de sulfate de potasse, de sulfure de potassium et de sesquioxyde de chrome.

Le bichromate de potasse sert, comme on le sait, à préparer l'oxygène, quand on veut avoir de grandes quantités de ce gaz dans les laboratoires.

Le bichromate de potasse se combine avec le sulfate de potasse et forme des cristaux d'un rouge clair qui sont très-solubles, et fusibles sans décomposition; ils ont pour formule:  $(\text{KO}, 2\text{CrO}_3), (\text{KO}, \text{SO}_3)$ .

PRÉPARATION. — On peut préparer le bichromate de potasse en traitant une dissolution de chromate neutre par un acide énergique et particulièrement par l'acide azotique. Ce sel est purifié par des cristallisations successives.

TRICHROMATE DE POTASSE.  $\text{KO}, 3\text{CrO}_3$ .

On obtient ce sel en traitant le bichromate de potasse par un excès d'acide azotique. Il se dépose en cristaux anhydres d'un rouge foncé.

(M. MITSCHERLICH.)

Ces cristaux ont la forme de prismes obliques rectangulaires brillants; ils deviennent noirs lorsqu'ils sont exposés à l'air; ils décrépitent légèrement par la chaleur et se fondent à une température de 140° à 150°. Ce sel est soluble dans l'eau et dans l'alcool. L'eau mère se décompose promptement à l'air.

BICHROMATE DE CHLORURE DE POTASSIUM.  $KCl, 2CrO^3$ .

Le bichromate de chlorure de potassium est d'un rouge orangé comme le bichromate de potasse; il cristallise en prismes droits à base rectangulaire, volumineux, d'une grande régularité, et inaltérables à l'air: l'eau le décompose en acide chlorhydrique et en bichromate de potasse:  $KCl, 2CrO^3 + HO = HCl + KO, 2CrO^3$ .

La présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique donne de la stabilité à la dissolution du bichromate de chlorure de potassium.

Ce sel a été obtenu en soumettant à l'ébullition une dissolution de bichromate de potasse avec de l'acide chlorhydrique:



On doit éviter de faire bouillir la liqueur pendant trop longtemps avec un excès d'acide chlorhydrique, parce que le sel double serait lui-même décomposé en chlorure de potassium, en chlore et en chlorure de chrome:  $KCl, 2CrO^3 + 6HCl = KCl + 6HO + Cr^2Cl^3 + Cl^3$ . Il faut arrêter l'ébullition au moment où le chlore commence à se dégager.

Le même sel double peut être obtenu par l'action directe de l'acide chromique sur le chlorure de potassium.

Le bichromate de potasse se combine avec d'autres chlorures, et notamment avec le chlorure de mercure.

CHROMATES DE SOUDE.

On obtient les chromates de soude de la même manière que les chromates de potasse correspondants. Le sel neutre  $NaO, CrO^3$  forme à 0° des cristaux jaune clair, isomorphes avec le sulfate de soude, qui renferment, comme celui-ci, 10 équivalents d'eau. (M. KOPP.)

Ce sel est déliquescent et fond par la chaleur de la main. La masse fondue à 30° dépose, par l'évaporation, le sel anhydre sous forme d'une matière jaune, irrégulièrement cristallisée.

Le bichromate  $NaO, (CrO^3)^2$ , est très-soluble et cristallise en prismes hexagonaux minces, d'un rouge hyacinthe.

En faisant bouillir une dissolution de ce sel avec de l'acide chlorhydrique, on obtient un bichromate de chlorure de sodium. Il est déliquescent, et se comporte du reste comme le sel de potassium correspondant.

Le *chromate neutre de lithine*,  $LiO, CrO^3$ , se dissout aussi très-facilement dans l'eau, et cristallise en prismes obliques de couleur jaune.

## CHROMATES D'AMMONIAQUE.

Le chromate neutre  $(\text{AzH}^3, \text{HO}), \text{CrO}^3$ , cristallise en aiguilles jaunecitron, à réaction alcaline et très-solubles. Soumise à l'ébullition, la solution de ces cristaux dépose facilement de l'oxyde brun. Par l'application de la chaleur, ils se convertissent en oxyde vert de chrome, souvent avec production de chaleur et de lumière.

La meilleure méthode de préparation du bichromate d'ammoniaque  $(\text{AzH}^3, \text{HO}), (\text{CrO}^3)^2$ , est la suivante : on divise l'acide chromique en deux parties égales, on sature l'une exactement d'ammoniaque, et on y ajoute l'autre moitié de l'acide ; puis on place la solution du sel dans l'appareil dessiccateur. Les cristaux sont assez longtemps à se former ; ils sont rouge-grenat, inaltérables à l'air. (M. BÖTTGER.)

Le bichromate d'ammoniaque forme aussi avec le chlorure d'ammonium un composé, semblable au sel de potassium quant à la forme cristalline et aux autres propriétés.

L'acide chromique en se combinant avec les bases métalliques fournit encore les composés suivants :

*Chromate de baryte.*  $\text{BaO}, \text{CrO}^3$ . — Ce sel forme une poudre jaune, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chromique et l'acide azotique.

*Chromate de strontiane.*  $\text{SrO}, \text{CrO}^3$ . — Précipité jaune sale, soluble dans un excès d'acide chromique.

*Chromates de chaux.* — Le chromate neutre  $\text{CaO}, \text{CrO}^3$ , se précipite peu à peu quand on mêle une solution aqueuse de chromate de soude avec la solution d'un sel de chaux ; c'est une poudre d'un jaune clair.

Le chromate de chaux se combine avec le chromate neutre de potasse pour former un sel double  $(\text{KO}, \text{CrO}^3), (\text{CaO}, \text{CrO}^3), 2\text{HO}$  qu'on obtient en faisant chauffer une dissolution de bichromate de potasse avec de la chaux ; on fait passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique afin de précipiter l'excès de chaux ; la liqueur filtrée est évaporée entre 30 et 40° et laisse déposer des cristaux prismatiques de chromate de chaux et de potasse. Il se forme en même temps une croûte cristalline dont la composition correspond à la formule  $(\text{KO}, \text{CrO}^3), (\text{CaO}, \text{CrO}^3)^2, 2\text{HO}$  ; la dissolution de ce dernier sel double abandonne au bout de quelque temps des cristaux d'un autre sel double avec excès de base.

Lorsqu'on traite par le carbonate de soude le chromate de chaux dissous exactement dans l'acide azotique, il se précipite un sel double  $(\text{CaO}, \text{CO}^2), (\text{CaO}, \text{CrO}^3)^2$ , d'un beau jaune de soufre et anhydre.

(M. ANTHON.)

Le bichromate  $\text{CaO}, (\text{CrO}^3)^2$  prend naissance quand on dissout le sel précédent dans l'acide chromique, ou quand on sature à moitié une solution d'acide chromique par du carbonate de chaux. Il cristallise, par

évaporation, en paillettes jaune brun, soyeuses, assez solubles dans l'eau.

Le bichromate de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2(\text{CrO}_3)_2$ , est un sel déliquescent.

*Chromate de magnésie.* — Le sel neutre  $\text{MgO}, \text{CrO}_3$ , est très-soluble et cristallise en gros prismes jaunes hexagonaux, transparents.

D'après M. Kopp, ce sel renfermerait 7 équivalents d'eau et serait isomorphe avec le sulfate de magnésie.

On obtient un chromate double de magnésie et de potasse,  $(\text{KO}, \text{CrO}_3)(\text{MgO}, \text{CrO}_3), 2\text{HO}$ , en faisant chauffer légèrement une dissolution de bichromate de potasse avec du carbonate de magnésie. Ce sel double cristallise en prismes rhomboïdaux obliques; soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en dégageant de l'oxygène et laisse un résidu formé de chromate neutre de potasse, de magnésie et du composé  $\text{MgO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ . On peut obtenir ce dernier corps sous la forme d'une poudre brune en traitant le résidu de la calcination par l'eau qui enlève le chromate de potasse, et par l'acide sulfurique faible qui s'empare de la magnésie devenue libre. (M. SCHWEITZER.)

En mélangeant le chromate neutre de magnésie avec le chromate d'ammoniaque et évaporant jusqu'à cristallisation, on obtient un sel double  $[(\text{AzH}_3, \text{HO})_2, \text{CrO}_3] + \text{MgO}, \text{CrO}_3 + 6\text{HO}$ . Les cristaux sont jaunes et transparents, isomorphes avec le sulfate double correspondant.

*Chromate d'alumine.*  $\text{Al}_2\text{O}_3, (\text{CrO}_3)_3$ . — Ce sel est insoluble dans l'eau.

*Chromate de glucine.*  $\text{Gl}_2\text{O}_3, (\text{CrO}_3)_3$ . — Le chromate de glucine est insoluble et jaune. Avec un excès d'acide, il forme une dissolution de même couleur, qui se dessèche en une masse gommeuse, incristallisable. Mêlée avec de l'acide sulfurique, elle donnerait un sel double à deux acides.

*Chromates de thorine.* — Le sel neutre se précipite en flocons d'un jaune clair; le sel acide est soluble dans l'eau.

*Chromate d'yttria.*  $\text{YO}, \text{CrO}_3$ . — Il se dissout aisément, et cristallise en petits prismes jaunes.

*Chromates de cérium.* — Le chromate neutre de protoxyde de cérium est une poudre jaunâtre, insoluble. Le bichromate se dissout aisément et cristallise avec lenteur en petits cristaux rouges et transparents.

*Chromates de manganèse.* — L'acide chromique forme avec le protoxyde de manganèse deux combinaisons :

Le chromate neutre  $\text{MnO}, \text{CrO}_3$ , très-soluble dans l'eau, qu'il colore en brun-châtain foncé. Il cristallise et se décompose par une évaporation prolongée.

Le chromate basique  $(\text{MnO})_2, \text{CrO}_3, 2\text{HO}$ , qu'on obtient en mêlant une solution de chromate neutre de potasse avec une solution de sulfate de protoxyde de manganèse. Il se forme à la surface de la liqueur et contre les parois du vase une croûte cristalline d'un brun chocolat. Ce sel est soluble dans les acides sulfurique et azotique. L'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement de chlore. (M. WARRINGTON.)

*Chromate de fer.* — Le chromate de sesquioxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3, (\text{CrO}_3)_3$ , est insoluble dans l'eau. D'après M. Maus, l'acide chromique ne peut être saturé d'oxyde de fer par la digestion avec l'hydrate de cet oxyde, et il se forme, dans ce cas, un sel acide, qui se dessèche en une masse brune, amorphe et très-soluble dans l'eau, à laquelle elle donne une couleur rouge. D'après ce chimiste, ce sel acide est formé de

Sesquioxyde de fer.....	25,06
Acide chromique.....	74,94
	100,00

composition qui se rapproche assez de la formule :  $\text{Fe}_2\text{O}_3, (\text{CrO}_3)_4$ .

Le sous-sel a l'apparence d'une poudre brune, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides concentrés.

#### ACIDE PERCHROMIQUE. $\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Cet acide, qui correspond à l'acide permanganique, est obtenu en dissolvant du bioxyde de baryum dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide chromique, ou en traitant directement l'acide chromique par l'eau oxygénée.

L'acide perchromique est d'un bleu très-pur ; lorsqu'on agite sa dissolution aqueuse avec de l'éther, elle se décolore complètement, et l'éther dissout l'acide perchromique en prenant une teinte d'un bleu foncé. L'acide perchromique est incristallisable, très-peu stable, et se décompose, même spontanément, en acide chromique et en oxygène ; il ne paraît pas se combiner avec les bases énergiques. On a obtenu des combinaisons de cet acide avec quelques alcalis organiques, et principalement avec la quinine.

(M. BARRESWIL.)

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE CHROME.

Les sels de protoxyde de chrome ont été découverts par M. Péligot ; on ne connaît jusqu'à présent que l'acétate, le protochlorure et le sulfate double de protoxyde de chrome et de potasse.

Ces sels sont peu stables ; l'oxygène de l'air les transforme très-rapidement en sels de sesquioxyde. Ils se reconnaissent aux caractères suivants :

*Potasse.* — Précipité brun de deutoxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , accompagné d'un dégagement d'hydrogène.

*Ammoniaque.* — Précipité blanc-verdâtre.

*Monosulfure de potassium.* — Précipité noir.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité jaune-verdâtre.

*Chromate de potasse.* — Précipité brun.

*Bichlorure de mercure.* — Précipité de protochlorure de mercure.

*Bichlorure de cuivre.* — Précipité blanc de protochlorure de cuivre.

*Chlorure d'or.* — Précipité d'or accompagné d'un dégagement d'hydrogène.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE SESQUIOXYDE DE CHROME.

Les sels de sesquioxyde de chrome sont d'un beau vert émeraude, ou de couleur améthyste ou d'un rouge carmin. Il est à présumer que les sels de chrome verts, violets et rouges, sont formés par des hydrates de sesquioxyde de chrome différents. (M. H. LÆWEL.)

L'existence certaine de deux états isomériques de l'oxyde de chrome une fois constatée, on peut étudier les modifications que les sels de chrome éprouvent par la chaleur, et rechercher si cette transformation d'un sel violet en sel vert est due, soit à une déshydratation de la molécule saline, soit à la production d'un nouveau sel acide ou basique, soit à une modification isomérique de la base contenue dans le sel.

L'expérience n'a laissé aucun doute à cet égard : après s'être assuré, par des essais nombreux, que lorsqu'un sel de chrome violet devient vert par l'ébullition, il ne se fait aucune élimination d'acide ou de base, on a précipité par l'ammoniaque l'oxyde du sel devenu vert : en le comparant à celui du composé violet, on a reconnu qu'il existait entre ces deux bases des différences très-marquées ; l'oxyde des sels verts était devenu insoluble dans la potasse étendue ou dans les liqueurs ammoniacales, en un mot, l'ébullition avait transformé l'oxyde métachromique en oxyde de chrome ordinaire. Les changements que les sels de chrome violets éprouvent dans leur couleur et dans leurs propriétés, lorsqu'on les soumet à l'action de l'eau bouillante, sont donc dus à une transformation isomérique de l'oxyde engagé dans la combinaison saline. (FREMY.)

Les sels de chrome ont une saveur douceâtre et astringente; ils se comportent de la manière suivante avec les réactifs :

*Potasse et soude.* — Précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif, et donnant alors une liqueur d'un beau vert, d'où l'oxyde se précipite par l'action de la chaleur.

*Ammoniaque.* — Précipité d'un gris verdâtre, insoluble dans un excès de réactif si le sel de chrome est vert, mais se dissolvant complètement en donnant une liqueur rougeâtre si le sel est violet.

*Carbonate alcalin.* — Précipité vert, se dissolvant dans un excès de réactif.

*Phosphate de soude.* — Précipité vert, soluble dans un excès de réactif.

*Acide oxalique, cyanoferrure de potassium, cyanoferride de potassium.* — Pas de précipité.

*Sulphhydrate d'ammoniaque.* — Précipité d'hydrate de sesquioxyde de chrome.

*Acide sulfhydrique.* — Pas de précipité.

Les sels de sesquioxyde de chrome, fondus avec du borax, le colorent en vert foncé; chauffés avec de l'azotate de potasse, ces sels se transforment en chromate neutre de potasse, qui est caractérisé par un pouvoir tinctorial très-intense, et par les différents précipités qu'il forme dans les dissolutions métalliques.

La présence de l'acide tartrique peut empêcher en partie ou en totalité la précipitation des sels de chrome par l'ammoniaque ; mais il est d'autres acides organiques qui agissent de la même manière : ainsi, en présence de l'acide oxalique et des oxalates alcalins employés en excès, l'ammoniaque ne précipite pas les sels de chrome, ou bien la précipitation n'a lieu qu'en partie, même après une ébullition prolongée. L'oxalate double de chrome et de potasse, qui est violet, devient vert par l'addition de l'ammoniaque et ne précipite nullement.

L'acide acétique produit dans les sels de chrome le même effet que les acides tartrique et oxalique. Dans tous ces cas il se forme évidemment des sels doubles, analogues à l'oxalate double de chrome, indécomposables par les alcalis. (M. PISANI.)

#### DOSAGE DU CHROME.

Lorsque le chrome existe dans une dissolution à l'état d'oxyde, on doit employer de préférence l'ammoniaque pour en effectuer la précipitation. L'oxyde de chrome est ainsi précipité à l'état d'hydrate ; on le lave, on le dessèche et on le pèse. La calcination de l'oxyde de chrome doit être opérée dans un creuset de platine garni de son couvercle, car, lorsque cet oxyde devient rouge, il se manifeste tout à coup une déflagration qui peut déterminer la projection d'une certaine quantité d'oxyde. — On doit, dans la précipitation, éviter un grand excès d'ammoniaque, parce que l'oxyde de chrome y est légèrement soluble ; il faut aussi avant de filtrer, chauffer légèrement la liqueur, pour que l'oxyde se précipite complètement.

Le sulfure d'ammonium précipite, plus complètement que l'ammoniaque, le sesquioxyde de chrome à la température ordinaire. Lorsqu'on a opéré, dans une dissolution, la précipitation de l'oxyde de chrome au moyen de l'ammoniaque, on peut, en ajoutant une petite quantité de sulfure d'ammonium, séparer tout l'oxyde de chrome qui est resté dissous dans l'excès d'ammoniaque.

Si le chrome existe dans une liqueur à l'état d'acide chromique, on peut, lorsque la liqueur est neutre, le précipiter à l'état de chromate de baryte, ou de chromate de plomb, si elle est légèrement acide ; on calcule alors la quantité d'acide chromique d'après le poids des précipités obtenus.

Mais la méthode préférable consiste à précipiter le chrome au moyen d'une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure, après avoir préalablement neutralisé la dissolution par l'acide nitrique. Il se produit un précipité rouge assez volumineux qu'on lave avec une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure. On le dessèche, puis on le calcine dans un creuset de platine ; il reste ainsi, comme résidu, de l'oxyde de chrome dont la quantité donne, par déduction, l'acide chromique du composé soumis à l'analyse.

On peut aussi déterminer, dans une dissolution, la quantité d'acide

## SÉPARATION DE L'OXYDE DE CHROME ET DE L'ACIDE CHROMIQUE. 475

chromique en y transformant cet acide en sesquioxyde de chrome. On opère cette réduction au moyen de l'acide chlorhydrique. Lorsque la liqueur qui contient l'acide chromique est étendue, on la concentre un peu, puis on y ajoute un excès d'acide chlorhydrique; si l'on fait ensuite bouillir le tout, l'acide chromique se transforme en sesquioxyde de chrome qui reste dissous dans la liqueur chlorhydrique.

En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolution qui renferme l'acide chromique, on le transforme encore en sesquioxyde de chrome. Lorsqu'on a eu soin d'ajouter à la liqueur un acide libre, l'oxyde de chrome reste dissous. Dans cette réaction, il se produit de l'acide sulfurique et il se dépose une petite quantité de soufre que l'on sépare en filtrant, après avoir chauffé pour chasser l'hydrogène sulfuré. Dans la liqueur filtrée, on précipite l'oxyde de chrome au moyen de l'ammoniaque.

La réduction de l'acide chromique à l'état de sesquioxyde de chrome, au moyen de l'acide sulfhydrique, doit être préférée à la réduction au moyen de l'acide sulfureux, bien que, par ce dernier moyen, elle se fasse plus rapidement.

La détermination de l'acide chromique peut encore être effectuée au moyen de l'acide oxalique. L'acide chromique est réduit par ce dernier à l'état de sesquioxyde de chrome, et en même temps l'acide oxalique s'oxyde et se transforme ainsi en acide carbonique.

Mais, pour déterminer l'acide chromique, la méthode volumétrique de Bunsen est encore la meilleure. Lorsqu'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré une combinaison de l'acide chromique, il se dégage du gaz chlore : deux équivalents d'acide chromique donnent ainsi naissance à un dégagement de trois équivalents de chlore. On fait passer le chlore dans une dissolution d'iodure de potassium : il s'en sépare trois équivalents d'iode que l'on détermine au moyen de l'acide sulfureux, ou mieux de l'hyposulfite de soude et d'une dissolution titrée d'iode.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'OXYDE DE CHROME ET DE L'ACIDE CHROMIQUE.

### SÉPARATION DE L'OXYDE DE CHROME ET DE L'ACIDE CHROMIQUE DES OXYDES DU FER ET DU MANGANÈSE.

Pour séparer l'oxyde de chrome des oxydes indiqués, on peut, lorsque les combinaisons sont solubles dans les acides, employer le carbonate de baryte. La précipitation de l'oxyde de chrome est un peu lente, mais elle est complète. On lave le précipité; on le dissout dans l'acide chlorhydrique; on sépare, au moyen de l'acide sulfurique, la baryte dissoute, et on précipite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque. — La baryte est séparée de la liqueur filtrée au moyen de l'acide sulfurique, et on y détermine ensuite les oxydes qui se trouvaient, en même temps que l'oxyde de chrome, dans la combinaison.

On ne peut séparer de cette manière le fer du chrome que si le fer existe dans la combinaison à l'état de protoxyde, le chrome y étant, à l'état de sesquioxyde; mais si la dissolution contient en même temps du sesquioxyde de fer et du sesquioxyde de chrome, on doit, pour opérer leur séparation, ajouter de l'acide chlorhydrique à la dissolution, et y faire passer du gaz hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'elle en soit saturée, afin de transformer le sesquioxyde de fer en protoxyde. On chauffe le tout, autant que possible à l'abri du contact de l'air, jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré soit complètement disparu. Pour éviter entièrement le contact de l'air, qui pourrait déterminer une transformation partielle, par oxydation, du protoxyde de fer en sesquioxyde, on fait passer dans la dissolution, pendant qu'on la chauffe, un courant d'acide carbonique qui accélère encore le dégagement de l'hydrogène sulfuré.

Le sesquioxyde et le protoxyde de fer peuvent être séparés de l'oxyde de chrome par une méthode tout à fait analogue à celle qui a été indiquée page 102, pour la séparation de la zirconite et des oxydes du fer. Cette méthode ne doit du reste être préférée que dans un très-petit nombre de cas à la séparation de l'oxyde de chrome au moyen du carbonate de baryte. En outre, elle ne doit pas être recommandée lorsque la combinaison contient beaucoup d'oxyde de chrome, parce qu'il faudrait ajouter une grande quantité d'acide tartrique pour empêcher sa précipitation par l'ammoniaque.

Lorsque la combinaison contient du sesquioxyde et du protoxyde de fer, ou d'autres oxydes métalliques qui ne se dissolvent pas dans une dissolution de carbonate de potasse ou de soude, on peut encore les séparer de l'oxyde de chrome par une autre méthode. On fait fondre la combinaison à analyser, avec un excès de carbonate alcalin, dans un creuset de platine. Par l'action de l'air, l'oxyde de chrome, ainsi du reste que les oxydes du manganèse, passe à un degré supérieur d'oxydation; il donne naissance à de l'acide chromique, qui se combine avec la potasse du carbonate employé, pour former du chromate de potasse. On traite la masse refroidie par l'eau qui dissout le chromate de potasse et l'excès de carbonate; le sesquioxyde de fer, au contraire, reste insoluble. Lorsque la combinaison ne contient que du protoxyde de fer, ce dernier s'oxyde pendant la fusion, et donne ainsi naissance à du sesquioxyde de fer insoluble. On neutralise par l'acide nitrique la liqueur filtrée, et on précipite l'acide chromique au moyen du nitrate de protoxyde de mercure. Le tout additionné d'alcool est maintenu à la température de l'ébullition jusqu'à ce que l'acide chromique soit réduit à l'état de sesquioxyde de chrome, qu'on précipite alors par l'ammoniaque. D'autre part, le sesquioxyde de fer est dissous dans l'acide chlorhydrique et précipité aussi de cette dissolution par l'ammoniaque.

Si la combinaison qui contient de l'oxyde de chrome n'a pas été calcinée, et si, par suite, elle est soluble dans les acides, on peut très-facilement transformer le sesquioxyde de chrome en acide chromique en

ajoutant à la liqueur une dissolution d'hydrate de potasse en quantité suffisante pour qu'il y en ait un petit excès. Si l'on fait ensuite passer du chlore dans la dissolution, il se produit du chromate de potasse.

Même lorsque l'oxyde de chrome, ou la combinaison qui en contient, a été calciné, et n'est, par suite, pas soluble dans les acides, on peut, en la maintenant en suspension dans l'hydrate de potasse et en y faisant passer ensuite du gaz chlore, transformer l'oxyde de chrome en acide chromique qui, se combinant avec la potasse, donne du chromate de potasse. Mais la transformation n'est, dans ce cas, que très-incomplète.

On a quelquefois proposé de séparer l'oxyde de chrome, au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse, dans laquelle il est soluble à la température ordinaire, des autres oxydes qui y sont insolubles; mais ce mode de séparation doit être rejeté, car il donne souvent des résultats qui ne sont même pas approximatifs.

La combinaison du sesquioxyde de chrome et du protoxyde de fer que l'on rencontre dans la nature sous le nom de *fer chromé*, est très-difficile à décomposer. Même lorsqu'on fait fondre le fer chromé avec un mélange de carbonate et d'hydrate ou de nitrate de potasse, il faut maintenir le tout longtemps en fusion avant de pouvoir être sûr qu'une quantité très-considérable de cette combinaison est décomposée. Après la fusion, on traite la masse comme il a été indiqué, et on recueille sur un filtre le sesquioxyde de fer, qui contient encore une certaine quantité de fer chromé non décomposé. Ce dernier reste comme résidu insoluble après le traitement par l'acide chlorhydrique. On détermine son poids, et on le retranche du poids de la combinaison à analyser.

Le fer chromé peut, lorsqu'il est en poudre fine, être complètement décomposé par la fusion avec le bisulfate de potasse dans un creuset de platine. La décomposition de ce corps par la fusion avec le bisulfate de potasse est même plus complète que par la fusion avec le nitrate et le carbonate de potasse; mais, lorsqu'on traite ensuite par l'eau la masse fondue, le sesquioxyde de chrome reste comme résidu, sous forme de combinaison avec l'acide sulfurique et la potasse, à un état tel qu'il est insoluble non-seulement dans l'eau, mais aussi dans les acides et dans les dissolutions alcalines; en outre, la combinaison contient encore du sesquioxyde de fer. On doit la faire fondre avec un mélange de nitrate et de carbonate alcalins, qui en opère facilement la décomposition.

(M. H. ROSE.)

On peut aussi décomposer complètement le fer chromé en le calcinant au rouge blanc, dans un creuset de platine, avec une quantité quadruple de carbonate de baryte.

(M. ABICH.)

Lorsqu'on calcine le fer chromé, préalablement réduit en poudre fine, dans un courant de gaz hydrogène, à une température à laquelle les oxydes du fer puissent être réduits à l'état métallique, il n'est pas décomposé, et le protoxyde de fer qu'il contient n'est pas réduit. Cepen-

dant, ce minéral est décomposé lorsque, après l'avoir réduit en poudre aussi fine que possible, on le met dans une nacelle de porcelaine placée dans un tube également de porcelaine, et lorsqu'on le maintient au rouge pendant quatre heures dans un courant de gaz hydrogène; tout le protoxyde de fer est alors réduit. La perte de poids indique la quantité d'oxygène qui était combinée avec le fer. La masse traitée ainsi par l'hydrogène est maintenue pendant vingt-quatre heures en digestion avec de l'acide azotique à une température peu élevée. L'acide azotique dissout le fer réduit; mais il est sans action sur le sesquioxyde de chrome. On précipite le sesquioxyde de fer de la dissolution nitrique, et on rend le sesquioxyde de chrome soluble de la manière indiquée précédemment.

(M. RIVOT.)

Si l'acide chromique est combiné avec les oxydes indiqués, on fait fondre la combinaison avec un carbonate alcalin. En traitant ensuite par l'eau la masse fondue, les oxydes restent insolubles, tandis que le chromate alcalin et l'excès de carbonate alcalin se dissolvent.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE CHRÔME ET DE L'ACIDE CHROMIQUE DE L'ALUMINE.

On sépare souvent l'alumine de l'oxyde de chrome au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse qui dissout l'alumine, tandis que l'oxyde de chrome reste insoluble, pourvu que l'on ait soin de faire bouillir la dissolution jusqu'à ce qu'elle devienne incolore, de verte qu'elle était d'abord. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'oxyde de chrome, on obtient l'alumine en sursaturant par l'acide chlorhydrique, et en précipitant l'alumine par le carbonate d'ammoniaque ou le sulfure d'ammonium. L'hydrate d'oxyde de chrome, que l'on doit avoir soin de bien laver, ne contient plus, après le lavage, aucune trace de potasse, ou n'en contient qu'une trace impondérable; mais l'ébullition prolongée à laquelle on a soumis la substance à analyser en présence de la dissolution de potasse, a pour inconvénient d'oxyder une petite quantité d'oxyde de chrome et de la transformer en acide chromique.

L'oxyde de chrome ainsi obtenu contient encore de l'alumine; on ne doit donc pas employer cette méthode, si l'on ne veut pas être obligé de faire bouillir plusieurs fois l'oxyde de chrome avec la dissolution de potasse. Il vaut bien mieux faire fondre avec précaution la combinaison avec un mélange de carbonate et de nitrate de potasse, et transformer ainsi par oxydation le sesquioxyde de chrome en acide chromique qui peut être facilement séparé avec certitude de l'alumine.

Si l'acide chromique et l'alumine se trouvent ensemble en dissolution dans une liqueur acide, on opère leur séparation au moyen du carbonate d'ammoniaque. L'alumine précipitée ne contient après le lavage aucune trace d'acide chromique.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'OXYDE DE CHROME ET DE L'ACIDE CHROMIQUE DE LA MAGNÉSIE.

On sépare l'oxyde de chrome de la magnésie en mélangeant la substance qui les contient tous deux, avec un excès de carbonate de potasse additionné de nitrate de potasse, et en faisant fondre le tout. Si l'on traite ensuite par l'eau la masse fondue, le chromate de potasse se dissout, tandis que la magnésie reste insoluble.

Ce mode de séparation doit surtout être employé pour les combinaisons solides qui se dissolvent difficilement dans les acides; mais si l'oxyde de chrome et la magnésie se trouvent ensemble dans une dissolution, on peut les séparer au moyen du carbonate de baryte qui précipite l'oxyde de chrome à la température ordinaire, mais non la magnésie.

Lorsque l'acide chromique se trouve à l'état de combinaison avec la magnésie dans une dissolution neutre, on sépare l'acide chromique au moyen du nitrate de protoxyde de mercure qui précipite cet acide tandis que la magnésie reste dissoute. (M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'OXYDE DE CHROME ET DE L'ACIDE CHROMIQUE, DE LA CHAUX, DE LA STRONTIANE ET DE LA BARYTE.

Si, dans une dissolution acide, l'oxyde de chrome se trouve avec les oxydes indiqués, on sépare cet oxyde de chrome, comme le sesquioxyde de fer, au moyen de l'ammoniaque. Il faut éviter le contact de l'air, car, sans cela, une petite portion des oxydes alcalino-terreux pourrait se transformer en carbonates et se mélanger avec l'oxyde de chrome précipité.

L'emploi de la baryte est bien préférable à celui de l'ammoniaque.

La chaux, lorsqu'elle se trouve dans une dissolution en présence d'une petite quantité d'oxyde de chrome, peut en être séparée par l'acide sulfurique, en additionnant le tout d'alcool: elle passe ainsi à l'état de sulfate de chaux, tandis que l'oxyde de chrome se dissout sous forme de sulfate d'oxyde de chrome.

Si, au contraire, la chaux se trouve dans une combinaison en présence d'une grande quantité d'oxyde de chrome, il vaut bien mieux faire fondre le composé avec le triple de son poids d'un mélange de carbonate et de nitrate de potasse. On traite la masse fondue par l'eau, et l'on recueille la chaux à l'état de carbonate insoluble. Après avoir neutralisé la dissolution par l'acide nitrique, on peut y précipiter l'acide chromique à l'état de chromate de protoxyde de mercure, ou le réduire à l'état de sesquioxyde de chrome et précipiter ce dernier par l'ammoniaque.

Dans une dissolution, l'oxyde de chrome pourrait être séparé de la strontiane, comme de la baryte, au moyen de l'acide sulfurique; mais le mode de séparation de la chaux et de l'oxyde de chrome est bien préférable.

Pour opérer l'analyse d'une combinaison d'acide chromique et de l'une

des bases indiquées, la méthode la plus convenable est de faire bouillir, avec une dissolution de carbonate de potasse ou de soude, la combinaison préalablement réduite en poudre fine. Une seule ébullition suffit pour effectuer la décomposition complète de ces chromates. Il se forme du carbonate de chaux ou de strontiane insoluble, et la liqueur filtrée contient l'acide chromique à l'état de chromate alcalin ; on sursature cette dissolution par l'acide nitrique, et on y précipite ensuite l'acide chromique à l'état de chromate de protoxyde de mercure.

Si le chromate de baryte est celui qu'on doit décomposer, il faut, après l'avoir fait bouillir avec une dissolution de carbonate de potasse, séparer la liqueur du résidu insoluble et faire bouillir ce résidu avec une nouvelle quantité de carbonate.

L'analyse des combinaisons de l'acide chromique avec les oxydes alcalino-terreux, et notamment avec la baryte, s'effectue sans difficulté en mélangeant avec environ cinq fois son poids de chlorure d'ammonium la combinaison préalablement réduite en poudre fine, et en calcinant le mélange dans un creuset de porcelaine jusqu'à volatilisation du chlorure d'ammonium. L'acide chromique est ainsi transformé en sesquioxyde de chrome, tandis que l'oxyde alcalino-terreux passe à l'état de chlorure. Une seule calcination suffit alors pour opérer la décomposition complète du chromate alcalin. — Les résultats que l'on obtient par cette méthode sont très-exacts.

On peut aussi décomposer le chromate de baryte en le traitant par l'acide chlorhydrique et l'alcool, après l'avoir réduit en poudre fine. L'acide chromique se transforme ainsi en sesquioxyde de chrome, qui reste, avec la baryte, dissous dans l'acide chlorhydrique. Dans cette dissolution, on précipite la baryte par l'acide sulfurique, et on sépare ensuite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque. Cette méthode s'emploie pour l'analyse des chromates de chaux et de strontiane, pourvu que l'on ait soin, surtout pour les premiers, d'augmenter la quantité d'alcool suffisamment pour que, après l'addition de l'acide sulfurique, les sulfates alcalino-terreux restent insolubles.

Cette méthode doit surtout être préférée lorsque l'acide chromique et les oxydes alcalino-terreux se trouvent en même temps dans une dissolution acide.

Si les chromates alcalino-terreux existent dans une substance à l'état de mélange ou de combinaison avec des sulfates alcalino-terreux, et si on traite la combinaison par l'acide chlorhydrique et l'alcool, les sulfates alcalino-terreux restent insolubles dans la liqueur alcoolique.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE CHROME ET DE L'ACIDE CHROMIQUE DES OXYDES ALCALINS.

On sépare l'oxyde de chrome des oxydes alcalins, de la même manière que l'oxyde de fer, au moyen de l'ammoniaque. — La meilleure manière

## SÉPARATION DE L'OXYDE DE CHROME ET DE L'ACIDE CHROMIQUE 481

d'analyser avec les combinaisons de l'acide chromique les oxydes alcalins est de traiter leur dissolution aqueuse concentrée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, et d'y transformer ainsi l'acide chromique en oxyde de chrome. On chasse l'alcool par évaporation, et on précipite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque. Dans la liqueur filtrée, on détermine ensuite les oxydes alcalins à l'état de chlorures.

Toutes les fois qu'on a de l'oxyde de chrome en dissolution dans la potasse, ou tout simplement mélangé avec cet alcali, il suffit d'ajouter de l'oxyde rouge de plomb à la solution ou au mélange, et de chauffer doucement pour dissoudre la totalité du chrome à l'état de chromate de plomb. On obtient ainsi une liqueur jaune, qui, débarrassée de l'excès de bioxyde de plomb par la filtration, précipite le chromate de plomb quand on la sursature avec l'acide acétique. (M. CHANCEL.)

Les combinaisons solides de l'acide chromique avec les oxydes alcalins peuvent être décomposées, au moyen du chlorure d'ammonium, d'une manière analogue à celle qui a été indiquée pour le chromate de baryte. (M. H. ROSE.)

La solution chlorhydrique d'un équivalent de chromate alcalin mêlée avec celle de trois équivalents de sulfate de soude produit la réduction complète et instantanée de l'acide chromique : une magnifique couleur verte se développe; elle est due à la formation du sesquichlorure de chrome. Pour précipiter le sesquioxyde de chrome, il ne reste plus qu'à verser, comme à l'ordinaire, un léger excès d'ammoniaque.

(M. SALTER.)

## DÉTERMINATION DES QUANTITÉS RESPECTIVES D'OXYDE DE CHROME ET D'ACIDE CHROMIQUE LORSQU'ILS SE TROUVENT MÉLANGÉS ENSEMBLE.

Lorsque l'acide chromique et l'oxyde de chrome se trouvent ensemble dans une même dissolution, on les sépare en traitant la liqueur par l'acétate de plomb : l'acide chromique se précipite ainsi à l'état de chromate de plomb, tandis que l'oxyde de chrome et l'excès d'acétate de plomb restent dissous. Il faut cependant avoir soin que la liqueur ne contienne pas assez d'acide libre pour qu'une petite quantité de chromate de plomb reste dans la liqueur. (M. MAUS.)

Dans une dissolution brune qui contient de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, on peut précipiter l'acide chromique à l'état de chromate de protoxyde de mercure au moyen d'une dissolution de nitrate de mercure. Dans la liqueur filtrée, on sépare d'abord le protoxyde de mercure par l'hydrogène sulfuré ou l'acide chlorhydrique; on précipite ensuite l'oxyde de chrome au moyen de l'ammoniaque.

Cependant cette méthode donne quelquefois des résultats inexacts, parce que le nitrate de mercure peut précipiter, en même temps que l'acide chromique, de petites quantités de sesquioxyde de chrome.

Si la combinaison à analyser est solide, mais n'a pas été calcinée, on la fait digérer avec de l'acétate de plomb, auquel on a ajouté une petite quantité d'acide acétique libre. L'oxyde de chrome reste dissous, tandis que le chromate de plomb est insoluble. Dans la dissolution de l'oxyde de chrome, on sépare l'excès d'oxyde de plomb par l'hydrogène sulfuré, et on précipite ensuite l'oxyde de chrome.

On peut obtenir les quantités respectives d'oxyde de chrome et d'acide chromique, lorsqu'ils se trouvent ensemble, de la manière suivante : On détermine d'abord la quantité d'acide carbonique que le sel donne lorsqu'on le décompose, au moyen d'un oxalate, par la méthode indiquée précédemment, et on en déduit la quantité d'acide chromique. On traite ensuite la dissolution comme s'il s'agissait d'un sel de sesquioxyde de chrome; on en précipite la totalité du chrome à l'état de sesquioxyde au moyen de l'ammoniaque, et on retranche de la quantité totale de cet oxyde, la portion correspondante à l'acide chromique, que l'on a déduite de la quantité d'acide carbonique produit. (M. VOHL.)

PROTOCHLORURE DE CHROME. CrCl.

Cr. ....	328,50	.....	42,56
Cl. ....	443,20	.....	57,44
	<u>771,70</u>		<u>100,00</u>

Ce chlorure signalé d'abord par M. Moberg et ensuite étudié par M. Péligot, on l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène pur et parfaitement sec sur le sesquichlorure de chrome chauffé au rouge.

Le protochlorure de chrome maintenu au rouge vif dans un courant d'hydrogène est en partie ramené à l'état métallique; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient du chrome réduit sous la forme de pellicules brillantes. (BERZELIUS.)

Un courant de chlore sec passant à travers un mélange incandescent de charbon et de sesquioxyde de chrome, produit, outre le sesquichlorure de chrome volatil qui se dépose en paillettes rouges, un protochlorure de chrome non volatil qui reste mêlé avec le charbon et le sesquioxyde de chrome, d'où l'on peut le retirer.

Le protochlorure de chrome est blanc; il est moins volatil que le sesquichlorure; il se dissout dans l'eau sans laisser de résidu, quand il est pur. Sa dissolution est bleue; elle absorbe l'oxygène beaucoup plus rapidement que les protochlorures de fer et d'étain, et le protochlorure qu'elle contient se change en un oxychlorure  $\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O}$  qu'on peut considérer comme du sesquichlorure de chrome dans lequel 1 équivalent de chlore est remplacé par 1 équivalent d'oxygène. (M. PÉLIGOT.)

La potasse donne avec la dissolution de protochlorure de chrome un précipité de deutoxyde de chrome en dégageant de l'hydrogène. Le cyanure de potassium y produit un précipité blanc de protocyanure de chrome insoluble dans un excès de réactif.

L'acétate de soude forme dans la dissolution du protochlorure de chrome un précipité rouge cristallin d'acétate de protoxyde de chrome qui a pour formule :  $\text{CrO}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3, \text{HO}$ . Ce sel est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. A l'état humide, il s'oxyde à l'air et s'enflamme. Il peut être recueilli sur un filtre dans une atmosphère privée d'air, lavé à l'eau tiède et desséché dans le vide.

Si l'on dissout le protochlorure de chrome dans une dissolution de sel ammoniac exempté d'air, et qu'on traite par l'ammoniaque, la liqueur devient rouge en s'oxydant aux dépens de l'air, sans qu'il se forme de précipité.

Le succinate de soude donne avec le protochlorure de chrome un précipité rouge-écarlate qui devient blenâtre par la dessiccation et présente la composition suivante :  $\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^3, \text{CrO}, \text{HO}$ .

Le benzoate de potasse forme aussi un précipité rouge de benzoate de protoxyde de chrome  $\text{C}^{14}\text{H}^5\text{O}^3, \text{CrO}$ .

Le protochlorure de chrome présente, comme les sels de fer au minimum, la propriété d'absorber le bioxyde d'azote.

Le monosulfure de potassium fournit avec la dissolution de protochlorure de chrome un précipité noir contenant du soufre insoluble dans un excès de sulfure.

Le cyanoferrure de potassium précipite en jaune-verdâtre la dissolution de protochlorure de chrome.

Cette dissolution est assurément l'un des corps réductifs les plus puissants qu'on connaisse et donne avec le chromate neutre de potasse, un précipité brun formé probablement de deutoxyde de chrome; employé en excès, le précipité disparaît, et la liqueur, devenue verte, n'offre plus que les caractères des sels de sesquioxyde de chrome.

En mettant du protochlorure de chrome en contact avec une dissolution de sulfate de potasse saturée à froid, et en ajoutant à ce mélange une quantité d'alcool suffisante pour y faire naître un léger précipité, on obtient, au bout de quelques semaines, des prismes rhomboïdaux de couleur bleue. La dissolution doit être placée dans un flacon à l'émeri entièrement rempli et bien fermé, afin d'éviter l'accès de l'air. Le sel qui s'est déposé est isomorphe avec le sulfate double de protoxyde de fer et de potasse; sa composition est représentée par la formule :



La dissolution de ce sel est bleue, elle verdit rapidement par le contact de l'air.

SESQUICHLORURE DE CHROME.  $\text{Cr}^3\text{Cl}^3$ .

Cr <sup>3</sup> .....	657,00	33,07
Cl <sup>3</sup> .....	1329,60	66,93
	1986,60	100,00

A l'état anhydre, ce chlorure est d'une belle couleur fleur de pêcher :

il cristallise en larges lames, qui ont une certaine transparence et sont douces au toucher comme le talc. Par la calcination à l'air, il donne du sesquioxyde de chrome d'un vert extrêmement beau. Quand on le chauffe dans du gaz sulfhydrique, il se change en persulfure de chrome cristallin d'un noir brillant.

Le sesquichlorure de chrome anhydre est presque insoluble dans l'eau froide, et ne se dissout qu'avec une extrême lenteur dans l'eau bouillante; mais lorsqu'on le met en contact avec la plus faible quantité de protochlorure de chrome, le mélange s'échauffe et le sesquichlorure se dissout rapidement dans l'eau. Il suffit de  $\frac{1}{10000}$  de protochlorure pour produire ce singulier phénomène. (M. PÉLIGOT.)

Plusieurs corps, et principalement le chlorure d'étain, peuvent agir comme le protochlorure de chrome et déterminer la dissolution du sesquichlorure dans l'eau, mais avec plus de lenteur. (PELOUZE.)

La dissolution ainsi préparée est verte, et ne diffère en rien de celle qu'on obtient en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le sesquioxyde de chrome hydraté.

Le chlorure de chrome ne se combine pas directement avec les chlorures alcalins; mais ces deux chlorures, réagissant l'un sur l'autre, se combinent et produisent des chlorures doubles nouveaux.

C'est ainsi que lorsqu'on fait passer du chlore sur un mélange de chromate de potasse et de charbon on donne naissance à un fort beau chlorure double de chrome et de potassium.

Ce sel est d'une belle couleur rose, très-soluble dans l'eau et même déliquescent. L'eau, qui le dissout d'abord, le décompose ensuite en chlorure de chrome et en chlorure de potassium. Cette action de l'eau démontre qu'il est impossible de produire le sel double par voie humide.

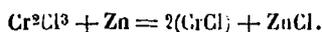
(FRÉMY.)

#### ACTION DU ZINC ET DE L'ÉTAIN SUR LES DISSOLUTIONS DE SESQUICHLORURE DE CHROME.

Une dissolution verte de sesquichlorure de chrome mise en contact avec des grenailles de zinc dans une fiole bouchée devient vert-bleuâtre, et finit au bout de quelques jours par devenir limpide et par prendre une très-belle couleur bleue pure, tandis qu'il s'en sépare des flocons gélatineux verts qui se tassent peu à peu.

Le sesquichlorure a été transformé en protochlorure, dont la dissolution, d'une belle couleur bleue, contient, en outre, du chlorure de zinc.

Le zinc enlève au sesquichlorure de chrome 1 équivalent de chlore.



Lorsque la liqueur a pris une belle couleur bleue pure, si on la laisse en contact avec le zinc dans l'appareil tel qu'il a été monté, on voit au bout de quelque temps, lorsque le précipité vert floconneux s'est bien

tassé, que la dissolution commence à déposer une poudre d'une couleur gris clair. Ce dépôt pulvérulent augmente lentement de volume, à mesure que le léger dégagement d'hydrogène continue. La liqueur bleue, tout en conservant sa belle nuance azurée, s'éclaircit peu à peu, et au bout de quatre à six mois, et quelquefois plus, elle est tout à fait décolorée. En débouchant alors la fiole, on trouve que cette liqueur incolore ne contient plus de chrome, mais uniquement du chlorure de zinc. La poudre légère que la dissolution a déposée, étant bien lavée et séchée, a une couleur gris clair. Cette substance paraît être un oxychlorure de chrome hydraté.

Des grenailles de zinc mises avec une dissolution de sesquichlorure de chrome dans des vases non bouchés produisent un dégagement d'hydrogène, mais au bout de quelque temps la dissolution se prend en masse gélatineuse verte d'oxychlorure de chrome. Cela s'explique facilement par la grande affinité qu'ont les sels bleus pour l'oxygène.

Une solution bleue de protochlorure de chrome versée dans une solution de protochlorure d'étain, y produit immédiatement un précipité d'étain métallique pulvérulent, en s'emparant de son chlore pour passer à l'état de sesquichlorure de chrome. D'après cela il était à supposer que l'étain serait sans action sur les solutions de sesquichlorure de chrome. Il n'en est cependant pas tout à fait ainsi.

L'étain en grenailles a été mis dans une fiole avec une dissolution de sesquichlorure de chrome vert cristallisé, ne contenant pas d'excès d'acide. Après avoir bouché la fiole avec un bouchon muni d'un tube de verre recourbé pour recueillir les gaz, on a fait bouillir pendant dix à douze minutes. Il ne s'est pas dégagé d'hydrogène, et la dissolution est restée verte, mais après refroidissement elle est devenue miroitante par l'effet d'une foule de petites paillettes métalliques d'étain en poudre.

Les expériences ont fait voir qu'à mesure que la température augmente, et surtout lorsqu'elle s'élève à 100°, l'étain enlève du chlore au sesquichlorure de chrome; mais il paraît que, dès qu'il s'est formé une certaine quantité de protochlorure de chrome et de protochlorure d'étain, dans la solution, la réaction s'arrête, quoique l'étain soit encore en présence d'une grande quantité de sesquichlorure de chrome non décomposé. Lorsqu'ensuite la température vient à baisser, les affinités changent; le protochlorure de chrome formé reprend au protochlorure d'étain son chlore, pour repasser à l'état de sesquichlorure de chrome, et l'étain métallique se précipite à l'état pulvérulent. (M. LÖEWEL.)

PREPARATION. — On prépare le sesquichlorure de chrome anhydre en chauffant au rouge, dans un courant de chlore, un mélange d'oxyde de chrome et de charbon. On forme avec ce mélange et une petite quantité d'eau, des boulettes que l'on calcine dans un creuset de terre, et qu'on introduit ensuite dans un tube de porcelaine, à travers lequel on fait passer un courant de chlore sec; il se sublime de belles lames, de couleur

fleur de pêcher, qui viennent se déposer pour la plus grande partie au-dessus du mélange, ou qui se condensent dans une allonge adaptée au tube de porcelaine.

Lorsque le chlore n'a pas été employé en grand excès, on trouve dans le mélange de charbon et de sesquioxyde non décomposé des aiguilles blanches de protochlorure de chrome. (M. PÉLIGOT.)

Le sesquisulfure de chrome est attaqué par le chlore à une température peu élevée et transformé en sesquichlorure.

On peut aussi obtenir du sesquichloruré de chrome anhydre en chauffant du chlorhydrate de chrome à 250° dans un courant de chlore ou d'acide chlorhydrique.

La liqueur verte qui résulte du contact du sesquichlorure de chrome violet avec une dissolution très-étendue de chlorure blanc fournit, par une lente évaporation dans le vide sec, des cristaux grenus qui, malgré leur grande solubilité, peuvent être facilement dépouillés de leur eau mère. Leur composition est représentée par la formule :  $\text{Cr}^2\text{Cl}^3, 12\text{HO}$ .

Le même sesquichlorure hydraté, combiné avec une quantité d'eau moitié moindre, est obtenu en évaporant dans le vide la liqueur verte qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique et de l'alcool sur le chromate de plomb.

Après une dessiccation prolongée, il reste une masse amorphe très-déliquescente et qui s'échauffe quand on la met en contact avec l'eau. Ce nouveau chlorure est représenté par la formule :  $\text{Cr}^2\text{Cl}^3, 6\text{HO}$ .

La différence qui existe dans les quantités d'eau de ces deux chlorures peut tenir à ce que le deuxième a été desséché dans le vide pendant un temps beaucoup plus long que le premier. (M. PÉLIGOT.)

#### CHLORHYDRATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME. $\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{HCl}, 6\text{HO}$ .

Ce corps fut considéré pour la première fois par M. Chevreul comme un chlorhydrate d'oxyde de chrome; cette opinion a été confirmée par les expériences de M. Lœwel.

On obtient le chlorhydrate de sesquioxyde de chrome : 1° en dissolvant dans l'eau le sesquichlorure de chrome anhydre au moyen d'une petite quantité de protochlorure; 2° en traitant l'hydrate de sesquioxyde de chrome par l'acide chlorhydrique; 3° en faisant chauffer du chromate de potasse avec un excès d'acide chlorhydrique.

La transformation du chromate de potasse en chlorhydrate de chrome, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, est beaucoup plus rapide lorsqu'on ajoute dans la liqueur une petite quantité d'alcool qui réduit l'acide chromique.

Le chlorhydrate de chrome se présente sous la forme d'une masse verte, déliquescente, dont la composition correspond à la formule :  $\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{HCl}, 6\text{HO}$ , quand on l'a desséchée à 100°. Une température qui dépasse 100° le décompose et produit des oxychlorures de chrome qui sont représentés par les formules suivantes :



Ces oxychlorures contiennent en outre de l'eau d'hydratation en proportion variable avec la température. Les trois premiers sont solubles dans l'eau et donnent des dissolutions vertes; le dernier est rouge et insoluble dans l'eau. (M. MÖBERG.)

Une solution étendue de sesquichlorure de chrome dissout lentement l'hydrate de sesquioxyde de chrome. Au bout de quatre mois, M. Béchamp y a trouvé un composé qu'on peut dessécher en une masse gommeuse, et qui est plus soluble que les combinaisons précédentes. C'est un oxychlorure représenté par  $3\text{Cr}^2\text{O}^3, \text{Cr}^2\text{Cl}^3$ .

Lorsqu'on chauffe le chlorhydrate de chrome à  $250^\circ$  dans un courant d'acide chlorhydrique ou de chlore, il perd à l'état d'eau tout l'hydrogène qu'il contient et se change en sesquichlorure anhydre violet  $\text{Cr}^2\text{Cl}^3$ .

La dissolution de chlorhydrate de sesquioxyde de chrome récemment préparée ne laisse précipiter à froid par un sel d'argent que les deux tiers du chlore qu'elle contient. La liqueur séparée du chlorure d'argent se trouble au bout d'un certain temps sous l'influence d'un excès de sel d'argent, et fournit par une évaporation spontanée des cristaux verts, dont la composition est représentée par la formule :  $\text{Cr}^2\text{O}^2\text{Cl}, (\text{HCl})^2, 10\text{HO}$ . On obtient le même composé cristallisé en évaporant dans un air sec le liquide formé par l'action d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool sur le chromate de plomb, qu bien de l'acide chlorhydrique sur le sesquioxyde de chrome hydraté. Ces cristaux, chauffés dans une étuve, laissent d'abord dégager de l'eau et de l'acide chlorhydrique, puis se transforment en une masse d'une couleur gris lilas, spongieuse, très-avide d'humidité. Cette masse, entièrement soluble dans l'eau qu'elle colore en vert, n'abandonne qu'une partie du chlore qu'elle contient, quand on la met en contact avec un sel d'argent; elle a pour formule :  $\text{Cr}^2\text{O}^2\text{Cl}, \text{HCl}, \text{HO}$ .

On obtient le composé  $\text{Cr}^2\text{O}^2\text{Cl}$  en ajoutant 2 équivalents de baryte à la dissolution de  $\text{Cr}^2\text{O}^2\text{Cl}, (\text{HCl})^2$ ; on traite la liqueur par l'alcool qui précipite le chlorure de baryum, et on l'évapore dans le vide; il reste une substance d'apparence résineuse, dont la composition est représentée par la formule :  $\text{Cr}^2\text{O}^2\text{Cl}, 3\text{HO} = \text{Cr}^2\text{O}^3, \text{HCl}, 2\text{HO}$ , quand on l'a desséchée à  $120^\circ$ . Ce même composé se forme quand on fait bouillir pendant longtemps une dissolution de chlorhydrate de chrome avec un excès d'oxyde de chrome hydraté; en évaporant la liqueur dans le vide on obtient une masse verte qui renferme 2 équivalents d'eau de plus que le composé précédent. (M. PÉLAGOT.)

Le chlorhydrate de sesquioxyde de chrome peut exister dans un état isomérique particulier; il possède alors une couleur bleu-violet, et sous cette nouvelle modification, le chlore qu'il contient est entièrement précipité à froid par les sels d'argent. (M. H. LÖEWEL.)

La dissolution bleue de chlorhydrate de chrome passe rapidement à la

modification verte par l'ébullition, et lorsqu'elle est froide, elle cesse d'être entièrement précipitée par l'azotate d'argent.

Le chlorhydrate de chrome d'un bleu violet est préparé en traitant par le chlorure de baryum la dissolution violette de sulfate neutre de chrome  $\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$ , ou en décomposant l'un des sels violets de sesquioxyde de chrome par la potasse, lavant le précipité d'hydrate d'un gris bleu qui se forme, et le dissolvant à froid dans de l'acide chlorhydrique.

On obtient aussi un chlorhydrate de chrome bleu en traitant le carbonate de plomb par un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool que l'on maintient dans un mélange réfrigérant. (M. BERLIN.)

Le chlorhydrate de chrome forme avec les chlorures alcalins des composés qu'on obtient en traitant les bichromates alcalins par un grand excès d'acide chlorhydrique auquel on ajoute une petite quantité d'alcool. La liqueur, soumise à l'évaporation, abandonne une masse violette, incristallisable, représentée par la formule  $\text{MCl}, \text{Cr}^2\text{Cl}^3$ ; ce chlorure double se dissout dans l'eau qu'il colore en rouge foncé; mais cette dissolution verdit très-rapidement et dépose par l'évaporation spontanée des cristaux d'un chlorure alcalin, tandis que le chlorhydrate de chrome reste sous la forme d'une masse sirupeuse verte. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique au mélange et qu'on l'évapore à sec, le premier sel double se reproduit.

On obtient d'autres combinaisons  $(\text{MCl})^3, \text{Cr}^2\text{Cl}^3$  en traitant les composés précédents par l'alcool anhydre; elles se précipitent sous la forme de poudres cristallines d'un beau rouge rose.

#### BICHLORURE DE CHROME.

On a signalé l'existence d'un bichlorure de chrome qui se forme quand on dissout le bioxyde de chrome dans l'acide chlorhydrique; on obtient ainsi une dissolution rouge qui se conserve sans altération, mais qui se transforme en chlorhydrate de chrome par l'action de la chaleur ou par l'évaporation.

Plusieurs chimistes, entre autres Berzelius, ont admis l'existence d'un perchlorure de chrome  $\text{CrCl}^3$ , correspondant à l'acide chromique, qui se formerait quand on mélange de l'acide chlorhydrique et de l'acide chromique ou quand on décompose le chromate d'argent par l'acide chlorhydrique.

#### BICHRIMATE DE PERCHLORURE DE CHROME, OU ACIDE CHLOROCHROMIQUE. $(\text{CrO}^3)^2, \text{CrCl}^3$ , ou $\text{CrO}^2\text{Cl}$ .

Ce corps a été considéré pendant longtemps comme un perchlorure de chrome correspondant à l'acide chromique; on le représentait par la formule  $\text{CrCl}^3$ . Sa véritable composition fut établie par M. H. Rose.

L'acide chlorochromique est liquide, d'un rouge foncé; sa vapeur est d'un jaune rouge; sa densité est 1,71. Il entre en ébullition à 121°; sa densité de vapeur est 5,548. Versé dans l'eau, il tombe au fond de ce

liquide et se décompose bientôt en acide chlorhydrique et en acide chromique :  $(\text{CrO}^3)^2, \text{CrCl}^3 + 3\text{HO} = 3\text{CrO}^3 + 3\text{HCl}$ .

L'acide chlorochromique exposé à l'air répand des fumées abondantes ; il est très-volatil.

Ce corps agit comme un oxydant et un chlorurant énergique ; il oxyde les éléments de l'acide sulfhydrique, des phosphures d'hydrogène, du gaz oléfiant, des huiles essentielles, etc. ; il enflamme l'alcool, attaque le phosphore, le soufre et le mercure : il éprouve à la longue une décomposition spontanée, même lorsqu'il est enfermé dans des tubes de verre scellés à la lampe.

Le chlorure de soufre le décompose avec effervescence en formant du chlorure de chrome anhydre de couleur rouge.

L'acide chlorochromique absorbe le chlore et forme ainsi une masse solide, brune, qui se décompose au contact de l'eau. (M. DUMAS.)

Il dissout aussi de l'iode.

Il absorbe  $\frac{1}{4}$  de son poids d'ammoniaque, et se transforme en une masse brune. (M. PERSOZ.)

Cette combinaison a lieu avec un vif dégagement de lumière lorsque le gaz se trouve en excès. (M. THOMSON.)

Si l'on fait passer de l'acide chlorochromique en vapeurs dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, on le décompose, et les parois intérieures du tube se tapissent de beaux cristaux octaédriques de sesquioxyde de chrome. (M. WÆHLER.)

Le bichromate de perchlore de chrome peut être considéré comme de l'acide chromique dans lequel 1 équivalent d'oxygène serait remplacé par 1 équivalent de chlore :  $(\text{CrO}^3)^2, \text{CrCl}^3 = 3(\text{CrO}^2\text{Cl})$ .

D'après cette hypothèse, on donne à ce corps le nom d'*acide chlorochromique*.

**PRÉPARATION.** — On fait fondre d'abord dans un creuset de Hesse un mélange de 10 parties de sel marin et de 17 parties de bichromate de potasse. On coule la masse dans un têt, et on la divise en petits morceaux qu'on introduit dans une cornue de verre avec 30 parties d'acide sulfurique concentré. L'action de cet acide sur le mélange est très-vive, et se continue d'elle-même pendant quelque temps, sans qu'il soit nécessaire de chauffer la cornue ; on voit bientôt distiller un liquide rouge de sang qui se condense dans le récipient qu'on a eu soin d'entourer de glace.

#### BROMURE DE CHROME. $\text{Cr}^2\text{Br}^3$ .

Le bromure de chrome se présente en écailles noires, hexagonales, à l'aspect métallique, paraissant vertes par transparence et rouges sous une certaine inclinaison. La poudre est d'un jaune verdâtre. Il s'oxyde quand on le chauffe au contact de l'air.

L'eau est sans action sur lui, mais les alcalis le décomposent plus facilement que le chlorure. Il est réduit par l'hydrogène pour peu qu'on

fasse intervenir la chaleur ; on obtient alors un bromure blanc qui tombe rapidement en déliquescence à l'air et se transforme en bromure de couleur verte.

(M. BAUCK.)

On prépare le sesquibromure de chrome comme le chlorure correspondant ; ou, d'après Berzelius, en décomposant le chromate d'argent par l'acide bromhydrique additionné d'un peu d'alcool. Il forme alors des cristaux verts, qui, soumis à l'action de la chaleur, donnent des oxybromures.

D'après M. H. Rose, le brome ne donnerait pas de combinaison analogue à l'acide chlorochromique.

#### IODURE DE CHROME. $\text{Cr}^2\text{I}^3$ .

On obtient l'iodure de chrome de la même manière que le bromure. La solution est verte ; par l'évaporation, elle donne un résidu semblable à du verre vert, et qui, après refroidissement, peut être réduit en petits fragments solubles dans l'eau chaude, mais non dans l'eau froide.

(M. BERLIN.)

Quand on distille 33 parties et demie de bichromate de potasse et 163 parties et demie d'iodure de potassium avec 70 parties d'acide sulfurique fumant, on obtient un liquide oléagineux, rouge grenat, plus lourd que l'eau et bouillant à 150° ; ce composé paraît être de l'acide *iodochromique*  $(\text{CrO}^3)^2, \text{CrI}^3$ .

(M. GIRAUD.)

#### FLUORURES DE CHROME.

Le fluorure  $\text{Cr}^2\text{F}^3$  prend naissance quand on dissout l'hydrate de sesquioxyde de chrome dans l'acide fluorhydrique. Après l'évaporation, on obtient une masse verte, cristallisée, qui se dissout complètement dans l'eau.

On peut aussi l'obtenir en traitant par l'acide fluorique de l'oxyde de chrome précipité et sec. La matière desséchée est introduite dans un grand creuset de platine dont on chauffe seulement la partie inférieure à la chaleur blanche.

(M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.)

Ce composé forme avec les fluorures de potasse, de soude et d'ammoniaque des sels doubles verts, pulvérulents et peu solubles dans l'eau.

Lorsqu'on dissout l'hydrate brun de sesquioxyde de chrome dans l'acide fluorhydrique étendu, la liqueur devient rouge et se dessèche en un sel d'un rose pâle, soluble dans l'eau et dont l'ammoniaque précipite en brun la dissolution.

D'après M. Unverdorben, on obtiendrait un fluorure de chrome  $\text{CrFI}^3$ , ou perfluorure, en chauffant dans un vase de platine un mélange de spath fluor, d'un chromate anhydre et d'acide sulfurique concentré. Il se dégage un gaz rutilant qui attaque le verre et que le froid condense en un liquide rouge de sang, dont la composition n'est pas encore définitivement établie. Ce fluorure se décompose dans l'eau en acides chromique et fluorhydrique :  $\text{CrFI}^3 + 3\text{HO} = \text{CrO}^3 + 3\text{HFI}$ .

D'après M. H. Rose, ce gaz contiendrait pour 1 équivalent de chrome 5 équivalents de fluor.

On connaît un *silico-fluorure de chrome* soluble dans l'eau à laquelle il donne une couleur verte. La liqueur évaporée laisse une masse verte qui s'effleurit à l'air. (M. BERLIN.)

CYANURES DE CHROME.

Le *protocyanure de chrome* est un précipité blanc qu'on obtient en versant du cyanure de potassium dans une dissolution de protochlorure de chrome. Ce précipité est insoluble dans un excès de cyanure alcalin.

Le *sesquicyanure de chrome* est obtenu en versant une dissolution de sesquichlorure de chrome dans une dissolution de cyanure de potassium. Ce composé est blanc-grisâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et dans les dissolutions de chlorure de chrome ou d'alun de chrome; il devient d'un gris bleuâtre par la dessiccation. Il n'est pas décomposé quand on le chauffe au rouge à l'abri du contact de l'air.

Quand on fait digérer du sesquicyanure de chrome récemment précipité avec une dissolution concentrée de cyanure de potassium, il se dissout peu à peu en communiquant à la liqueur une teinte jaune due à la formation d'un cyanure double qu'on peut isoler au moyen de l'alcool qui le précipite de la dissolution.

On prépare le *cyanoferrure de chrome* sous la forme d'une masse gélatineuse d'un vert foncé en faisant bouillir un sel de chrome avec du cyanoferrure de potassium et du chlorhydrate d'ammoniaque. Il se dégage du cyanhydrate d'ammoniaque et il se forme un précipité de cyanoferrure de chrome. (BERZELIUS.)

PROTOSULFURE DE CHROME. CrS.

Ce composé est obtenu sous la forme d'un précipité noir quand on verse un sulfure soluble dans une dissolution de protochlorure de chrome. Il est insoluble dans les sulfures alcalins.

Le sulfate de chrome chauffé dans un courant d'hydrogène, au rouge sombre, dégage de l'eau, de l'acide sulfureux et du soufre, et laisse un résidu pyrophorique d'un sulfure de chrome brun noirâtre, qui paraît avoir pour formule CrS, et qui correspondrait ainsi au protochlorure de chrome CrCl. (M. KOPP.)

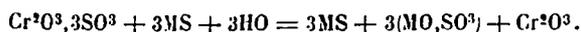
SESQUISULFURE DE CHROME. Cr<sup>2</sup>S<sup>3</sup>.

Cr <sup>2</sup> .....	657,00	52,26
S <sup>3</sup> .....	600,00	47,74
	1257,00	100,00

Le sesquisulfure de chrome est insoluble, insipide, amorphe, d'un gris terne, pouvant acquérir de l'éclat par le frottement, insoluble dans la

potasse et dans le sulfure de potassium, soluble dans l'acide azotique et surtout dans l'eau régale.

Lorsqu'on verse un sulfure soluble dans un sel de sesquioxyde de chrome, il se dégage de l'acide sulfhydrique, et il se dépose de l'hydrate de sesquioxyde de chrome, qui ne contient pas de sulfure de chrome :



Dans cette réaction, les sels de chrome se comportent donc comme les sels d'alumine.

PRÉPARATION. — On prépare ordinairement le sulfure de chrome en exposant le sesquioxyde de chrome, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, à l'action des vapeurs de sulfure de carbone, ou en fondant à une température très-élevée du sesquioxyde de chrome avec du persulfure de potassium ; il présente alors l'aspect du graphite et paraît cristallin.

On obtient du sulfure de chrome pur en décomposant au rouge le sesquichlorure de chrome par l'hydrogène sulfuré. Le sesquioxyde de chrome est également décomposé au rouge blanc par l'hydrogène sulfuré et donne du sulfure de chrome. (M. HARTEN.)

Le chrome forme, avec le soufre, des sulfures qui correspondent, par leur composition, à ses degrés supérieurs d'oxydation ; mais ils sont peu stables. Quand on fait passer pendant longtemps de l'hydrogène sulfuré à travers une dissolution de chromate de potasse, la liqueur se colore en brun foncé, et finit par devenir opaque. Elle renferme alors du sulfochromate de potasse. Les acides en précipitent du sulfure de chrome brun, qui se décompose très-rapidement dans la liqueur. Quand on étend celle-ci d'une grande quantité d'eau et qu'on la chauffe à vase ouvert, le potassium, le chrome et le soufre s'oxydent très-rapidement et la couleur brune de la liqueur repasse au jaune. Si la liqueur n'a pas été étendue, il se forme, pendant la digestion, un précipité vert.

Une dissolution d'acide chromique mêlée avec une dissolution très-étendue de sulfhydrate d'ammoniaque, produit simultanément une liqueur d'une couleur brune, due à la formation d'un sulfochromate ; et un précipité abondant gris-verdâtre, qui a l'aspect d'un mélange de soufre et d'hydrate de sesquioxyde de chrome, et qui, pendant qu'il est lavé et séché, se convertit effectivement en un pareil mélange. Mais immédiatement après sa formation, il ne paraît pas être composé de même, car il produit, avec la potasse caustique, une dissolution d'un brun vert-pré, tandis qu'il reste de l'hydrate de sesquioxyde de chrome, que l'alcali n'attaque pas. La liqueur alcaline verte mêlée avec un acide produit un dégagement d'hydrogène sulfuré, du soufre se précipite, et il reste dans la dissolution un sulfure vert insoluble dans l'ammoniaque caustique ainsi que dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Il est probable que, pendant sa formation, une partie du soufre du sulfhydrate s'oxyde aux dépens de l'acide chromique. (BERZELIUS.)

Le nitre oxyde le sulfate de sesquioxyde de chrome avec une extrême facilité. Ce sel, soumis à l'action de l'hydrogène sec, à une température voisine du rouge, éprouve une décomposition remarquable. L'oxygène disparaît, soit à l'état d'eau, soit à l'état de gaz sulfureux, et la réduction s'opère avec une si grande énergie qu'il se produit un phénomène d'ignition des plus intenses.

Une partie du soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux, une autre à l'état de soufre en vapeur. Il reste dans le tube un corps pulvérulent, brun-noirâtre, pyrophorique, s'enflammant au contact de l'air. Les produits de la combustion sont du gaz sulfureux et du sesquioxyde de chrome.

Ce composé a pour formule  $\text{Cr}^4\text{S}^3$ ; en contact avec de la vapeur d'eau, il la décompose à chaud avec dégagement d'hydrogène et d'acide sulfhydrique, en se transformant en oxyde de chrome : aussi faut-il avoir soin de dessécher très-exactement l'hydrogène pour éviter un mélange d'oxyde de chrome avec le composé sulfuré.

Si l'on met  $\text{Cr}^4\text{S}^3$  en contact avec le chlore sec, il brûle très-énergiquement et se transforme en  $\text{Cr}^2\text{Cl}^3$  d'une pureté parfaite et d'une belle couleur rose, avec production d'un chlorure de soufre.

#### PHOSPHURE DE CHROME. $\text{Cr}^2\text{Ph}$ .

On prépare le phosphure de chrome en unissant directement le chrome au phosphore, ou mieux en chauffant au feu de forge le phosphate de chrome dans un creuset brasqué.

On a aussi obtenu le phosphure de chrome, en exposant le sesquichlorure de chrome anhydre à l'action d'un courant d'hydrogène phosphoré, sous l'influence d'une température élevée; le phosphure ainsi produit a l'apparence d'une poudre noire; sa composition est représentée par la formule  $\text{Cr}^2\text{Ph}$ ; il est insoluble dans les acides, et inattaquable par les dissolutions alcalines. (M. H. ROSE.)

L'hydrate de potasse ne le décompose par la fusion qu'au rouge-cerise, avec dégagement d'un gaz qui brûle avec une flamme jaune, sans odeur de phosphore.

Le phosphure de chrome est conducteur de l'électricité, qui le réduit dans toute son épaisseur. Chauffé au chalumeau, il s'oxyde très-difficilement à la flamme extérieure.

#### AZOTURE DE CHROME. $\text{Cr}^2\text{Az}^3$ .

On obtient l'azoture de chrome en chauffant le sesquichlorure de chrome dans un courant de gaz ammoniac sec; ce corps a l'aspect d'une poudre brune, insoluble; il s'enflamme lorsqu'on le chauffe à l'air, et brûle avec un grand éclat en se changeant en sesquioxyde de chrome et en dégagant de l'azote. (M. SCHNÆPETER.)

Pour le préparer, il faut se servir du sesquichlorure de chrome sublimé

et anhydre. Le sesquichlorure de chrome préparé par la voie humide ne saurait perdre son eau sans se changer en même temps en oxychlorure de chrome, dont l'oxyde se mêle avec l'azoture de chrome et communique au produit un aspect variable suivant la quantité plus ou moins grande d'oxyde qui s'y trouve.

Ce corps a la propriété de ne pas perdre l'azote à la chaleur rouge, si l'on empêche en même temps la combustion du chrome en interceptant l'accès de l'air.

L'azoture de chrome peut encore prendre naissance dans d'autres réactions, par exemple lorsqu'on chauffe dans un courant d'hydrogène ou d'un autre gaz inerte du chlorure de chrome avec du sel ammoniac; mais la réaction ne s'achève pas facilement, et lorsque la température s'élève trop, il se produit une décomposition inverse qui transforme de nouveau l'acide chlorhydrique et l'azoture de chrome en ammoniacque et en chlorure de chrome.

L'azoture de chrome se présente alors sous forme d'une poudre noire tachant les doigts. Il jouit de la propriété remarquable de décomposer l'ammoniacque au rouge sombre en ses éléments. Chauffé au rouge à l'air, il se transforme avec incandescence en oxyde de chrome vert insoluble.

Il n'est pas attaqué par la potasse en fusion ni par les acides étendus. L'acide sulfurique le dissout lentement à froid. L'eau régale le dissout à l'ébullition, mais non sans difficulté.

Chauffé avec de l'oxyde de cuivre ou avec du minium, il brûle avec une lumière rouge et avec dégagement d'azote.

L'azotate et le chlorate de potasse décomposent l'azoture de chrome très-énergiquement.

L'acide fluorhydrique ne l'attaque pas. Ni l'eau ni l'hydrogène n'agissent sur lui au rouge.

Le chlore le transforme en chlorure de chrome avec dégagement d'azote, et l'acide chlorhydrique le convertit, au rouge, en chlorure de chrome violet et en chlorhydrate d'ammoniacque. (M. UFER.)

#### ALLIAGES DE CHROME.

On obtient un alliage de fer et de chrome soit en réduisant par le charbon le chromate de fer, soit en chauffant au feu de forge du fer et de l'oxyde de chrome pur.

Cet alliage cristallise quelquefois en longues aiguilles. Il ressemble à la fonte, et raye les corps les plus durs, même l'acier trempé. (FREMY.)

Des traces de chrome combinées aux métaux augmentent leur dureté.

M. Wœhler a obtenu récemment un alliage cristallisé de chrome et d'aluminium. On le prépare en mélangeant 1 partie de chlorure de potassium avec 2 de sesquichlorure de chrome : on prend 2 parties de ce mélange parfaitement desséché et on les chauffe avec 1 partie d'aluminium dans un creuset de Hesse. Après refroidissement de la masse fondue, on traite par l'eau et on obtient des aiguilles cristallisées de cou-

SULFATE DOUBLE DE PROTOXYDE DE CHROME ET DE POTASSE. 495

leur grise; elles contiennent de l'aluminium en excès que l'on enlève en les chauffant avec de la soude.

Les cristaux quadrangulaires qui restent en dernier lieu, ont la couleur de l'étain; ils sont très-brillants, et deviennent au contact de l'air d'un gris d'acier, mais sans s'oxyder. Traités à chaud par l'acide sulfurique concentré, ils s'oxydent et forment une masse verte, en dégageant de l'hydrogène, et du soufre est mis en liberté.

Cet alliage préparé comme on vient de l'indiquer renferme toujours une certaine quantité de fer et de silicium. L'analyse a donné pour sa composition les nombres suivants :

Chrome. ....	63
Aluminium. . . . .	28
Silicium . . . . .	5
Fer. ....	3
	99

Ce qui permet de lui assigner la formule  $AlCr$ .

AZOTATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME.  $Cr_2O_3, 3AzO^5$ .

Ce sel est préparé en dissolvant l'hydrate de sesquioxyde de chrome dans l'acide azotique. Il est vert, très-soluble dans l'eau, et facilement décomposable par la chaleur. Quand on fait bouillir sa dissolution, elle se change en azotate de chrome violet. Les alcalis en précipitent un sous-sel rouge-brun, qu'on peut aussi obtenir en décomposant l'azotate neutre par une chaleur ménagée.

BROMATE ET IODATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME.

En mélangeant les dissolutions de sulfate de sesquioxyde de chrome et de bromate de baryte, on obtient, par double décomposition, une liqueur verte qui donne du brome quand on l'évapore, et ne laisse que de l'acide chromiqué pour résidu final. (M. RAMMELSBERG.)

L'iodate de soude précipite de la dissolution du sesquichlorure de chrome, une poudre d'un bleu pâle, que M. Berlin regarde comme un iodate de sesquioxyde de chrome.

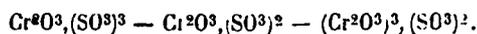
SULFATE DOUBLE DE PROTOXYDE DE CHROME ET DE POTASSE.



Le sulfate de protoxyde de chrome et de potasse prend naissance lorsqu'on met du protochlorure de chrome en contact avec une dissolution de sulfate neutre de potasse saturée à froid, en ajoutant à ce mélange une quantité d'alcool suffisante pour y faire naître un léger précipité; cette liqueur, abandonnée à elle-même dans un flacon bien bouché, fournit, au bout d'une ou deux semaines, des cristaux bleus, en prismes très-nets de forme rhomboïdale. La surface de ces cristaux verdit très-promptement quand on les expose au contact de l'air.

## SULFATES DE SESQUIOXYDE DE CHROME.

L'acide sulfurique forme avec le sesquioxyde de chrome plusieurs sels qui ont pour formules :

SULFATE NEUTRE DE SESQUIOXYDE DE CHROME.  $\text{Cr}^2\text{O}^3,(\text{SO}^3)^3$ .

Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	957,00		38,95
3SO <sup>3</sup> .....	1500,00		61,05
	2457,00		100,00

Ce sel se présente sous trois modifications isomériques. Il peut être violet, vert ou rouge; nous l'examinerons sous ces trois états.

1° *Sulfate neutre de couleur violette.* — Pour obtenir ce sel, on abandonne pendant quelques semaines, dans un vase mal fermé, un mélange de 8 parties d'hydrate de sesquioxyde de chrome desséché à 100°, et de 8 à 10 parties d'acide sulfurique concentré. La dissolution, d'abord verte, bleuit peu à peu et se change en une masse cristalline d'un bleu verdâtre, qu'on redissout dans l'eau. Cette liqueur, mêlée avec de l'alcool, laisse précipiter une poudre cristalline d'un bleu violet qu'on dissout une dernière fois dans de l'eau alcoolisée et qui laisse peu à peu déposer des octaédres réguliers, ayant pour formule :  $\text{Cr}^2\text{O}^3,(\text{SO}^3)^3,15\text{HO}$ .

(M. SCHRÖETTER.)

On peut aussi préparer le sulfate de chrome violet en ajoutant de l'acide sulfurique dans une dissolution alcoolique d'azotate de chrome violet.

(M. H. LÖWEL.)

2° *Sulfate neutre de couleur verte.* — On produit ce sel, soit en dissolvant le sesquioxyde de chrome, à l'aide d'une légère chaleur, dans l'acide sulfurique concentré, soit en faisant chauffer le sulfate violet.

Ce sel contient, comme le sulfate précédent, 15 équivalents d'eau de cristallisation, et en perd 10 équivalents à 100° en éprouvant d'abord la fusion aqueuse. Il se dissout dans l'alcool et communique à ce liquide une couleur bleue, tandis que la dissolution du sulfate violet est précipitée par l'alcool.

Le sulfate de chrome vert n'est pas complètement décomposé à froid par un sel de baryte en excès : la dissolution se trouble fortement par l'ébullition, et laisse précipiter une nouvelle quantité de sulfate de baryte. Le sulfate de la modification violette est au contraire entièrement décomposé par une dissolution froide d'un sel de baryte. (M. H. LÖWEL.) Nous avons déjà signalé une différence semblable entre le sesquichlorure de chrome vert et le sesquichlorure violet, relativement à leur action sur les sels d'argent.

3° *Sulfate neutre de couleur rouge.* — Ce sel se distingue des deux autres sulfates par son insolubilité dans l'eau.

On l'obtient en chauffant le sulfate bleu ou vert avec un excès d'acide

sulfurique jusqu'à 200° environ. Le mélange entre en fusion et produit une masse translucide d'un jaune clair, qui, après l'évaporation de l'acide, laisse pour résidu du sulfate de chrome neutre de couleur rouge. C'est un sel anhydre et insoluble dans les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique concentrés, et même dans l'eau régale. Par un contact prolongé avec l'eau, le sulfate de chrome insoluble passe à la modification soluble.

Le sulfate rouge en se refroidissant devient blanc ou d'un gris blanc avec une faible teinte rouge; chauffé au feu, il passe au gris vert.

Une chaleur intense le décompose en acide sulfureux et oxygène, et en acide chromique.

On prépare un sulfate insoluble de couleur violette, mais qui devient rose sous l'action de la chaleur, en projetant du bichromate de potasse pulvérisé dans de l'acide sulfurique concentré et presque bouillant. Il se produit une vive effervescence due au dégagement de l'oxygène, et le sel se précipite sur-le-champ; on le lave ensuite par décantation.

(M. Kopp.)

#### SULFATES BASIQUES DE SESQUIOXYDE DE CHROME.

Le sel basique  $\text{Cr}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^2$  est amorphe, de couleur verte; vu par transparence, il paraît d'un rouge rubis foncé. On le prépare en dissolvant le sesquioxyde de chrome encore humide, jusqu'à saturation complète, dans l'acide sulfurique légèrement étendu, et évaporant la dissolution.

La solution de ce sel, étendue d'eau et portée à l'ébullition, laisse déposer un second sulfate basique  $(\text{Cr}^2\text{O}^3)^3, (\text{SO}^3)^2$ . On l'obtient encore en précipitant le sel neutre d'une manière incomplète par la potasse ou la soude. Lavé et desséché, il présente l'aspect d'une poudre vert clair, très-hygroscopique, renfermant 14 équivalents d'eau à la température de 100°.

Ce sel est soluble dans les acides, mais sa solubilité diminue à mesure que la température s'élève. Lorsqu'on le fait digérer, ou qu'on le calcine avec les alcalis caustiques ou les carbonates alcalins, il se décompose en partie et avec lenteur.

#### ALUNS DE CHROME.

Le sesquioxyde de chrome forme, comme l'alumine, le sesquioxyde de fer et le sesquioxyde de manganèse, avec lesquels il est isomorphe, plusieurs séries de sulfates doubles, neutres ou basiques, dont le plus important correspond à l'alun ordinaire.

Le sulfate de sesquioxyde de chrome appartenant à la modification violette s'unit aux sulfates alcalins, et produit des aluns qui présentent les mêmes formes cristallines, et qui contiennent la même quantité d'eau que les sels correspondants à base d'alumine.

Les aluns de chrome appartenant à la modification verte sont au con-

traire incristallisables et présentent l'aspect d'une masse verte transparente.

Il existe aussi des aluns de chrome basiques qui correspondent par leur composition aux aluns basiques d'alumine et de sesquioxyde de fer.

Les aluns de chrome dont la composition a été déterminée sont les suivants :

ALUN DE CHROME A BASE DE POTASSE.  $(\text{KO}, \text{SO}_3), (\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SO}_3), 24\text{HO}$ .

KO.....	588,93	.....	9,43
Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	957,00	.....	15,32
4SO <sup>3</sup> .....	2000,00	.....	32,02
24HO.....	2700,00	.....	43,23
	<hr/>		<hr/>
	6245,93		100,00

Ce sel cristallise en beaux octaèdres réguliers, d'un rouge pourpre foncé, qui, vus par transmission, sont d'un rouge rubis. Il est insoluble dans l'alcool; sa dissolution aqueuse est d'un bleu violet sale; elle reproduit par l'évaporation spontanée le même alun de chrome; mais à une température de 70 à 80°, elle devient rapidement verte. Alors les deux sulfates qui constituaient l'alun se séparent, ou, ce qui est plus vraisemblable, l'alun change de nature et passe de la modification violette à la modification verte incristallisable. Cette dernière supposition se trouve confirmée par l'expérience suivante. Si l'on traite la masse verte par l'alcool, ce liquide ne dissout qu'une quantité très-faible de sulfate de chrome vert, tandis que, si ce dernier sel s'était produit lorsque l'alun a été chauffé à 80°, il se serait entièrement dissous dans l'alcool.

L'acide azotique possède la propriété de ramener à la modification violette l'alun de chrome vert. (M. H. LÖEWEL.)

Quand on verse goutte à goutte une dissolution d'alun de chrome dans un excès d'ammoniaque caustique, une partie du sesquioxyde de chrome se précipite à l'état d'hydrate d'un vert grisâtre, tandis que l'autre partie reste en dissolution et colore la liqueur en rouge. Le précipité produit par l'ammoniaque diffère de l'oxyde de chrome vert ordinaire en ce qu'il donne une dissolution violette lorsqu'on le dissout dans l'acide sulfurique. La liqueur ne devient verte qu'à une température voisine de son point d'ébullition.

Si l'on décompose l'alun de chrome par une quantité d'ammoniaque caustique insuffisante pour déterminer la dissolution du précipité, l'hydrate qui se dépose présente une couleur violette tirant sur le gris. Ce précipité, lavé et mis en contact avec un excès d'ammoniaque pendant plusieurs jours, devient d'un violet pur, et forme ensuite avec l'acide sulfurique une dissolution d'un rouge de vin. Ce sulfate, chauffé à 100°, bleuit, mais ne devient pas vert, même après un temps assez long. L'ammoniaque y produit un précipité violet; la dissolution retient du sesquioxyde de chrome et reste rouge. Le carbonate de soude ne trouble ce sulfate rouge qu'au bout de quelque temps, et y forme un précipité violet.

Le phosphate de soude y produit un précipité violet qui devient vert par l'ébullition. (M. HERTWIG.)

Les sels de chrome violets, tels que le sulfate ou l'alun, se modifient sous l'influence d'une température peu élevée et se transforment en corps incristallisables présentant une belle coloration verte.

Les sels de chrome violets traités par un excès d'ammoniaque produisent des liqueurs colorées en rose violacé.

Si l'on introduit des baguettes de fer bien décapées dans de gros tubes en verre fermés à un bout et contenant des dissolutions d'alun de chrome, au bout de peu de temps il se forme de petites bulles de gaz hydrogène à la surface des baguettes de fer : les dissolutions restent vertes et ne déposent rien. Après une quinzaine de jours elles se prennent en masse gélatineuse verte.

Dans ces expériences, l'action du fer sur le sulfate de sesquioxyde de chrome contenu dans l'alun se borne à lui soustraire de l'acide, en s'oxydant aux dépens de l'eau dont l'hydrogène se dégage.

Ces masses gélatineuses vertes sont des sels basiques hydratés de sesquioxyde de chrome, que le fer a expulsés de la solution, en s'emparant d'une grande partie de leur acide pour former du sulfate de protoxyde de fer.

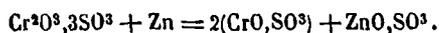
Le fer n'est pas assez électro-positif pour réduire ou ramener les sels de sesquioxyde de chrome à l'état de sels de protoxyde comme le fait le zinc.

La réaction est la même sur les dissolutions de sesquichlorure de chrome.

Une dissolution verte d'alun de chrome versée goutte à goutte dans une fiole remplie en grande partie de grosses grenailles de zinc et bouchée immédiatement avec un bouchon muni d'un petit tube de verre recourbé pour pouvoir recueillir le gaz sous une cloche, donne lieu, au bout de peu de temps, à un dégagement de bulles d'hydrogène se succédant rapidement. Ce dégagement se ralentit peu à peu. La dissolution, d'abord d'un vert foncé opaque, prend une nuance de plus en plus bleuâtre, et au bout de quatre à six jours, la liqueur devient transparente, d'un bleu magnifique, et il s'en sépare un précipité assez volumineux en flocons gélatineux verts, qui ne se tasse que peu à peu : le sulfate de sesquioxyde de chrome a été transformé en sulfate de protoxyde, qui donne à la liqueur sa belle couleur bleue.

Cette liqueur contient, en outre, du sulfate de zinc et le sulfate de potasse contenu dans l'alun de chrome. Il se dépose ordinairement des cristaux de sulfate double de zinc et de potasse sur les grenailles de zinc.

Ainsi le zinc a enlevé au sulfate de sesquioxyde de chrome contenu dans l'alun 1 équivalent d'oxygène et 1 équivalent d'acide :



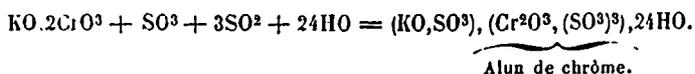
La liqueur bleue abandonnée à elle-même dans l'appareil se décolore

complètement au bout de dix-huit mois ou deux ans et laisse déposer sur le zinc une poudre gris-verdâtre qui est un sulfate basique de sesquioxyde de chrome.

(M. LÆWEL.)

PRÉPARATION. — L'alun de chrome pourrait être préparé en abandonnant à l'évaporation spontanée un mélange de sulfate de chrome violet et de sulfate de potasse; mais il est plus facile d'obtenir cet alun, en chauffant légèrement le bichromate de potasse avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide sulfureux, ou d'alcool. L'acide sulfureux ou l'alcool enlèvent à l'acide chromique la moitié de son oxygène, et le convertissent en oxyde de chrome qui s'unit ensuite à l'acide sulfurique et au sulfate de potasse. Voici les proportions qu'il est bon d'observer pour préparer l'alun de chrome par chacun de ces deux procédés :

1° On mêle 3 parties d'une dissolution saturée de bichromate de potasse avec 1 partie d'acide sulfurique concentré, et l'on fait passer dans la dissolution un courant d'acide sulfureux :



La liqueur laisse déposer au bout de quelques heures des cristaux octaédriques d'alun de chrome.

2° On dissout à une douce chaleur 150 grammes de bichromate de potasse dans un peu moins d'un litre d'eau, et 250 grammes d'acide sulfurique; on laisse refroidir; puis on ajoute peu à peu au mélange 60 grammes d'alcool, on laisse refroidir lentement, et au bout de vingt-quatre heures on trouve au fond du vase 140 à 160 grammes d'alun de chrome en cristaux octaédriques.

Cet alun est employé depuis plusieurs années en teinture.

ALUN DE CHROME A BASE DE SOUDE.  $(\text{NaO,SO}^3), (\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3), 24\text{HO}.$

Ce sel est violet et cristallise sous la forme d'une masse mamelonnée qui s'effleurit à l'air, perd à 100° 16 équivalents d'eau, et laisse un sel verdâtre.

ALUN DE CHROME A BASE D'AMMONIAQUE.  $(\text{AzH}^3, \text{HO,SO}^3), (\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3), 24\text{HO}.$

Le sel à modification violette cristallise en octaèdres tout à fait semblables à ceux de l'alun à base de potasse; son poids spécifique est égal à 1,738; il est bien moins soluble que les précédents, et cristallise avec plus de facilité. Une solution concentrée de sulfate de chrome violet, traitée par le sulfate d'ammoniaque; précipite le sel double sous forme d'une poudre bleu-violet. La solution aqueuse, au contraire, n'est pas précipitée par l'alcool. Le sel vert ne se produit dans la liqueur qu'après qu'elle a été chauffée au-dessus de 75°, et au bout de dix à douze jours. Les cristaux violets fondent à 100°, perdent 18 équivalents d'eau, et laissent un liquide siu peux vert clair qui se solidifie par le refroidis-

sement et contient 6 équivalents d'eau. A 200° le sel devient anhydre et prend une couleur verte.

(M. SCHRÖETTER.)

SULFITE DE SESQUIOXYDE DE CHROME.  $\text{Cr}^2\text{O}^3, (\text{SO}^2)^3$ .

L'acide sulfureux en dissolution aqueuse dissout facilement l'hydrate de sesquioxyde de chrome. La dissolution soumise à l'ébullition laisse dégager l'acide qui est en excès, et le sel se précipite sous la forme d'une poudre verte. Le sulfite de potasse précipite une solution de sesquichlorure de chrome.

(M. BERLIN.)

## HYPOSULFATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME.

L'hyposulfate de chrome est obtenu en dissolvant l'hydrate de chrome dans l'acide sulfurique. La liqueur donne, par l'évaporation, un résidu gommeux, vert.

Le *tellurate de chrome* a l'aspect d'un précipité floconneux, gris-vert par réflexion, rougeâtre par réfraction, et soluble dans un excès du sel de chrome; il ne devient stable qu'après la décomposition de celui-ci.

Le *tellurite de chrome* est un précipité vert-gris pâle et volumineux.

## PHOSPHATES DE SESQUIOXYDE DE CHROME.

Le phosphate de chrome  $\text{Cr}^2\text{O}^3, \text{PhO}^5$  est d'un vert émeraude, et se dissout facilement dans un excès d'acide. Par l'évaporation spontanée, le sursel se dessèche en une masse verte, informe, qui se redissout dans l'eau. La solution du sulfate de sesquioxyde de chrome violet, traitée par du phosphate de soude, donne un précipité bleu-grisâtre  $\text{Cr}^2\text{O}^3, (\text{PhO}^5)^3$ , qui se dissout en violet dans les acides.

(BERZELIUS.)

D'après M. Rammelsberg, lorsqu'on fait agir d'une manière incomplète du phosphate de soude sur une dissolution d'alun de chrome, on obtient un dépôt volumineux qui devient cristallin et prend une couleur violette foncée quand on le laisse en repos. Il a pour formule  $\text{Cr}^2\text{O}^3, \text{PhO}^5, 12\text{HO}$ .

En ajoutant une plus grande quantité de phosphate de soude à la liqueur, ou bien en la neutralisant avec de l'ammoniaque, il se forme un précipité qui ne renferme que 10 équivalents d'eau.

Lorsqu'on verse goutte à goutte une dissolution d'alun de chrome dans une solution de phosphate de soude, on obtient un dépôt vert floconneux représenté par  $\text{Cr}^2\text{O}^3, \text{PhO}^5, 6\text{HO}$ .

Si l'on fait réagir l'une sur l'autre les dissolutions d'alun de chrome et de phosphate de soude, à la température ordinaire, il se produit un précipité rouge sale; si la liqueur est bouillante, il est d'un vert clair. Desséché à 130°, ce sel a pour formule  $(\text{Cr}^2\text{O}^3)^2, (\text{PhO}^5)^3, 7\text{HO}$ .

(M. SCHWARZENBERG.)

On obtient un métaphosphate de chrome  $\text{Cr}^2\text{O}^3, (\text{PhO}^5)^3$  d'une belle

couleur verte, insoluble dans l'eau et dans les acides, en dissolvant l'hydrate d'oxyde de chrome dans l'acide phosphorique étendu et chauffant la liqueur jusqu'à 316°. (M. MADDRELL.)

#### PHOSPHITE DE SESQUIOXYDE DE CHROME.

On prépare le phosphite de chrome  $\text{Cr}^2\text{O}^3, (\text{PhO}^3)^3$ , en décomposant le sesquichlorure de chrome par le phosphite d'ammoniaque. Ce sel a l'aspect d'une poudre volumineuse verte, qui dégage de l'hydrogène phosphoré quand on la chauffe. (M. H. ROSE.)

L'arséniate de sesquioxyde de chrome est un précipité de couleur verte.

#### CARBONATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME.

Quand on verse un carbonate soluble dans un sel neutre de sesquioxyde de chrome, il se forme un précipité d'un gris verdâtre qui a pour composition :  $(\text{Cr}^2\text{O}^3)^4, \text{CO}^2, 3\text{HO}$ .

Ce sel basique se dissout à chaud dans un excès de carbonate alcalin.

D'après M. Wallace, le dépôt formé dans la dissolution du sesquichlorure de chrome par les carbonates alcalins aurait pour formule :  $\text{Cr}^2\text{O}^3, \text{CO}^2, 4\text{HO}$ , quand il a été desséché à 100°.

En précipitant à froid l'alun de chrome, M. Parkmann a obtenu un carbonate de chrome  $\text{Cr}^2\text{O}^3, 2\text{CO}^2$ . Lorsque le précipité se forme dans une liqueur bouillante, il a pour composition  $\text{Cr}^2\text{O}^3, \text{CO}^2$ .

Le carbonate neutre de sesquioxyde de chrome n'est pas connu.

On obtient un borate de sesquioxyde de chrome, en précipitant par le borax une dissolution d'oxyde de chrome. Ce sel est bleu et soluble dans un excès du réactif. (M. BERLIN.)

#### SULFOSELS DE CHROME.

##### SULFARSÉNIATE DE CHROME. $(\text{Cr}^2\text{S}^3)^2, (\text{AsS}^5)^3$ .

A l'état neutre et à l'état basique, ce sel est d'un jaune sale, et, après la dessiccation, d'un orange impur.

##### SULFARSÉNITE DE CHROME. $(\text{Cr}^2\text{S}^3)^2, (\text{AsS}^3)^3$ .

Le sulfarsénite de chrome se présente sous la forme d'un précipité d'un jaune grisâtre sale, qui, desséché, est d'un jaune tirant sur le vert. Il est fusible, et donne, en se fondant, du trisulfure d'arsenic. La masse fondue est d'un gris foncé, brillante, et produit une poudre d'un gris vert noirâtre. Chauffé à l'air, il s'enflamme et se transforme, par la combustion, en sesquioxyde de chrome, avec dégagement d'acides sulfureux et arsénieux.

##### SULFOCARBONATE DE CHROME. $\text{Cr}^2\text{S}^3, (\text{CS}^2)^3$ .

Le sulfocarbonate de chrome se présente sous la forme d'un précipité gris-verdâtre, qui ressemble tellement à l'hydrate de sesquioxyde

de chrome, qu'on ne saurait l'en distinguer au simple aspect. Soumis à la distillation, il donne du sulfure de carbone et laisse du sulfure de chrome brun, qui brûle avec vivacité, et se convertit en sesquioxyde de chrome quand on le calcine au contact de l'air.

---

COMPOSÉS AMIDO-CHROMIQUES.

Les deux états isomériques de l'oxyde de chrome ne se comportent pas de la même manière lorsqu'on les met en présence de l'ammoniaque. L'oxyde modifié par l'action de l'eau bouillante ne réagit pas sur l'ammoniaque, tandis que l'oxyde métachromique, dans son contact avec l'alcali volatil, change de couleur, prend une teinte violacée et donne naissance à un composé amidé qui paraît résulter de la combinaison d'équivalents égaux d'oxyde de chrome et d'ammoniaque; ce corps, soumis à l'action de la chaleur, dégage beaucoup d'ammoniaque, de l'eau, et laisse un résidu d'oxyde de chrome anhydre.

Les sels ammoniacaux n'exercent pas d'action sur l'oxyde métachromique; mais lorsqu'on soumet cette base à la double influence de l'ammoniaque et d'un sel ammoniacal, l'oxyde métachromique se dissout complètement et produit des composés qui sont remarquables par leur belle coloration d'un rose violacé. Les corps qui se forment dans cette circonstance peuvent être isolés en précipitant par l'alcool les liqueurs rosées, et en préservant les substances amido-métalliques de l'action décomposante de l'alcool par une dessiccation rapide faite dans le vide. Le corps qui a été produit par le chlorhydrate d'ammoniaque, considéré à l'état sec, est d'un beau violet; en se dissolvant dans l'eau, il donne au liquide une coloration rose violacé intense: les caractères chimiques des éléments qui le constituent se trouvent entièrement dissimulés; ainsi sa réaction est à peine alcaline, l'azotate d'argent ne forme pas de précipité dans sa dissolution, les réactifs ordinaires n'y décèlent pas la présence du chrome.

Mais lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, les éléments qui le constituent deviennent alors sensibles. Les corps qui entraînent dans la composition de cette substance singulière se séparent dans un rapport exprimé par la formule suivante :



Cette action décomposante de l'eau rappelle la transformation des amidés en sels ammoniacaux; c'est elle qui a fait donner le nom de corps *amido-métalliques* aux substances qui viennent d'être signalées.

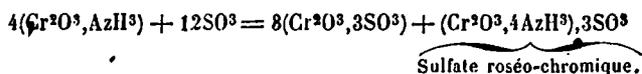
(FREMY.)

PRODUITS QUI RÉSULTENT DE LA DÉCOMPOSITION DES CORPS AMIDO-CHROMIQUES.

Une dissolution d'un corps amido-chromique abandonnée à l'air pendant quelque temps, ne tarde pas à se décomposer, en réagissant sur les éléments de l'eau; l'ammoniaque se dégage, le sel ammoniacal se régénère, et il se dépose un corps violet insoluble qui n'est pas cristallisé, mais qui se présente en petits grains arrondis, transparents et à reflets chatoyants. Cette substance est amidée comme celle qui l'a produite; sa composition est simple, car elle ne contient que les éléments de l'oxyde de chrome et ceux de l'ammoniaque: l'action de l'eau bouillante suffit pour opérer sa décomposition complète; les éléments se séparent dans le rapport suivant:  $\text{Cr}^2\text{O}^3, \text{AzH}^3, 12\text{HO}$ .

Les acides ne transforment pas simplement ce corps amidé en sel de chrome et en sel ammoniacal, mais ils donnent naissance à une nouvelle base ammoniaco-métallique, que nous appellerons *roséo-chromique*, et dans laquelle l'équivalent d'oxyde de chrome confond sa molécule avec 4 équivalents d'ammoniaque; cette base double doit être représentée par conséquent par la formule:  $\text{Cr}^2\text{O}^3, 4\text{AzH}^3$ .

La décomposition du corps amido-chromique violet insoluble sous l'influence des acides, peut être interprétée de la manière suivante:



Le corps amido-chromique violet insoluble n'est pas le seul composé pouvant donner naissance à la nouvelle base roséo-chromique; on la produit très-facilement en faisant agir à froid les acides concentrés sur les composés amido-chromiques solubles que l'on obtient en précipitant par l'alcool les liqueurs roses qui résultent de l'action de l'oxyde métachromique sur un mélange d'ammoniaque et de sels ammoniacaux.

Les sels roséo-chromiques sont représentés d'une manière générale par la formule:  $(\text{Cr}^2\text{O}^3, 4\text{AzH}^3), 3\text{A}$  (1).

Leur dissolution est d'un rose presque pur: le sel qui cristallise avec le plus de facilité est le chlorhydrate  $(\text{Cr}^2\text{O}^3, 4\text{AzH}^3), 3\text{HCl}$ .

Ce sel cristallise dans une liqueur acide en beaux octaèdres réguliers. Il forme des chlorures doubles cristallisés, en réagissant sur les chlorures de platine et de mercure.

L'eau pure décompose également le chlorhydrate roséo-chromique; il se produit alors un nouveau sel qui peut cristalliser en beaux prismes droits rhomboïdaux, et un autre composé salin beaucoup plus soluble que les précédents. Ces sels paraissent contenir des bases différentes.

La base roséo-chromique  $\text{Cr}^2\text{O}^3, 4\text{AzH}^3$  serait donc le premier terme d'une série de bases doubles rappelant celles qui sont produites avec le cobalt.

(1) A représente un acide quelconque.

La base roséo-chromique  $\text{Cr}^2\text{O}^3, 4\text{AzH}^3$  peut se combiner avec 3 équivalents d'acide, comme le sesquioxyde de chrome  $\text{Cr}^2\text{O}^3$ , pour former des sels neutres : les 4 équivalents d'ammoniaque qui entrent dans la molécule n'exercent donc pas d'influence sur la capacité de saturation de la base double, qui se comporte, en présence des acides, comme un sesquioxyde résultant de la combinaison de 2 équivalents d'un radical avec 3 équivalents d'oxygène. (FREMY.)

## MINÉRAUX DE CHROME.

Les principaux minéraux qui contiennent du chrome sont :

Le sesquioxyde anhydre ;

Le sesquioxyde hydraté (wolkonskoïte) ;

Spinelle rouge ou rubis ;

Plusieurs espèces de fer chromé ;

Combinaison d'oxyde de chrome et d'oxyde de plomb ;

Chromate de plomb ;

Chromate de plomb et de cuivre ;

Vanadate de plomb ;

Émeraude verte ;

Diallage ;

Serpentines.

Le chrome fait aussi partie des pierres météoriques.

Le *spinelle rouge* ou *rubis* est un minéral rare ; il cristallise en octaèdres réguliers, d'un très-beau rouge, transparent et très-durs. Sa densité est 3,52.

Il est formé de :

Alumine.....	82,47
Magnésie.....	8,70
Acide chromique.....	6,18

Le rubis, chauffé au chalumeau, noireit et redevient presque incolore par le refroidissement.

L'*émeraude* est ordinairement cristallisée en prismes hexaèdres réguliers. Sa densité est 2,6 ; elle est inattaquable par les acides. On connaît deux variétés d'émeraude : l'une contient de l'oxyde de chrome, l'autre n'en contient pas.

Voici la composition de ces deux variétés :

	I	II
Silice .....	68,50	68,35
Glucine.....	12,50	13,13
Alumine.....	15,75	17,60
Oxyde de chrome.....	3,00	»
Oxyde de fer.....	0,10	0,72
Oxyde de tantale.....	»	0,27

Le rubis et l'émeraude ne peuvent pas être considérés comme des minerais de chrome. Le seul minerai de chrome que l'on exploite est le chromite de fer (fer chromé), dont nous avons donné la composition en traitant du chromate de potasse.

Les diallages et les serpentines ne renferment ordinairement que des traces d'oxyde de chrome.

---

## NICKEL

ÉQUIVALENT : Ni = 369,75.

---

Le nombre 369,75 a été donné par Berzelius pour représenter l'équivalent du nickel. Depuis, M. Schneider a proposé 362,50 et plus récemment M. J. Russell a été conduit, par la calcination du protoxyde de nickel dans un courant d'acide carbonique, à adopter 367,112, moyenne de ses expériences.

En 1751, Cronstedt découvrit le nickel dans un minéral appelé *kupfernickel*, qu'on avait pris pour un minéral de cuivre et dont on avait essayé vainement de retirer du cuivre.

Bergmann publia, en 1775, un travail complet sur le nickel.

PROPRIÉTÉS. — Le nickel est d'un blanc d'argent quand il ne contient pas de cobalt. Il est inaltérable à l'air, ductile, malléable, et presque aussi réfractaire que le manganèse. Le charbon, en s'unissant au nickel, en augmente la fusibilité. La densité du nickel est 8,279; elle devient 8,666 quand le métal a été forgé. Le nickel, préalablement chauffé, brûle dans l'oxygène comme le fer; il se dissout lentement dans l'acide sulfurique concentré et dans les acides chlorhydrique et azotique.

L'oxyde de nickel réduit par l'hydrogène à une température rouge blanc produit du nickel sous forme d'une masse grise et légèrement frittée; mais si cette réduction se fait à une température qui s'élève à peine au rouge naissant, le métal réduit possède, après s'être refroidi dans le gaz, la propriété de s'enflammer et de se convertir en oxyde de nickel dès qu'on l'expose à l'air.

Le nickel est magnétique; une température de 250° suffit pour lui faire perdre cette propriété.

Si les mines de nickel étaient plus abondantes, ce métal serait employé dans l'industrie, parce qu'il jouit de toutes les propriétés qui peuvent rendre un métal utile; on le fait entrer dans la composition d'un alliage connu sous le nom de *pachfong*, qui imite l'argent et qui est formé de 50 de cuivre, de 25 de nickel et de 25 de zinc.

On obtient le nickel fondu sous forme de culot, en réduisant le protoxyde de nickel au feu d'une bonne forge, dans un creuset brasqué.

Le nickel du commerce n'est jamais pur. Voici la composition de trois échantillons de ce métal :

	NICKEL D'ALLEMAGNE.	NICKEL D'ALLEMAGNE.	NICKEL D'ANGLETERRE.
Nickel.....	56,25	54,60	73,30
Cobalt.....	"	"	22,10
Cuivre.....	27,50	30,10	traces.
Fer.....	12,55	11,30	1,60
Arsenic.....	"	traces.	"
Alumine.....	"	"	2,50
Résidu siliceux.....	3,70	4,00	0,50
	100,00	100,00	100,00

(LASSAIGNE.)

## COMBINAISONS DU NICKEL AVEC L'OXYGÈNE.

Le nickel forme, avec l'oxygène, les composés suivants :

Protoxyde.....	NiO ;
Sesquioxyde.....	Ni <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ;
Peroxyde.....	Composition inconnue.

## PROTOXYDE DE NICKEL. NiO.

Ni.....	369,75	78,71
O.....	100,00	21,29
	<u>469,75</u>	<u>100,00</u>

On obtient cet oxyde à l'état d'hydrate en précipitant un sel de nickel par un excès de potasse ou de soude, ou en calcinant le nickel métallique avec de l'azotate de potasse.

Le carbonate de nickel, dissous dans un excès d'ammoniaque, laisse déposer, par l'évaporation, une poudre verte cristalline, dont la composition est représentée par NiO,HO.

L'oxyde de nickel anhydre est obtenu par la calcination de l'azotate ou de l'hydrocarbonate de nickel. Il contient ordinairement une petite quantité de sesquioxyde dont on peut le débarrasser en le soumettant, à 400° environ, à l'action d'un courant d'hydrogène. (M. ERDMANN.)

L'oxyde de nickel a une couleur d'un gris cendré quand il est anhydre ; il n'est pas magnétique ; son hydrate est toujours d'un vert pomme. Il est insoluble dans la potasse et la soude, mais se dissout dans l'ammoniaque et forme ainsi une liqueur d'un beau bleu. La potasse, la baryte et la strontiane précipitent l'oxyde de nickel de cette dissolution.

L'ammoniaque peut précipiter dans certains cas l'oxyde de nickel : ainsi, lorsqu'on verse un excès d'ammoniaque dans un sel de nickel qui contient d'autres sels métalliques, il se forme un précipité qui retient toujours du nickel. On ne doit donc pas employer l'ammoniaque pour séparer complètement l'oxyde de nickel des autres oxydes insolubles dans ce réactif.

L'oxyde de nickel peut se combiner avec un certain nombre d'oxydes métalliques ; il joue le rôle d'acide avec les bases fortes, et le rôle de base avec les oxydes peu énergiques, comme l'alumine, le peroxyde de fer, etc.

Le protoxyde de nickel est ramené à l'état de nickel métallique pur, lorsqu'on le soumet, à une température rouge, à l'action de l'hydrogène.

Le charbon réduit l'oxyde de nickel au feu de forge.

L'oxyde de nickel se dissout facilement dans le borax, et donne un verre orangé ou rougeâtre qui devient jaune ou presque incolore par le refroidissement. Une proportion considérable d'oxyde de nickel donne pendant la fusion un verre opaque et brun, qui devient rouge sombre, et transparent quand il est redevenu froid.

À la flamme de réduction, le verre devient grisâtre par l'interposition de parcelles métalliques de nickel.

La soude ne dissout pas l'oxyde de nickel ; en présence d'une grande quantité de cet alcali, l'oxyde est réduit facilement et donne une poudre métallique blanche, brillante, qui est attirée par l'aimant.

ÉTAT NATUREL. — L'oxyde de nickel hydraté  $\text{NiO}, 2\text{HO}$  est un minéral transparent, d'un vert émeraude, qui a été trouvé récemment en Pensylvanie, où il accompagne d'ordinaire le fer chromé.

On a rencontré, à la surface d'un échantillon de cuivre noir, du protoxyde de nickel cristallisé en octaèdres réguliers, microscopiques, opaques, d'un éclat métallique, non attirables à l'aimant, et d'une densité égale à 5,74. Ces cristaux étaient inattaquables par l'acide azotique, l'acide chlorhydrique et même par l'eau régale ; ils ne se dissolvaient que difficilement dans l'acide sulfurique bouillant. (M. GENTH.)

SESQUIOXYDE DE NICKEL.  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ .

Ni <sup>2</sup> .....	739,50	71,14
O <sup>3</sup> .....	300,00	28,86
	1039,50	100,00

Le sesquioxyde de nickel est noir ; il se décompose par la chaleur en oxygène et en protoxyde de nickel : les acides sulfurique et azotique le dissolvent en dégageant de l'oxygène, et produisent des sels de protoxyde de nickel ; l'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement de chlore :  $\text{Ni}_2\text{O}_3 + 3\text{HCl} = 3\text{HO} + 2\text{NiCl} + \text{Cl}$ .

L'ammoniaque décompose également le sesquioxyde de nickel ; il se dégage de l'azote, et le sesquioxyde est ramené à l'état de protoxyde ;  $3\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{AzH}_3 = 6\text{NiO} + 3\text{HO} + \text{Az}$ .

Le sesquioxyde de nickel doit donc être considéré comme un oxyde indifférent qui ne se dissout ni dans les acides ni dans les alcalis.

On prépare le sesquioxyde de nickel en soumettant l'azotate de nickel à une calcination modérée, ou bien en faisant digérer l'hydrate de protoxyde de nickel avec du chlore ou avec un hypochlorite alcalin.

Lorsqu'on traite par un excès de chlore le carbonate de nickel tenu en suspension dans l'eau, on obtient un précipité de sesquioxyde et une dissolution qui, par l'ébullition, dégage du chlore et laisse précipiter du sesquioxyde de nickel hydraté,  $Ni_2O_3, 3HO$ ; il reste dans la liqueur un sel de protoxyde de nickel.

La dissolution d'un sel de nickel, traitée par un mélange de soude caustique et de chlorite de soude, produit un précipité noir de sesquioxyde de nickel  $Ni_2O_3, HO$ . Ce précipité est soluble dans l'ammoniaque caustique avec dégagement d'azote, et la liqueur contient du protoxyde de nickel.

(M. WINCKELBLECH.)

#### PEROXYDE DE NICKEL.

On ne connaît pas encore exactement la composition de cet oxyde. Il a été obtenu en arrosant avec de l'eau oxygénée de l'hydrate de protoxyde de nickel; sa couleur est d'un vert sale; il est fort peu stable.

(M. THENARD.)

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE NICKEL.

Les sels de nickel sont tous à base de protoxyde; ceux qui sont solubles ont une belle couleur verte. Les sels anhydres présentent une teinte jaune. Leur saveur est d'abord sucrée, puis âcre et métallique.

Les sels de nickel ont toujours une réaction acide; ils ne sont précipités par aucun métal; ils présentent avec les réactifs les caractères suivants :

*Potasse.* — Précipité vert-pomme inaltérable à l'air.

*Ammoniaque.* — Précipité vert, soluble dans un excès d'ammoniaque et produisant une liqueur d'un bleu légèrement violet. Cette dissolution est précipitée par la potasse.

*Carbonate de potasse.* — Précipité vert-pomme, insoluble dans un excès de réactif. Ce précipité est un carbonate basique et hydraté de protoxyde de nickel.

*Carbonate d'ammoniaque.* — Précipité vert-pomme, soluble dans un excès de réactif; la dissolution est d'un bleu verdâtre.

*Phosphate de soude.* — Précipité blanc-verdâtre, insoluble dans un excès de phosphate, soluble dans un excès d'acide phosphorique.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc-verdâtre.

*Cyanoferride de potassium.* — Précipité jaune-vert.

*Tannin.* — Pas de précipité.

*Sulphydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir, légèrement soluble dans un excès de réactif.

*Acide sulhydrique.* — Cet acide ne précipite pas les sels acides de nickel, mais précipite complètement l'acétate ou les autres sels de nickel en présence d'un acétate alcalin.

Tous les sels de nickel solubles sont décomposables par la chaleur: le sulfate est celui qui résiste le plus longtemps.

Les matières organiques et principalement l'acide tartrique empêchent l'oxyde de nickel d'être précipité par les alcalis, mais ne s'opposent pas à la précipitation des sels de nickel par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Les acides étendus d'eau ne dissolvent le sulfure de nickel qu'avec lenteur et en très-faible proportion ; aussi les sels de nickel acides sont-ils précipités par la plus petite quantité d'un sulfure alcalin.

Le sulfhydrate d'ammoniaque dissout en partie le sulfure de nickel dont il a d'abord déterminé la précipitation, et produit une liqueur foncée qui laisse déposer, par l'exposition à l'air, un nouveau sulfure de nickel, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, et qui paraît être un polysulfure.

Les sels de nickel sont précipités à chaud par l'hydrate de protoxyde de cobalt. Les sulfures hydratés de cobalt et de manganèse forment, lorsqu'on les met en contact avec les sels de nickel, un précipité de sulfure de nickel.

Le cyanure de potassium produit dans les sels de nickel un précipité soluble dans un excès de ce réactif.

Les dissolutions de nickel, mises en contact avec du zinc métallique, dégagent de l'hydrogène, et laissent précipiter des flocons verts d'hydrate de protoxyde de nickel ; la dissolution contient un sel double de nickel et de zinc.

Un excès de zinc en poudre décompose complètement le chlorure et le sulfate de nickel, en produisant un dégagement d'hydrogène et un précipité noir qui paraît être un sous-oxyde de nickel.

(M. BECQUEREL.)

#### DOSAGE DU NICKEL ET DE L'OXYDE DE NICKEL.

L'oxyde de nickel est complètement précipité de ses dissolutions par l'hydrate de potasse, lorsqu'on a la précaution de chauffer le tout. On lave le précipité à l'eau chaude, et on le calcine après l'avoir desséché.

L'oxyde de nickel peut être précipité des dissolutions de ses combinaisons salines neutres par l'acide oxalique. On laisse le tout en contact pendant quelque temps, puis on lave l'oxalate de nickel dans une dissolution très-étendue d'acide oxalique ; on dessèche, ou calcine et on transforme ainsi l'oxalate de nickel en nickel métallique dont le poids fait connaître la quantité d'oxyde de nickel contenue dans la dissolution.

On précipite encore l'oxyde de nickel par le sulfure d'ammonium, en évitant avec soin que ce dernier ne puisse s'oxyder légèrement ; par suite, si la dissolution d'oxyde de nickel est acide, on la sature par l'ammoniaque. Dans la dissolution ainsi préparée, on fait passer un courant d'acide sulfhydrique. Il se précipite du sulfure de nickel qu'on dessèche. On mélange ce sulfure avec un peu de soufre, et on expose le tout au rouge intense dans un courant de gaz hydrogène afin de le transformer en sul-

fure de nickel  $Ni^2S$  dont on détermine le poids; de ce poids, on déduit celui du métal.

Si l'oxyde de nickel est en dissolution dans l'acide nitrique pur, on peut le doser en évaporant la liqueur jusqu'à siccité, et en calcinant le résidu.

On rencontre quelquefois l'oxyde de nickel à un état de densité sous lequel il résiste à l'action dissolvante des acides. Il est alors cristallisé ou cristallin. On trouve notamment l'oxyde de nickel sous cette forme dans le *cuiivre rosette*. Pour faire une analyse exacte de cette substance, on doit la fondre avec du bisulfate de potasse et traiter ensuite la masse par l'eau.

(M. H. ROSE.)

#### DOSAGE DU PEROXYDE DE NICKEL.

Pour doser le peroxyde de nickel, on peut le transformer en oxyde par la calcination, ou bien le dissoudre dans l'acide chlorhydrique à l'aide de la chaleur, et précipiter, dans la liqueur, l'oxyde de nickel par l'hydrate de potasse. Dans le cas des combinaisons solides, le mieux est de se servir des méthodes volumétriques, en opérant comme il a été indiqué page 24 pour l'analyse des oxydes du manganèse.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE NICKEL DE L'OXYDE DE CHRÔME.

On opère cette séparation par une méthode tout à fait analogue à celle par laquelle on sépare l'oxyde de chrôme des oxydes de fer et de manganèse.

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE NICKEL ET DU PROTOXYDE DE FER.

Pour séparer l'oxyde de nickel du protoxyde de fer, il faut préalablement transformer le protoxyde en sesquioxyde. Ce n'est que lorsqu'on veut opérer la séparation en transformant les oxydes en sulfures, que cette opération préliminaire est inutile.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE NICKEL ET DU SESQUIOXYDE DE FER.

Lorsque la dissolution dans laquelle se trouvent les deux oxydes contient une quantité suffisante de chlorure d'ammonium ou d'autres sels ammoniacaux, on ajoute de l'ammoniaque qui précipite le sesquioxyde de fer; et, dans la liqueur filtrée, on précipite l'oxyde de nickel par la potasse. Cette méthode n'est pas d'une grande exactitude.

On obtient un meilleur résultat en séparant le sesquioxyde de fer de l'oxyde de nickel au moyen d'un succinate alcalin, d'une manière analogue à celle indiquée pour séparer le sesquioxyde de fer du protoxyde de manganèse (page 97).

Une des méthodes les plus convenables est, sans contredit, d'ajouter de l'acétate de soude à la dissolution des deux oxydes et de faire bouillir.

L'oxyde de fer se précipite, et on sépare l'oxyde de nickel de la liqueur filtrée au moyen du sulfure d'ammonium.

On peut encore, au moyen du sulfure d'ammonium, précipiter simultanément et en totalité les deux oxydes; on les traite ensuite par l'acide chlorhydrique très-étendu; cet acide décompose le sulfure de fer sans exercer d'action sur le sulfure de nickel; les deux sulfures peuvent donc être ainsi séparés.

(M. H. ROSE.)

On a modifié cette méthode de la manière suivante: on transforme les deux oxydes en sulfures en les calcinant au rouge dans un courant d'acide sulfurique, puis on les sépare ensuite l'un de l'autre par de l'acide chlorhydrique très-étendu.

(EBELMEN.)

La séparation de l'oxyde de nickel et du sesquioxyde de fer au moyen du carbonate de baryte donne aussi des résultats satisfaisants, bien qu'elle ne permette pas d'enlever au sesquioxyde de fer des traces d'oxyde de nickel.

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE NICKEL ET DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

Cette séparation est assez difficile. On transforme les deux oxydes en sulfures au moyen du sulfure d'ammonium, et on sépare les sulfures par l'acide chlorhydrique très-étendu.

On peut encore opérer de la manière suivante: on traite par l'hypochlorite de potasse additionné d'hydrate de potasse la dissolution qui contient les deux oxydes, et on les précipite ainsi tous deux à l'état de peroxydes. On lave le précipité, et on le traite dans un vase de platine par de l'acide fluorhydrique parfaitement pur, qui dissout les peroxydes. On ajoute un excès d'ammoniaque, et on chauffe jusqu'à l'ébullition. Il se forme du sesquioxyde de manganèse qui se précipite, et du fluorure de nickel qui reste dissous dans la liqueur. On évapore, on sépare le fluor par l'acide sulfurique, et, dans la dissolution de sulfate de nickel ainsi obtenue, on précipite l'oxyde de nickel au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse.

(M. ULLGREN.)

La séparation du protoxyde de manganèse et de l'oxyde de nickel peut être obtenue par voie sèche au moyen du gaz hydrogène sulfuré, qui transforme les deux oxydes en sulfures faciles à séparer par l'acide chlorhydrique étendu.

(EBELMEN.)

La méthode suivante a encore été indiquée: à la dissolution neutre des oxydes on ajoute de l'oxyde puce de plomb et l'on chauffe. Pour 1 partie de la substance à analyser, on doit employer environ 5 parties d'oxyde puce de plomb. Dans la liqueur filtrée, on sépare au moyen d'une dissolution d'hydrogène sulfuré l'oxyde de plomb qui est dissous: on précipite ensuite l'oxyde de nickel au moyen du carbonate de soude. Le résidu insoluble est additionné d'un peu d'alcool et traité par l'acide chlorhydrique qui le dissout; après la réduction des peroxydes, on ajoute encore un peu d'acide sulfurique étendu pour séparer la plus grande partie du plomb à l'état de sulfate ou de chlorure; on sépare le reste

au moyen d'une dissolution d'hydrogène sulfuré ; le protoxyde de manganèse est précipité par le carbonate de soude. (M. GIBBS.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE NICKEL ET DE L'ALUMINE.

On fait fondre dans un creuset d'argent avec de l'hydrate de potasse solide la combinaison à analyser, et on traite par l'eau la masse fondue. Il reste comme résidu de l'oxyde de nickel à un état très-dense et contenant un peu de potasse.

La séparation de l'oxyde de nickel et de l'alumine s'opère bien mieux au moyen du carbonate de baryte ; on peut aussi l'effectuer par le sulfure d'ammonium et l'acide tartrique ou le cyanure de potassium. Dans le premier cas, on opère conformément à ce qui a été indiqué pour la séparation des oxydes de fer et de l'alumine (page 105).

Si l'on emploie le cyanure de potassium, on ajoute à la dissolution des deux oxydes du carbonate de potasse, puis du cyanure de potassium ; l'oxyde de nickel se dissout ainsi, tandis que l'alumine reste comme résidu ; on doit la dissoudre de nouveau dans un acide et la précipiter par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium. (MM. FRESSENIUS ET HAIJLEN.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE NICKEL ET DE LA MAGNÉSIE.

Cette opération présente des difficultés. Après avoir préalablement ajouté du chlorure d'ammonium à la dissolution des deux oxydes, on la neutralise par l'ammoniaque, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré et on sépare le sulfure de nickel précipité. On transforme ensuite ce sulfure en sulfure de nickel  $Ni^2S$ , comme on l'a vu précédemment. Dans la liqueur filtrée, on précipite la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Lorsqu'on veut transformer la magnésie et l'oxyde de nickel en acétates neutres, on les sépare en traitant la dissolution étendue par le gaz hydrogène sulfuré ; l'oxyde est précipité assez complètement à l'état de sulfure de nickel, tandis que la magnésie reste dissoute.

On a encore proposé l'emploi du cyanure de potassium, et enfin la méthode suivante due à M. Ullgren : on traite la dissolution des deux bases par un mélange d'hypochlorite de potasse et d'hydrate de potasse : il se précipite du peroxyde de nickel mélangé ou combiné avec de l'hydrate de magnésie. Le précipité bien lavé est mis à digérer dans un excès de dissolution de bichlorure de mercure.

Il se forme ainsi une combinaison double de chlorure de magnésium et de bichlorure de mercure, et la magnésie reste dissoute ; en même temps, une quantité correspondante de chlorure basique de mercure est précipitée. On évapore jusqu'à siccité, on calcine et on traite le résidu par l'acide nitrique pur ; on évapore ensuite, et le nitrate de magnésie reste comme résidu ; il est calciné et pesé, ainsi que le peroxyde de nickel, pour chasser le mercure ; puis on le réduit par l'hydrogène.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'OXYDE DE NICKEL ET DE LA CHAUX.

On additionne la dissolution des deux bases d'une quantité de chlorure d'ammonium assez grande pour que, en ajoutant un excès d'ammoniaque, il ne se précipite pas d'oxyde de nickel. Dans la liqueur ainsi préparée, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et, dans la liqueur filtrée, on sépare l'oxyde de nickel par le sulfure d'ammonium. Il est plus convenable encore d'ajouter à la dissolution ammoniacale des deux bases du sulfure d'ammonium qui précipite l'oxyde de nickel à l'état de sulfure.

On peut séparer la chaux de l'oxyde de nickel en dissolvant leur combinaison dans l'acide chlorhydrique, évaporant ensuite jusqu'à siccité et plaçant les chlorures restant pour résidu dans un appareil semblable à celui indiqué page 20; ils y sont exposés à une atmosphère d'hydrogène, et portés au rouge. Après le refroidissement, on lave à l'eau chaude: le protochlorure de chaux se dissout et laisse comme résidu le nickel à l'état métallique. Dans la liqueur filtrée, on précipite la chaux par le carbonate de soude.

L'oxyde de nickel est encore séparé de la chaux au moyen de l'acide sulfurique étendu et de l'alcool; l'opération est la même que pour la séparation de la chaux et de la magnésie. Si, outre les deux oxydes, la liqueur ne contient aucune autre base fixe, on évapore à sec cette liqueur filtrée, et après calcination de la masse desséchée, on mélange avec un peu de soufre en poudre, et on porte le tout au rouge intense dans un courant d'hydrogène sulfuré. Le nickel passe ainsi à l'état de sulfure  $Ni^2S$ . (M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'OXYDE DE NICKEL, DE LA BARYTE ET DE LA STRONTIANE.

On sépare l'oxyde de nickel de la strontiane par les méthodes qui permettent de séparer l'oxyde de nickel de la chaux.

Pour la baryte, on la sépare de l'oxyde de nickel au moyen de l'acide sulfurique. Il se forme du sulfate de baryte insoluble, et, dans la liqueur filtrée, on obtient, comme résidu de l'évaporation, du sulfate de nickel.

On peut aussi employer la méthode suivante, qui s'applique, du reste, à la séparation de l'oxyde de nickel et de la chaux: on verse dans la dissolution un excès de cyanure de potassium, et l'on y ajoute du carbonate de potasse; les terres alcalines se précipitent à l'état de carbonates, tandis que le nickel reste en dissolution sous forme de cyanure double de potassium et de nickel. (MM. FRESENIUS ET HAIDLEN.)

## SÉPARATION DE L'OXYDE DE NICKEL ET DES OXYDES ALCALINS.

Les oxydes alcalins fixes sont séparés de l'oxyde de nickel d'une manière analogue à celle qui a servi pour la magnésie. Souvent encore on réduit l'oxyde de nickel en nickel métallique par un courant d'hydrogène sulfuré, et l'on traite par l'eau qui isole le métal des oxydes ou des sels alcalins. (M. H. ROSE.)

## CHLORURE DE NICKEL. NiCl.

Ni.....	369,75	.....	45,48
Cl.....	443,20	.....	54,52
	<u>812,95</u>		<u>100,00</u>

Ce corps peut être obtenu à l'état anhydre, en faisant passer un courant de chlore sec sur du nickel chauffé au rouge, ou en calcinant légèrement le chlorure hydraté. Il est volatil et se dépose en belles paillettes d'un jaune d'or ressemblant à l'or mussif; décomposé par l'hydrogène dans un tube de porcelaine, à une température rouge, il donne une masse cohérente et brillante de nickel métallique.

Le chlorure de nickel anhydre paraît d'abord insoluble, mais il se dissout dans l'eau par une ébullition prolongée; sa dissolution est d'un beau vert.

On obtient le chlorure de nickel hydraté en traitant l'oxyde ou le carbonate de nickel par l'acide chlorhydrique: la dissolution évaporée laisse déposer des cristaux d'un vert émeraude qui s'effleurissent à l'air, et finissent par tomber en déliquescence.

Le chlorure de nickel est peu soluble dans l'alcool. A une température élevée, il perd son eau de cristallisation et devient jaune. Au rouge naissant, il se sublime à l'état de sel anhydre. Ce corps forme, avec l'oxyde de nickel, un sel basique peu soluble qui ramène au bleu la couleur du papier de tournesol rougi.

Le chlorure de nickel anhydre absorbe l'ammoniaque et forme un sel ammonié qui a pour formule:  $\text{NiCl}, 3\text{AzH}^3$ . (M. H. ROSE.) Ce sel, soumis à l'action de la chaleur, se décompose et laisse du nickel métallique.

On obtient le même composé anhydre cristallisé en octaèdres de couleur bleue, en dissolvant à chaud et à l'abri de l'air le chlorure de nickel dans l'ammoniaque caustique. (M. ERDMANN.)

Lorsqu'on sature 1 partie d'acide chlorhydrique avec de l'ammoniaque, 2 parties du même acide avec du carbonate de protoxyde de nickel, et qu'on mélange les dissolutions, il se dépose des cristaux déliquescents ayant pour formule:  $2\text{NiCl}, \text{AzH}^3, \text{HCl}, 12\text{HO}$ .

Ce composé est isomorphe avec le sel de magnésie correspondant.

(M. HAUZ.)

Le chlorure de nickel correspondant au sesquioxyde est à peine connu, et se décompose sous l'influence d'une faible chaleur.

## BROMURE DE NICKEL. NiBr.

Ce composé ressemble beaucoup au chlorure: à l'état anhydre, il se présente sous la forme d'écaillés jaunes brillantes. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; sa dissolution aqueuse laisse déposer des cristaux verts contenant 3 équivalents d'eau.

Le bromure de nickel se combine par voie sèche et par voie humide avec 3 équivalents d'ammoniaque. Le composé se présente sous la forme

d'une poudre bleu clair, soluble dans une très-petite quantité d'eau, mais qui se décompose dès qu'on étend la dissolution.

## IODURE DE NICKEL. NiI.

Ce corps cristallise avec 6 équivalents d'eau. Sa dissolution aqueuse, évaporée à siccité et légèrement chauffée, laisse, après avoir été reprise par l'eau, une poudre d'un rouge brun, dont une partie se redissout dans l'iodure non altéré en lui communiquant une couleur d'un vert brun et une odeur d'iode. Le précipité brun qui se forme est un oxyiodure qui a pour formule  $\text{NiI, (NiO)}^3, 15\text{HO}$ . (M. ERDMANN.)

On prépare l'iodure de nickel en traitant de la poudre de nickel en excès par de l'iode et de l'eau : on obtient ainsi une liqueur verte qui devient brune par une forte concentration; et laisse, une fois desséchée, un sel noir qui, à l'abri du contact de l'air, peut être sublimé en paillettes d'un éclat métallique. Au contact de l'air, le nickel s'oxyde, et l'iode se sublime. Le sel ne fond pas avant de se sublimer.

On obtient un *sous-iodure de nickel* en faisant digérer la solution de l'iodure avec l'hydrate de nickel, qui prend une couleur brune. On le prépare encore en desséchant fortement l'iodure de nickel au contact de l'air; il reste comme résidu quand on dissout ensuite l'iodure.

L'iodure de nickel peut se combiner avec l'ammoniaque comme le chlorure et le bromure. Quand on dissout à chaud l'iodure de nickel dans l'ammoniaque caustique, on obtient des octaèdres bleus représentés par  $\text{NiI, 3AzH}^3$ . L'iodure de nickel anhydre n'absorbe que 2 équivalents de gaz ammoniac.

L'iodure de nickel ammoniacal est très-peu soluble dans l'eau. Sa dissolution dans l'ammoniaque mêlée avec de l'alcool produit un précipité vert, renfermant de l'ammoniaque, et qui est probablement une combinaison d'iodure ammoniacal avec du sous-iodure de nickel et de l'eau.

## FLUORURE DE NICKEL. NiFl.

Le fluorure de nickel se dissout à l'aide d'un excès d'acide, et forme des cristaux verts irréguliers.

Le fluorure de nickel et de potassium et le fluorure de nickel et d'ammonium sont des sels doubles très-solubles, qui se déposent, par l'évaporation, en cristaux grenus.

Le fluorure de nickel et d'aluminium est obtenu en évaporant la dissolution mixte des deux sels. Le sel double cristallise en aiguilles vertes qui se dissolvent complètement dans l'eau, mais avec lenteur. Le fluorure de silicium et de nickel cristallise en prismes hexaèdres verts.

## CYANURE DE NICKEL. NiCy.

Le cyanure de nickel hydraté est un précipité vert-pomme qu'on obtient en traitant l'acétate de nickel par l'acide cyanhydrique, ou un sel

quelconque de nickel par un cyanure alcalin. Ce précipité contient 3 équivalents d'eau.

L'acide cyanhydrique ne précipite le nickel qu'en partie de ses dissolutions dans les acides sulfurique et nitrique.

Le précipité vert-pomme de cyanure de nickel donne après dessiccation une masse d'un vert jaunâtre, très-dure, à la cassure brillante et conchoïde, qui est du cyanure de nickel contenant de l'eau combinée. Cette eau ne peut être éliminée qu'entre 180 et 200°. Il reste du cyanure de nickel brun clair, qui produit un phénomène de lumière très-vif quand on le chauffe en vase clos, et dégage en même temps un mélange d'azote et de cyanogène, en laissant un mélange de nickel et de carbure de nickel.

Le cyanure de nickel forme, avec les cyanures alcalins et alcalino-terreux, des composés cristallisables en prismes jaunes, dont la composition correspond à la formule  $MCy, NiCy$ . Les dissolutions de ces cyanures doubles forment dans les sels métalliques des précipités qu'on peut regarder comme des combinaisons du cyanure de nickel avec différents cyanures métalliques.

Le cyanure double de nickel et de potassium est préparé en dissolvant le cyanure de nickel hydraté dans le cyanure de potassium, ou en chauffant au rouge sombre un mélange de cyanoferrure de potassium et de nickel métallique très-divisé.

La masse est lessivée avec de l'eau chaude, et séparée de la liqueur par la filtration. Pendant le lessivage, il se développe une grande quantité de gaz hydrogène. La liqueur laisse déposer en premier lieu du cyanoferrure de potassium non décomposé qu'on retire; l'eau mère rouge-jaune qui reste, fournit le sel de nickel cristallisé en colonnes rhomboïdales, transparentes, d'un jaune de miel qui contiennent 1 équivalent d'eau. Le sel anhydre entre en fusion au-dessous du rouge, et se décompose ensuite lentement. (M. WÖHLER.)

Le cyanure de nickel ne forme pas, avec le cyanure de potassium, de combinaison correspondante au cyanoferrure de potassium.

On prépare le cyanure double de nickel et de sodium en précipitant le cyanure double de nickel et de calcium par le carbonate de soude; il forme des prismes hexagonaux étroits, transparents et jaunes. A 100°, il perd 3 équivalents d'eau de cristallisation, devient d'un blanc jaunâtre et opaque; si on augmente la chaleur, il se décompose avec facilité.

Le cyanure de nickel et d'ammonium cristallise en aiguilles jaunes déliées; il se décompose à une douce chaleur en cyanure d'ammonium qui se volatilise, et en cyanure de nickel qui reste comme résidu.

Le cyanure de nickel et de baryum se présente sous la forme de grands cristaux transparents, jaunes, qui perdent 20 centièmes de leur eau quand on les chauffe.

Le cyanure de nickel et de calcium forme des cristaux d'un jaune

foncé, qui perdent 30,6 d'eau de cristallisation lorsqu'ils sont chauffés, mais retiennent encore une certaine quantité d'eau qu'ils n'abandonnent qu'en se décomposant.

#### CYANOFERRURE DE NICKEL. $\text{Ni}^2\text{Cy}^3\text{Fe}$ .

Ce composé se dépose sous la forme d'un précipité blanc-verdâtre quand on verse dans un sel de nickel une dissolution de cyanoferrure de potassium.

Le cyanoferrure de nickel récemment précipité se dissout dans l'ammoniaque; cette dissolution laisse déposer, au bout de quelques instants, un précipité formé de petites aiguilles d'un bleu violacé, qui se décomposent aisément en dégageant de l'ammoniaque. Leur composition est représentée par  $\text{Ni}^2\text{Cy}^3\text{Fe}, 3\text{AzH}^3, 4\text{HO}$ .

Quand on traite l'azotate de nickel ammoniacal par le cyanoferrure de potassium, on obtient un précipité blanc-verdâtre, qui est une autre combinaison d'ammoniaque et de cyanoferrure de nickel; ce précipité se dissout dans l'ammoniaque en reproduisant la combinaison précédente.

Le cyanoferride de nickel se combine aussi avec l'ammoniaque; en versant du cyanoferride de nickel dans de l'azotate de nickel ammoniacal, il se forme un précipité d'un beau jaune, soluble dans un excès d'ammoniaque et représenté par  $\text{Ni}^3\text{Cy}^6\text{Fe}^2, 2\text{AzH}^3, \text{HO}$ . (M. A. REYNOSO.)

#### SULFOCYANURE DE NICKEL. $\text{NiCyS}^2$ .

Le sulfocyanure de nickel est préparé en dissolvant l'hydrate de nickel dans l'acide sulfocyanhydrique; il en résulte une belle liqueur verte qui laisse, après la dessiccation, une poudre cristalline jaunâtre, soluble dans l'alcool.

En mêlant la solution du sel précédent avec de l'ammoniaque caustique, et évaporant la liqueur bleue, pendant qu'on ajoute de temps en temps un peu d'ammoniaque, il se produit des cristaux bleus, brillants, qui exposés à l'air perdent de l'ammoniaque et s'effleurissent. Ces cristaux sont représentés par la formule  $\text{NiCyS}^2, 2\text{AzH}^3$ .

#### SULFURES DE NICKEL.

Le nickel et le soufre se combinent directement par la voie sèche, en produisant un dégagement de lumière. Le sulfure de nickel se forme encore par l'action du soufre ou d'un mélange de soufre et de potasse sur les oxydes de nickel, à une température rouge; il est alors identique avec le sulfure de nickel natif, d'une couleur jaune grisâtre, et possède l'éclat métallique; il est attiré par l'aimant, et dissous par l'acide azotique et l'eau régale. A la chaleur rouge, il est décomposé, en produisant une efflorescence d'une belle couleur verte.

On prépare encore le sulfure de nickel en réduisant le sulfate de nickel

par la poudre de charbon; mais, par ce dernier moyen, il perd une petite quantité de son soufre. (M. BERTHIER.)

On obtient le sulfure de nickel hydraté en faisant passer du gaz acide sulfhydrique dans la dissolution d'un sel neutre de nickel. Pour que la précipitation soit complète, on doit ajouter à la dissolution un excès d'acétate de soude. (GAY-LUSSAC.)

Le sulfure de nickel hydraté est d'un brun-jaune foncé, presque noir; il est attaqué à chaud par l'acide chlorhydrique concentré, et se dissout en dégageant de l'acide sulfhydrique.

Le sulfate de nickel, décomposé au rouge par un courant d'hydrogène, laisse pour résidu un sous-sulfure de nickel  $Ni^2S$ . (M. ARFVEDSON.)

Au commencement de l'opération, il se dégage de l'acide sulfureux et des vapeurs d'eau, et le sel se convertit en une masse jaune pâle d'un aspect métallique plus fusible et de couleur plus claire que le sulfure précédent.

Il existe un bisulfure de nickel  $NiS^2$  qu'on obtient en calcinant au rouge sombre un mélange de carbonate de nickel, de carbonate de potasse et de soufre. La masse, après avoir été lavée, laisse le bisulfure de nickel sous la forme d'une poudre d'un gris d'acier.

Quand on décompose à la température de  $160^\circ$  le chlorure de nickel par le persulfure de potassium, on obtient un sulfure de nickel d'un éclat métalloïde et d'une couleur jaunâtre, dont la composition correspond à la formule :



#### SÉLÉNIURE DE NICKEL. $NiSe$ .

Pour préparer le sélénium de nickel, on dirige un courant de vapeur de sélénium sur du nickel métallique chauffé au rouge, puis on fait fondre sous une couche de borax le composé blanc d'argent ainsi obtenu. Le sélénium de nickel se présente en cristaux, d'un jaune d'or, d'une densité égale à 8,46. (M. LITTLE.)

#### PHOSPHURE DE NICKEL. $Ni^3Ph$ .

On prépare le phosphure de nickel en traitant à chaud le chlorure de nickel anhydre par l'hydrogène phosphoré. Le phosphore s'unit directement au nickel, à la température du rouge sombre, en produisant une masse d'apparence métallique, cassante, d'un blanc d'argent.

Le phosphure de nickel, chauffé à l'air libre jusqu'au rouge, se décompose. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique, mais très-soluble dans l'acide nitrique. Un produit de même composition, mais doué de propriétés différentes, est obtenu en chauffant un sous-phosphate de nickel dans un courant d'hydrogène phosphoré. Cette combinaison se forme facilement; elle est noire, pulvérulente et dépourvue de la faculté de rendre la flamme du chalumeau phosphorescente.

## AZOTURE DE NICKEL.

L'azoture de nickel prend naissance lorsqu'on chauffe le protoxyde de nickel à 260° dans un courant de gaz ammoniac. (M. SCHROËTTER.)

Ses propriétés n'ont pas encore été décrites.

## CARBURE DE NICKEL.

Le nickel s'unit au carbone par la fusion d'un mélange de ces deux corps. En traitant ce carbure de nickel par l'acide chlorhydrique, il reste du charbon, qui ressemble par son aspect au graphite.

## ALLIAGES DE NICKEL.

Le nickel forme avec différents métaux des alliages remarquables.

L'alliage composé de 33 parties de fer et de 1 partie de nickel est, d'après MM. Stodart et Faraday, plus blanc que le fer, aussi ductile et se rouille plus difficilement.

Le fer météorique est formé en grande partie de fer et de nickel. La partie de la fameuse masse de Pallas, soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, renferme, d'après Berzelius, 88 de fer, 10,7 de nickel et des traces de cobalt, de manganèse, de cuivre et d'étain; la partie insoluble est formée de 68 de fer, 17,7 de nickel et 14 de phosphore.

Nous examinerons les autres alliages du nickel, en traitant des métaux qui les constituent.

AZOTATE DE NICKEL. NiO, AzO<sup>5</sup>.

NiO.....	469,75	.....	41,04
AzO <sup>5</sup> .....	675,00	.....	58,96
	<u>1144,75</u>		<u>100,00</u>

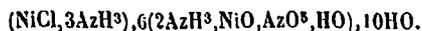
Ce sel est vert, très-soluble dans l'eau, décomposable par la chaleur, et donne, suivant la température, du sesquioxyde de nickel ou du protoxyde. On l'obtient en dissolvant le nickel dans l'acide azotique.

L'azotate de nickel est soluble dans l'alcool. Il s'effleurit à l'air sec, et tombe en déliquescence quand l'air est humide.

L'azotate de nickel forme avec l'ammoniaque un composé soluble qui a pour formule : NiO, AzO<sup>5</sup>, (AzH<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, HO.

Ce sel cristallise en octaèdres d'un bleu saphir dont les arêtes sont quelquefois tronquées. Il se dissout facilement dans l'eau, et s'effleurit à l'air en se convertissant en une poudre d'un blanc bleuâtre.

M. R. Schwarz a préparé une combinaison du chlorure de nickel ammoniacal et du nitrate double de nickel et d'ammoniaque. Il lui donne pour formule :

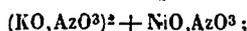


Ce sel cristallise en octaèdres assez volumineux.

## AZOTITE DE NICKEL.

L'azotite de protoxyde de nickel a été préparé en décomposant l'azotite d'argent par le chlorure de nickel. Il forme des cristaux jaunes rougeâtres, anhydres et inaltérables à l'air, lorsqu'on évapore la liqueur à la température ordinaire. Ce sel se dissout dans l'eau en la colorant en vert et n'est pas précipité de sa solution par l'alcool.

En mélangeant de l'azotite de potasse avec l'azotate ou l'acétate de nickel, on a obtenu un azotite double de nickel et de potasse :



Ce composé forme des octaèdres bruns, solubles dans l'eau et non dans l'alcool.

Le sel de baryte analogue au précédent a aussi été préparé. Il a la même composition et l'apparence d'une poudre rouge ressemblant à l'oxalate de cobalt. Sa solution est verte.

On obtient un sel triple de *potasse*, de *baryte* et de *nickel* en mélangeant de l'acétate de nickel avec l'azotite double de baryte et de potasse,  $(\text{BaO}, \text{AzO}^3), (\text{KO}, \text{AzO}^3), \text{HO}$ . Il se présente en tables microscopiques d'un brun jaune, peu solubles dans l'eau froide, et contient :

CHLORATE DE NICKEL.  $\text{NiO}, \text{ClO}^5$ .

Le chlorate de nickel cristallise en octaèdres réguliers d'un vert foncé, contenant 6 équivalents d'eau. Il est déliquescent à l'air, se dissout dans l'alcool, fond à 80° dans son eau de cristallisation, et donne à 100° de l'eau, du chlore et de l'oxygène; il reste un mélange noir de chlorure et de sesquioxyde, qui jaunit par la calcination en se convertissant en un oxychlorure.

BROMATE DE NICKEL.  $\text{NiO}, \text{BrO}^5$ .

Le bromate de nickel est isomorphe avec le sel précédent, et contient aussi 6 équivalents d'eau.

Le bromate de nickel ammoniacal  $\text{NiO}, \text{BrO}^5, \text{AzH}^3$ , se forme lorsque le sel précédent absorbe du gaz ammoniac. Il se présente sous la forme d'une poudre d'un bleu vert qui se décompose par l'eau.

IODATE DE NICKEL.  $\text{NiO}, \text{IO}^5$ .

L'iodate de nickel est très-peu soluble, et forme une croûte verte cristalline. Il contient un équivalent d'eau, et se dissout dans 120  $\frac{1}{3}$  parties d'eau froide et dans 77  $\frac{1}{3}$  d'eau bouillante.

On obtient l'iodate de nickel ammoniacal en précipitant la solution de l'iodate neutre par l'ammoniaque caustique, et y ajoutant de l'alcool. Le

précipité est en partie cristallin, en partie pulvérulent; il a pour formule :  $\text{NiO}, \text{IO}^3, 2(\text{AzH}^3)$ .

SULFATE DE NICKEL.  $\text{NiO}, \text{SO}^3$ .

NiO.....	469,75	.....	48,44
SO <sup>3</sup> .....	500,00	.....	51,56
	<u>969,75</u>		<u>100,00</u>

On prépare ce sel en attaquant le nickel par l'acide sulfurique étendu, ou en-dissolvant dans cet acide l'oxyde ou le carbonate de nickel.

Au-dessous de 15°, le sulfate de nickel cristallise en prismes rectangulaires à quatre pans d'un vert émeraude, contenant 7 équivalents d'eau; entre 15 et 20°, ce sel affecte la forme d'octaèdres à base carrée, renfermant 6 équivalents d'eau de cristallisation.

Le sulfate de nickel cristallisé en prismes, exposé pendant quelque temps à l'action d'une douce chaleur, éprouve une modification remarquable; ses cristaux perdent leur transparence et se changent en un amas d'octaèdres à base carrée.

Lorsqu'il cristallise avec 7 équivalents d'eau, il est trimorphe: l'une de ces formes est à base carrée; l'autre rhomboïdale, et enfin la troisième dérive d'un prisme rhomboïdal oblique. (M. MITSCHERLICH.)

Un nouvel examen de ce cas de trimorphisme tend à le rejeter; le sulfate de nickel à base carrée ne contenant que 6 équivalents d'eau.

(M. MARIGNAC.)

Lorsque, ainsi que l'a fait voir M. Mitscherlich, le sulfate rhomboïdal droit est exposé aux rayons solaires, il se trouble et se convertit en une agrégation de cristaux prismatiques à base carrée; ce fait s'explique, d'après M. Marignac, en ce que ces prismes perdent de l'eau et se convertissent, par conséquent, en sulfate à 6 équivalents d'eau.

Le sulfate de nickel est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther; exposé à l'air, il perd son eau de cristallisation en devenant d'abord blanc, puis jaune.

Il existe un sous-sulfate de nickel qu'on obtient sous la forme d'une poudre verte, en précipitant le sel neutre en excès par la potasse, ou en le calcinant légèrement.

Dans ce cas, il est légèrement soluble dans l'eau, et donne une dissolution qui réagit à la manière des alcalis, comme les sous-sels de plomb.

Le sulfate de nickel anhydre absorbe 3 équivalents de gaz ammoniac, et produit un sel ammonié  $\text{NiO}, \text{SO}^3, 3\text{AzH}^3$ .

Le même sulfate, traité par l'ammoniaque liquide, donne naissance à des prismes bleus rectangulaires qui ont pour formule :

SULFATE DE NICKEL ET DE POTASSE.  $(\text{NiO}, \text{SO}^3), (\text{KO}, \text{SO}^3)$ .SULFATE DE NICKEL ET D'AMMONIAQUE.  $(\text{NiO}, \text{SO}^3), (\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3)$ .

Ces deux sulfates doubles sont obtenus en mêlant les sels simples et

faisant évaporer les dissolutions. Le premier se dissout dans 9 parties d'eau froide; le sel d'ammoniaque n'exige que 1 partie 1/2 d'eau pour se dissoudre. Sous le rapport de la forme cristalline et de la composition, ils ont une analogie parfaite avec les sels de protoxyde de fer et de manganèse correspondants, qui sont isomorphes avec eux. Proust, qui a découvert le sel double à base de potasse, a cherché à le purifier par des cristallisations répétées, afin d'obtenir du nickel pur de tout mélange de corps étrangers. Plus tard, M. Thomson a renouvelé cette tentative; mais il est évident que ce sel ne peut être débarrassé par voie de cristallisation des métaux qui forment des sels doubles, isomorphes avec lui.

M. Bette a fait voir que, si plusieurs de ces sels doubles isomorphes de cuivre, de fer, de nickel, de cobalt, de zinc et de magnésie, se trouvent ensemble dans une dissolution, on obtient facilement un sel cristallisé, contenant 1 équivalent de chacun des sels doubles en combinaison avec 13 équivalents d'eau, bien que chaque sel double, pris isolément, ne renferme pas plus de 12 équivalents d'eau.

#### SULFITE DE NICKEL. $\text{NiO},\text{SO}_2$ .

On prépare facilement le sulfite de nickel en introduisant du gaz sulfureux dans un mélange d'oxyde de nickel et d'eau, jusqu'à saturation complète. Une partie du sel reste insoluble sous forme d'une poudre cristalline verte, qui renferme 4 équivalents d'eau. (M. MUSPRATT.)

La solution évaporée sur l'acide sulfurique produit peu à peu des tétraèdres verts renfermant 6 équivalents d'eau.

#### HYPOSULFATE DE NICKEL. $\text{NiO},\text{S}^2\text{O}_5$ .

On obtient sans difficulté l'hyposulfate de nickel en précipitant une solution d'hyposulfate de baryte par le sulfate de nickel. La liqueur filtrée et évaporée donne de longs prismes minces, verts, contenant 6 équivalents d'eau.

Lorsqu'on traite la dissolution de ce sel par l'ammoniaque en excès, il se précipite une poudre blanche. Cette poudre, dissoute à chaud dans l'ammoniaque caustique, laisse déposer, par le refroidissement, des lamelles d'un bleu violet, dont la composition est représentée par la formule:  $\text{NiO},\text{S}^2\text{O}_5,3(\text{AzH}^3)$ .

Ce sel ammoniacal est décomposé par l'eau pure.

#### HYPOSULFITE DE NICKEL. $\text{NiO},\text{S}^2\text{O}_3$ .

Lorsqu'on fait digérer dans un flacon rempli et bien fermé une dissolution aqueuse de sulfite de nickel avec du soufre très-divisé, par l'évaporation dans le vide, le sel se prend en cristaux isomorphes et contenant 6 équivalents d'eau.

Soumis à la chaleur, l'hyposulfite de nickel se décompose et laisse un résidu de sulfure de nickel.

L'hyposulfite neutre mêlé d'abord avec de l'ammoniaque, puis avec de l'alcool, laisse déposer une poudre bleue d'hyposulfite de nickel ammoniacal  $\text{NiO}, \text{S}^2\text{O}^2, 2(\text{AzH}^3), 6\text{HO}$ , qui se décompose à l'air libre.

SÉLÉNIATE DE NICKEL.  $\text{NiO}, \text{SeO}^3$ .

Le séléniate de nickel a beaucoup d'analogie avec le sulfate, mais il ne paraît pas susceptible de cristalliser autrement qu'en octaèdres à base carrée.

(M. MITSCHERLICH.)

Un séléniate double de potassium et de nickel a été préparé par M. de Hauer, ainsi que le sel double de nickel et d'ammoniaque  $(\text{AzH}^3, \text{HO}), \text{SeO}^3 + \text{NiO}, \text{SeO}^3 + 6\text{HO}$ .

Le *sélénite de nickel* se présente sous la forme d'un précipité vert-pomme pâle, qui ne se dissout point dans l'eau. Le sel acide est soluble, et se dessèche en une masse transparente gommeuse.

## PHOSPHATES DE NICKEL.

Le phosphate  $(\text{NiO})^2, \text{PhO}^5$  est pulvérulent, d'un vert clair, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide phosphorique. Il forme avec le phosphate d'ammoniaque un sel double insoluble. On prépare ce phosphate de nickel par double décomposition, ou en traitant le nickel métallique par une dissolution bouillante d'acide phosphorique. D'après M. Rammelsberg, il renfermerait 7 équivalents d'eau.

On prépare un pyrophosphate de protoxyde de nickel  $(\text{NiO})^2, \text{PhO}^5, 6\text{HO}$  sous forme d'une poudre verte, en décomposant le sulfate de protoxyde de nickel par le pyrophosphate de soude. Ce sel est soluble dans l'ammoniaque, les acides minéraux et le pyrophosphate de soude. L'alcool ne le précipite pas d'une dissolution ammoniacale. En faisant bouillir une solution de ce sel dans l'acide sulfureux, il se précipite à l'état cristallin.

(M. SCHWARZENBERG.)

Le métaphosphate  $\text{NiO}, \text{PhO}^5$ , prend naissance quand on chauffe, dans un vase de platine, un mélange de sulfate de nickel et d'acide phosphorique en excès. Il a l'aspect d'une poudre verte tirant sur le jaune.

(M. MADDRELL.)

PHOSPHITE DE NICKEL.  $(\text{NiO})^2, \text{PhO}^3$ .

Le phosphite de nickel est légèrement soluble; préparé par double décomposition, il se précipite sous forme de paillettes cristallines verdâtres, surtout quand on fait bouillir la liqueur pendant que s'opère la précipitation.

L'*hypophosphite*  $\text{NiO}, \text{PhO}$  est vert, très-soluble dans l'eau; il cristallise en cubes ou en octaèdres, et jaunit en s'effleurissant.

## ARSÉNIATE DE NICKEL.

• Quand on décompose un sel de nickel par un arséniate alcalin, on obtient un précipité vert pâle d'arséniate de nickel  $(\text{NiO})^2, \text{AsO}^5$ . Il est in-

soluble dans l'eau et soluble dans les acides; soumis à l'action de la chaleur, il perd son eau de cristallisation et devient d'un jaune clair.

Le minéral connu sous le nom de *nickelblüthe* est un arséniate de nickel hydraté :  $(\text{NiO})^2, \text{AsO}^5, 8\text{HO}$ .

#### ARSÉNITE DE NICKEL.

Ce composé ressemble beaucoup à l'arséniate. Il se dissout dans l'ammoniaque qui le laisse déposer sans altération. Soumis à l'action de la chaleur; il devient noir, dégage des vapeurs d'acide arsénieux et laisse un résidu vert d'arséniate de nickel basique.

#### CARBONATES DE NICKEL.

Le carbonate neutre de nickel est obtenu à l'état anhydre sous la forme d'une poudre cristalline d'un blanc verdâtre, composée de petits rhomboèdres transparents, quand on décompose à la température de  $150^\circ$  le chlorure de nickel par le carbonate de chaux ou le bicarbonate de soude. Il est inattaquable à froid par les acides chlorhydrique et azotique.

(M. DE SÉNARMONT.)

Quand on verse de l'azotate de nickel dans un grand excès de bicarbonate de soude, on obtient un précipité cristallin dont la composition doit être représentée par  $\text{NiO}, \text{CO}^2, 6\text{HO}$ .

(M. H. DEVILLE.)

Le précipité vert-pomme qu'on obtient en versant un carbonate alcalin dans une dissolution d'un sel de nickel, est un sel basique hydraté, qui correspond par sa composition aux précipités qu'on produit, dans des circonstances semblables, avec les sels de zinc ou de cuivre.

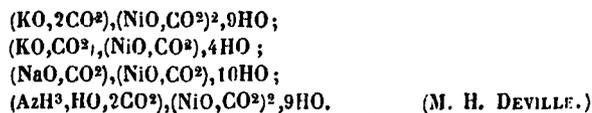
\* Le carbonate de nickel paraît se combiner en plusieurs proportions avec le protoxyde de nickel hydraté.

Le sous-carbonate de nickel est soluble dans un excès de carbonate alcalin : chauffé en vases clos, ce sel laisse un résidu de protoxyde de nickel; calciné au contact de l'air, il se change en sesquioxyde. Il se combine avec l'ammoniaque.

L'oxyde de nickel calciné absorbe peu à peu l'acide carbonique et l'humidité de l'air, en passant du vert au gris.

(PROUST.)

Le carbonate neutre de nickel forme, avec les carbonates alcalins, les combinaisons suivantes :



#### BORATE DE NICKEL.

Le borate de nickel est un précipité vert pâle insoluble dans l'eau, soluble dans les acides. Quand on le fait fondre, il donne un verre d'un rouge hyacinthe.

## CHROMATES DE NICKEL.

Le chromate neutre, obtenu en saturant de l'acide chromique par de l'oxyde de nickel hydraté, est un sel rouge, déliquescent, qui cristallise avec difficulté.

Le chromate basique est un précipité jaune-brun, qu'on produit en traitant le chromate neutre par les alcalis, ou en précipitant une dissolution bouillante de sulfate de nickel par le chromate neutre de potasse. Il est représenté par la formule  $(\text{NiO})_2, \text{CrO}_3, 6\text{HO}$ .

(MM. MALAGUTI et SARZEAUD.)

Quand on traite l'un des sels précédents par l'ammoniaque caustique, on obtient une poudre cristalline, d'un jaune verdâtre, dont la composition correspond à la formule  $(\text{NiO}, \text{CrO}_3), 3\text{AzH}_3, 4\text{HO}$ .

Ce sel est décomposé par l'eau, et perd son ammoniaque à l'air.

## SULFOSELS DE NICKEL.

SULFARSÉNIATE DE NICKEL.  $(\text{NiS})_2, \text{AsS}^5$ .

Le sulfarséniate de nickel se dépose sous forme d'un précipité brun foncé, qui est noir en masse et ne s'altère pas pendant la dessiccation. En employant des dissolutions étendues, le sel ne se précipite pas tout d'abord et la liqueur, qui est d'un brun jaunâtre, conserve pendant quelque temps sa transparence.

SULFARSÉNITE DE NICKEL.  $(\text{NiS})_2, \text{AsS}^3$ .

Le sulfarsénite de nickel se présente sous la forme d'un précipité noir; étant distillé, il abandonne aisément son sulfacide et laisse un résidu affaîssé de sulfure de nickel jaune.

SULFOCARBONATE DE NICKEL.  $\text{NiS}, \text{CS}^2$ .

Le sulfocarbonate de nickel donne une dissolution d'un rouge brun foncé, à peine translucide et noire par réflexion. Dans l'espace de vingt-quatre heures, cette dissolution dépose le sulfosel sous forme d'une poudre noire, après quoi la liqueur qui surnage est transparente et d'un jaune brun.

## MINÉRAUX DE NICKEL.

On peut distinguer les espèces suivantes parmi les minéraux qui contiennent du nickel :

- Oxyde ;
- Sulfure ;
- Protoarséniure  $\text{NiAs}$ , ou *kupfernickel* ;
- Biaséniure  $\text{NiAs}^2$  ;
- Arséniosulfure, ou *nickel gris* ;
- Antimoniosulfure ;

Arséniate (*nickelblüthe*);

Arsénite;

Silicate, ou *pimélite*;

Alliage avec le fer, ou *fer météorique*.

#### KUPFERNICKEL. NiAs.

Ce corps est le minerai de nickel le plus abondant. Il est d'un gris rougeâtre métallique, ressemblant au cuivre; il est amorphe, très-fragile; il répand une odeur d'ail par le choc. Sa densité est 7,65. L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas; il se dissout rapidement dans l'acide azotique et l'eau régale, et se transforme par le grillage en un sous-arséniate de nickel, qui est vert.

Le kupfernichel est souvent mélangé au biarséniure de nickel, qui a pour formule: NiAs<sup>2</sup>.

#### SPEISS.

On donne dans les arts le nom de *speiss* à une matière très-fusible qui s'amasse au fond des creusets dans lesquels on fabrique le smalt. Le speiss peut être considéré comme un arséniosulfure de nickel; il contient environ 49 pour 100 de nickel, 38 d'arsenic, 8 de soufre, et de petites quantités de cobalt, de cuivre et d'antimoine; on trouve quelquefois le speiss cristallisé en octaèdres à base carrée ayant le même aspect que le kupfernichel. Le speiss sert en Allemagne à la préparation du nickel qui entre dans la composition du packfong.

#### EXTRACTION DU NICKEL.

Quelques pyrites de fer magnétiques contiennent environ 3 pour 100 de nickel: on les exploite avec avantage dans certaines localités, et notamment en Suède; elles fournissent un métal qui ne contient pas d'arsenic et qui est par conséquent très-propre à la fabrication du maillechort.

Le nickel se retire le plus souvent du kupfernichel ou du speiss. La séparation de ce métal d'avec l'arsenic présente souvent de grandes difficultés. On commence par réduire le minerai en poudre, et on le grille à plusieurs reprises, soit seul, soit avec du charbon, pour volatiliser la plus grande partie de l'arsenic. Il reste toujours après ces grillages une certaine quantité d'arsenic que l'on enlève par l'une des méthodes suivantes:

*Première méthode.* — On grille d'abord la mine seule avec précaution, pour qu'elle ne fonde pas, puis on la chauffe avec du charbon. Quand on a dégagé ainsi le plus possible d'arsenic, on fait dissoudre le résidu dans l'eau régale, de manière à transformer l'arsenic restant en acide arsénique. La liqueur est évaporée à sec; on la reprend par l'eau, et on la précipite avec précaution par du carbonate de soude: on obtient d'abord un

précipité blanc d'arséniate d'antimoine; lorsque le précipité commence à se colorer, on ajoute dans la liqueur du perchlorure de fer, et l'on y verse de nouveau du carbonate de soude: il se forme alors de l'arséniate de peroxyde de fer qui est blanc, et, quand tout l'arsenic est précipité, on voit apparaître l'hydrate jaune de peroxyde de fer. Lorsque la dissolution ne laisse plus déposer de précipité jaune par le carbonate alcalin, on est certain qu'elle ne contient plus que du cobalt et du nickel: en continuant à ajouter du carbonate de soude, on précipite les carbonates de cobalt et de nickel, que l'on peut séparer l'un de l'autre par l'une des méthodes que nous exposerons quand nous traiterons de la séparation du nickel et du cobalt.

(M. BERTHIER.)

*Deuxième méthode.* — Cette méthode consiste à griller d'abord la mine et à la mélanger avec du fer métallique; on fait dissoudre le tout dans l'eau régale; on évapore à sec; le résidu, repris par l'eau, laisse une grande quantité d'arséniate de peroxyde de fer.

La liqueur contient encore de l'arséniate de fer, que l'on précipite par une addition convenable de carbonate de soude; elle peut aussi retenir du cuivre dont on détermine la précipitation au moyen de l'acide sulfhydrique.

(M. BERTHIER.)

*Troisième méthode.* — Lorsque l'arséniure de nickel est pur, on en extrait facilement le nickel, en chauffant au rouge sombre, dans un creuset de Hesse, un mélange de 1 partie d'arséniure de nickel, de 3 parties de carbonate de potasse et de 3 parties de soufre. Le soufre se combine avec le nickel, l'arsenic et le potassium, et il se produit en même temps une certaine quantité de sulfate de potasse. La masse fondue et refroidie est grossièrement pulvérisée et traitée par l'eau, qui dissout le sulfate de potasse, l'excès de sulfure de potassium et du sulfarséniate de potassium, c'est-à-dire une combinaison soluble de sulfure d'arsenic et de sulfure de potassium. L'eau laisse une poudre cristalline, insoluble, douée de l'éclat métallique, qui consiste en sulfure de nickel complètement dépouillé d'arsenic. Pour convertir ce sulfure en sels de nickel purs, il suffit de le traiter par l'acide azotique ou par l'acide sulfurique: on peut aussi le transformer, par le grillage, en oxyde de nickel. (M. WÖHLER.)

*Quatrième méthode.* — On attaque dans une chaudière de plomb l'arséniure de nickel par un mélange de spath fluor et d'acide sulfurique. Il se forme du fluorure d'arsenic qui est volatil; on calcine ensuite la masse dans un creuset, afin de volatiliser l'excès d'acide sulfurique; il reste un sel de nickel qui ne contient plus de traces d'arsenic. (M. LIEBIG.)

*Cinquième méthode.* — Cette méthode, perfectionnée par M. Bredberg, est employée à Kiefva, en Suède, pour le traitement d'une pyrite magnétique contenant du cuivre et du nickel. Le minerai est d'abord grillé en tas, puis fondu dans un haut fourneau avec addition de quartz; la plus grande partie du fer passe dans les scories à l'état de silicate, comme dans le traitement des minerais de cuivre. On obtient ainsi une matte contenant environ 6 pour 100 de nickel, du cuivre, du fer, et

quelquefois un peu de soufre. Cette matte est réduite en une poudre grossière et grillée sur la sole d'un four à réverbère; on la soumet à une nouvelle fusion dans un haut fourneau, et l'on arrive, après un certain nombre de grillages et de fusions, à obtenir des mattes très-riches en nickel. Le dernier produit de ces opérations est un alliage formé de 70 à 80 pour 100 de nickel, 18 à 22 de cuivre, 1,5 à 2,5 de fer. Cet alliage est réduit en petits fragments et versé dans le commerce sous le nom de *nickel cristallisé*. On peut en retirer du nickel pur par les méthodes qui servent à effectuer la séparation du nickel, du fer et du cuivre.

*Sixième méthode.* — Le mélange de minerai grillé et d'acide sulfurique concentré est exposé dans un creuset à une douce chaleur qui ne doit pas dépasser le rouge, de manière que l'excès d'acide sulfurique puisse se volatiliser.

Le sulfate dissous dans l'eau est additionné de sulfate de potasse, puis le mélange est évaporé jusqu'au point de cristallisation. Il se forme ainsi un sulfate double de potasse et de nickel qui ne renferme point d'arsenic. (MM. PROUST ET RICHTER.)

Pour éviter le grillage, qui exige beaucoup de temps, le minerai de nickel peut être dissous dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique; une partie de l'arsenic cristallise alors, pendant le refroidissement, à l'état d'acide arsénieux. Le sulfate de potasse est ensuite ajouté à la liqueur comme précédemment. (M. THOMSON.)

*Septième méthode.* — Le minerai, ayant été grillé et fortement calciné, est dissous dans l'acide nitrique. Cette dissolution saturée par l'ammoniaque est additionnée d'acétate de plomb jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; celui-ci consiste en un mélange de sous-arséniat de plomb et d'arséniat de fer, et la liqueur est rendue acide par de l'acide acétique, qui ne peut pas retenir en dissolution ces deux sels. Un courant d'hydrogène sulfuré passant ensuite dans la liqueur, précipite l'excès d'oxyde de plomb.

*Huitième méthode.* — Le minerai pulvérisé et non grillé est introduit dans un petit appareil distillatoire, à travers lequel on fait passer lentement un courant de chlore gazeux. En chauffant très-doucement la poudre, il se forme des chlorures d'arsenic et de soufre. Ces deux chlorures distillent, tandis qu'il reste dans la cornue des chlorures de nickel, de fer, et de cobalt exempts d'arsenic et solubles dans l'eau.

*Neuvième méthode.* — Le minerai destiné au traitement doit être réduit en poudre fine et grillé avec soin afin de chasser le soufre et la majeure partie de l'arsenic. Le produit de cette opération est dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré auquel on ajoute une quantité de bisulfite de soude telle, que l'acide sulfureux se trouve en grand excès. Le tout est soumis à l'ébullition pour compléter la réduction de l'acide arsénieux et chasser l'excès d'acide sulfureux employé.

Dans la liqueur acide encore tiède, on fait passer un courant de gaz acide sulfhydrique pour précipiter le reste de l'arsenic en même temps

que le cuivre, l'antimoine, le plomb, le bismuth. Le précipité est recueilli au bout de 12 heures et séparé par filtration des sulfures produits ; puis on évapore à sec la liqueur claire contenant, outre le nickel, un peu de cobalt et du fer.

Le résidu de l'évaporation traité par l'eau donne une solution claire à peu près neutre ; on la traite par le chlore ou par le chlorate de potasse après addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique ; le fer et le cobalt passent ainsi à l'état de perchlorures ; on ajoute alors du carbonate de baryte ou du carbonate de chaux pour précipiter à l'état de sesquioxyde les métaux chlorurés : la séparation est complète à la température de l'ébullition.

La liqueur renferme ordinairement assez d'acide sulfurique provenant de l'oxydation de l'acide sulfureux par l'acide arsénique, pour faire passer à l'état de sulfate insoluble la baryte ou la chaux qui a servi à la réaction ; dans le cas d'insuffisance de cet acide, on en ajoute après la réaction une certaine quantité, de manière à n'avoir à faire qu'une filtration pour séparer à la fois les oxydes métalliques précipités, le sulfate insoluble produit et l'excès du carbonate alcalino-terreux qu'on a dû employer.

La liqueur filtrée ne renferme plus que du nickel ; on la traite par un carbonate alcalin en dissolution ; le précipité recueilli, lavé et calciné, constitue de l'oxyde de nickel chimiquement pur dont on peut extraire facilement le métal.

Le procédé décrit est également applicable au produit résultant de l'action de l'eau régale ou de l'acide azotique sur le speiss et le nickel d'Allemagne ; il faut avoir soin seulement dans ce cas de chasser tout l'acide azotique contenu dans le mélange.

Après s'être procuré, par l'une ou l'autre de ces méthodes, une dissolution de nickel exempte d'arsenic, il faut précipiter le fer au moyen du carbonate de potasse. Il se fait une vive effervescence et il se dépose un sous-sel de fer avant que tout l'acide libre soit saturé dans la liqueur. Le cuivre est ensuite précipité en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers la liqueur qui finit par ne plus retenir que de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de cobalt, qu'on sépare comme nous le verrons plus loin.

#### PRÉPARATION DU NICKEL MÉTALLIQUE.

Le nickel est livré au commerce, soit sous forme de grumeaux, ainsi que le produisent les usines anglaises, soit sous forme de cubes, soit enfin sous forme de lingots fondus.

Quel qu'ait été le mode d'extraction employé, le nickel se présente toujours, à la fin des opérations, à l'état de carbonate ou d'oxyde hydraté très-volumineux. On lave soigneusement le précipité, puis on l'étale sur des filtres où sa dessiccation est commencée à l'air libre et terminée à l'étuve. On le sépare ensuite, soit en petits fragments irrégu-

liers, soit en petits cubes que l'on découpe en leur donnant environ 0<sup>m</sup>,02 de côté.

La réduction à l'état métallique a lieu par cémentation ; on se sert pour cela de cylindres verticaux en terre réfractaire, placés dans un fourneau dont la flamme les entoure de tous côtés. Ces cylindres, ouverts à la partie supérieure, se terminent inférieurement en un tronc de cône dont la petite base est située au-dessous de la grille et sert au défournement. On jette par le haut du cylindre les grumeaux ou les cubes d'oxyde, en les mélangeant de poussier de charbon de bois ; puis on chauffe fortement. Sous l'influence de l'oxyde de carbone, l'oxyde de nickel se réduit, en conservant au métal la forme de grumeaux ou de cubes qu'il possédait d'abord. De temps en temps, on fait tomber par l'orifice inférieur une portion du métal réduit et l'on introduit, par la partie supérieure, une charge nouvelle, de telle sorte que l'opération présente une certaine continuité.

Quant aux lingots de nickel fondus, ils sont obtenus en soumettant aux températures les plus élevées du feu de forge le métal ainsi réduit.

(Extrait du *Dictionnaire de Chimie industrielle.*)

---

## COBALT

ÉQUIVALENT : Cb = 369,00. (BERZELIUS.)

---

M. Regnault admet le nombre 362,50 pour l'équivalent du cobalt. Par l'analyse de l'oxalate de protoxyde de cobalt, M. Schneidera obtenu 375, et dernièrement M. W. J. Russell, en réduisant par l'hydrogène le protoxyde brun, est arrivé au nombre 367,125, qui se rapproche beaucoup de celui trouvé par ce même chimiste pour l'équivalent du nickel.

**HISTORIQUE.** — Le cobalt a été isolé en 1733 par le chimiste suédois Brand. Dès le milieu du xvi<sup>e</sup> siècle, les minerais de cobalt étaient employés pour colorer le verre en bleu.

**PROPRIÉTÉS.** — Le cobalt peut être obtenu en culot; il a quelquefois la blancheur de l'argent et peut prendre un beau poli. Il est malléable; cependant, s'il contient du charbon ou de l'arsenic, il devient cassant. Sa cassure est à grains très-fins et ressemble à celle de l'acier. Sa densité paraît être 8,6. Il est très-magnétique; mais une très-petite quantité d'arsenic suffit pour lui faire perdre cette propriété.

Le cobalt est aussi difficile à fondre que le fer, et il est fixe comme ce dernier métal. Il se conserve sans altération dans l'air et dans l'eau à la température ordinaire; mais il s'oxyde rapidement à une température élevée; il brûle alors avec une flamme rouge.

Les acides sulfurique et chlorhydrique le dissolvent lentement avec dégagement d'hydrogène. L'acide azotique l'attaque, au contraire, avec énergie.

Le nickel et le cobalt, sont susceptibles de devenir passifs à la manière du fer.

En présence de l'acide azotique fumant, ces deux métaux n'acquièrent qu'un état passif de courte durée, mais leur passivité devient stable quand, après avoir été bleuis à la lampe à alcool ou sur un feu de charbon, ils sont plongés tout chauds dans cet acide; à partir de ce moment, ils se comportent comme le fer passif; seulement ils sont moins négatifs que lui dans l'acide azotique.

Le cobalt s'unit directement au chlore, au soufre, au phosphore et à l'arsenic.

Il est très-difficile d'obtenir ce métal à l'état de pureté; le cobalt retient presque toujours des traces de fer, d'arsenic ou de nickel.

**PRÉPARATION.** — On prépare le cobalt métallique en réduisant l'oxyde de cobalt par le charbon, ou en calcinant à une température élevée l'oxalate de cobalt.

L'oxyde de cobalt est également réduit par l'hydrogène, et si l'opération s'est faite à une température peu élevée, le métal est pyrophorique comme le fer préparé dans les mêmes circonstances. Le chlorure de cobalt soumis au rouge à l'action de l'hydrogène, donne de l'acide chlorhydrique et du cobalt métallique.

On obtient le cobalt sous forme d'éponge adhérente, qui se pulvérise facilement, en portant au rouge, dans un creuset luté, un mélange intime de protoxyde pur des fabriques et de 10 à 12 pour 100 d'amidon recouvert de charbon en poudre.

#### COMBINAISONS DU COBALT AVEC L'OXYGÈNE.

Le cobalt forme en se combinant avec l'oxygène les composés suivants :

Protoxyde.....	=	$\text{CbO}$ ;
Sesquioxyde.....	=	$\text{Cb}^2\text{O}^3$ ;
Oxyde intermédiaire.....	=	$\text{Cb}^3\text{O}^4 = \text{CbO}, \text{Cb}^2\text{O}^3$ ;
Autre oxyde intermédiaire.	=	$\text{Cb}^6\text{O}^7 = (\text{CbO})^4, \text{Cb}^2\text{O}^3$ .
Acide cobaltique.....	=	$\text{Cb}^3\text{O}^5$ ou $\text{CbO}^3$ ;

#### PROTOXYDE DE COBALT. $\text{CbO}$ .

Cb. ....	369,00	.....	78,68
O. ....	100,00	.....	21,32
	<hr/>		<hr/>
	469,00		100,00

On obtient le protoxyde de cobalt anhydre sous la forme d'une poudre amorphe d'un vert-olive foncé, en calcinant au rouge, à l'abri de l'air, le protoxyde de cobalt hydraté ou le carbonate de cobalt.

On prépare le protoxyde de cobalt hydraté en traitant un sel de cobalt par la potasse caustique; sa couleur est rosé; il a pour formule  $\text{CbO}, \text{HO}$ .

Le précipité bleu qui se forme lorsqu'on décompose les sels de cobalt par un faible excès de potasse, n'est pas de l'oxyde de cobalt, comme on l'a cru pendant longtemps, mais un sel basique.

Le précipité bleu, bouilli pendant quelque temps, devient peu à peu violet, et quelquefois d'un rouge sale. Ce précipité est de l'hydrate de cobalt.

(PROUST.)

Calciné dans une cornue, il donne de l'eau, et laisse l'oxyde avec sa couleur d'un gris cendré.

L'oxyde de cobalt chauffé au contact de l'air absorbe l'oxygène et se transforme en oxyde intermédiaire  $\text{Cb}^3\text{O}^4$ . L'hydrate d'oxyde de cobalt, laissé pendant quelque temps dans de l'eau aérée, se change en un corps d'un vert sale, qui paraît être un hydrate d'oxyde intermédiaire.

L'oxyde de cobalt est réduit facilement par l'hydrogène à une haute température.

Le protoxyde de cobalt fondu avec du verre ou du borax produit des

teintes d'un bleu très-pur, qui résistent aux températures les plus élevées des fours à porcelaine, et sont par conséquent du nombre des couleurs *au grand feu*. Il suffit d'une trace de cet oxyde pour donner aux fondants une couleur bleue très-sensible. Le borax, coloré par l'oxyde de cobalt et traité par l'eau, laisse déposer un précipité d'un bleu foncé.

L'oxyde de cobalt se combine par voie sèche avec les alcalis et d'autres oxydes métalliques; lorsqu'on le chauffe au creuset d'argent avec de la potasse, on obtient une combinaison d'un très-beau bleu, qui se décompose par le contact de l'eau.

L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque dissolvent l'oxyde de cobalt; la liqueur prend une teinte d'un jaune rougeâtre.

L'oxyde de cobalt se combine sous l'influence de la chaleur avec la magnésie, l'alumine, l'oxyde de zinc: la combinaison de l'oxyde de cobalt avec la magnésie est rose; celle produite avec l'alumine est d'un bleu magnifique; on l'obtient en mêlant un sel d'alumine exempt de fer, par exemple l'alun de Rome, avec une dissolution de cobalt parfaitement pure, précipitant la liqueur par un alcali, lavant le précipité avec soin, le desséchant et le calcinant fortement. Cette même combinaison est encore obtenue en versant du nitrate de cobalt sur de l'alumine déjà précipitée, faisant dessécher le mélange et calcinant le résidu. La couleur bleue de ce produit peut servir à reconnaître l'alumine au chalumeau. La masse devient bleue par la calcination, mais il faut prendre garde qu'elle n'entre en fusion, car alors elle bleuirait, même quand elle ne contiendrait point d'alumine. La combinaison de l'oxyde de cobalt avec l'oxyde de zinc est d'un beau vert (vert de Rinmann). Ces deux dernières combinaisons sont employées comme couleurs.

L'hydrate de protoxyde de cobalt se dissout à l'aide de la chaleur dans un grand nombre de sels ammoniacaux et en chasse l'ammoniaque.

L'oxyde de cobalt est employé pour colorer le verre et la porcelaine en bleu.

SESQUIOXYDE DE COBALT.  $Cb^3O^3$ .

Cb <sup>3</sup> .....	738,00		71,09
O <sup>3</sup> .....	300,00		28,91
	1038,00		100,00

Cet oxyde est noir; il peut être anhydre ou hydraté; il se décompose par l'action de la chaleur et se transforme en oxyde intermédiaire  $Cb^3O^4$ . On obtient le sesquioxyde de cobalt cristallisé en maintenant le protoxyde pendant longtemps en fusion avec de la potasse. (M. BECQUEREL.)

Le sesquioxyde de cobalt joue le rôle d'une base faible; il se dissout dans quelques acides, surtout dans l'acide acétique, et forme des liqueurs brunes qui, par la plus faible élévation de température, dégagent de l'oxygène et se transforment en sels de protoxyde. Le sesquioxyde de cobalt se dissout également à froid dans l'acide chlorhydrique; cette dissolution se décompose par la chaleur et dégage du chlore. La lumière y

détermine aussi un commencement de décomposition : il se dégage de l'oxygène et du chlore.

L'hydrate de sesquioxyde de cobalt n'est pas altéré par l'ammoniaque, tandis qu'il est dissous en vert, avec un dégagement d'acide carbonique, par l'oxalate d'ammoniaque.

L'acide oxalique se combine avec le sesquioxyde de cobalt, et produit une liqueur verte qui dégage de l'acide carbonique lorsqu'on la fait chauffer. La couleur que prend la dissolution est due à un oxyde intermédiaire qui reste uni à l'acide oxalique. (M. WINCKELBLECH.)

PRÉPARATION. — On prépare le sesquioxyde de cobalt à l'état hydraté en soumettant l'azotate de cobalt à une légère calcination, ou en chauffant à l'air, au rouge sombre, le cobalt réduit par l'hydrogène.

On obtient encore cet oxyde à l'état d'hydrate en faisant passer un courant de chlore dans de l'eau qui tient en suspension de l'hydrate de protoxyde ou du carbonate de cobalt; l'hydrate ainsi produit a pour composition :  $\text{Cb}^2\text{O}^3, \text{HO}$ .

#### OXYDES DE COBALT INTERMÉDIAIRES.

L'oxyde intermédiaire  $\text{Cb}^3\text{O}^4 = \text{CbO}, \text{Cb}^2\text{O}^3$  est noir; on le prépare à l'état anhydre en calcinant du sesquioxyde de cobalt, ou en chauffant au contact de l'air du protoxyde de cobalt; l'hydrate prend naissance lorsqu'on abandonne de l'hydrate de protoxyde dans de l'eau aérée; sa couleur est alors d'un vert sale. Il peut se combiner avec l'acide oxalique sans éprouver de décomposition, et forme un sel qui est vert.

L'oxyde intermédiaire  $\text{Cb}^3\text{O}^4$ , exposé à la chaleur blanche, ne laisse pour résidu que du protoxyde de cobalt.

On a signalé l'existence d'un nouvel oxyde intermédiaire, ayant pour formule :  $\text{Cb}^6\text{O}^7 = 4\text{CbO}, \text{Cb}^2\text{O}^3$ , que l'on obtient en chauffant à l'air du carbonate de cobalt. (M. BEETZ.) Il est probable que les oxydes de cobalt  $\text{CbO}$  et  $\text{Cb}^2\text{O}^3$ , semblables aux oxydes de fer, peuvent se combiner entre eux en plusieurs proportions.

#### ACIDE COBALTIQUE.

L'existence de l'acide cobaltique, toujours admise en théorie, a été rendue probable par la découverte des composés à base d'oxycobaltique que M. Fremy a fait connaître il y a quelques années.

On est parvenu récemment à obtenir une combinaison de cet acide avec la potasse en faisant fondre avec cette base, au contact de l'air, l'oxyde de cobalt et ses combinaisons aussi bien que le sesquioxyde et les composés de cet oxyde. Ces corps se dissolvent dans l'alcali avec une belle couleur bleue, qui devient brune lorsque la fusion est continuée plus longtemps : il se forme alors un cobaltate de potasse que l'on peut séparer de la potasse en excès et du peroxyde de potassium formé en traitant le tout par l'eau; cette réaction s'opère avec dégagement d'oxygène.

Les cristaux sont noirs, insolubles dans l'eau; l'acide chlorhydrique étendu ne les attaque pas; mais ils sont décomposés par l'acide concentré avec dégagement de chlore; ils se dissolvent dans les oxacides concentrés en donnant de l'oxygène. (M. SCHWARZENBERG.)

M. Winkler vient de reconnaître que l'acide cobaltique prend encore naissance lorsqu'on fait bouillir des préparations cobaltiques, et notamment du cobalt en éponge, avec une dissolution concentrée de potasse caustique, jusqu'à ce qu'il se soit formé une dissolution d'un beau bleu. On laisse alors déposer et l'on filtre sur de l'asbeste.

L'analyse du nouvel acide a été faite par M. Winkler en dosant l'acide sulfurique qui a pu être produit au moyen de l'acide sulfureux qu'on a fait réagir sur une quantité connue de cobaltate de potasse. Cette analyse a conduit à la formule  $\text{CbO}^3$ . M. H. Rose admet  $\text{Cb}^3\text{O}^5$  et pense qu'on peut regarder les cristaux noirs obtenus par M. Schwarzenberg comme une combinaison de deux équivalents d'un oxyde  $\text{CbO}^2$  avec un équivalent de protoxyde  $\text{CbO}$ , de la potasse et de l'eau.

Le cobaltate de potasse est le seul sel de ce genre qu'on ait encore préparé. Il s'altère facilement. Abandonnée à elle-même, sa dissolution se recouvre d'une pellicule d'oxyde de cobalt hydraté en perdant sa couleur bleue. Le chlore gazeux décompose rapidement le cobaltate de potasse avec émission d'oxygène. (M. WINKLER.)

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE COBALT.

Les principaux sels de cobalt sont à base de protoxyde; dissous dans une grande quantité d'eau, ils sont d'un beau rose fleur de pêcher, ou d'un rouge grenat; lorsque leur dissolution est concentrée, ou quand elle est acide, ils deviennent quelquefois bleus. Les sels cristallisés sont rouges. Les sels solubles calcinés ou les sels insolubles seulement desséchés peuvent être roses, lilas ou bleus. Leur saveur est astringente, faiblement métallique; leur réaction est toujours acide. Ils se reconnaissent aux caractères suivants :

*Potasse.* — Précipité bleu qui est un sel basique; ce précipité devient rose par un excès d'alcali, et prend une teinte d'un vert sale en se suroxydant. La présence des matières organiques empêche la précipitation.

*Ammoniaque.* — Précipité bleu, devenant vert et se dissolvant ensuite dans un excès de réactif en produisant une liqueur d'un brun rougeâtre. Lorsque cette dissolution ammoniacale contient un grand excès de sel ammoniac, elle n'est pas précipitée par la potasse.

*Carbonate de potasse.* — Précipité rouge de carbonate basique.

*Carbonate d'ammoniaque.* — Précipité rouge, soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

*Phosphate de soude.* — Précipité bleu-violet de phosphate de cobalt.

*Arséniate de soude.* — Précipité rose d'arséniate de cobalt.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité vert sale devenant gris.

*Cyanoferride de potassium.* — Précipité d'un rouge foncé.

*Tannin.* — Pas de précipité.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif; les matières organiques ne s'opposent pas à cette précipitation.

*Acide sulfhydrique.* — Pas de précipité, si l'acide du sel est énergique et en excès; en présence d'un excès d'acétate de soude, les sels de cobalt sont complètement précipités en noir par l'acide sulfhydrique.

*Sulfures solubles.* — Précipité noir de sulfure de cobalt.

Les sels de cobalt se reconnaissent très-facilement au chalumeau; la plus petite quantité d'un de ces sels colore en bleu le borax, le sel de phosphore ou l'alumine.

Lorsque la substance, outre le cobalt, contient beaucoup de manganèse ou de fer, la perle devient violette dans le premier cas, et verte dans le second. Si l'on traite ensuite cette perle par la flamme de réduction, la couleur du manganèse disparaît; celle du fer se transforme en vert-bouteille, et la perle devient alors d'un bleu pur, ou d'un bleu verdâtre.

(MM. BERZELIUS ET PLATTNER.)

S'il se trouvait dans l'essai une certaine quantité de nickel et de cuivre, ces deux métaux s'oxyderaient après le cobalt et altéreraient la teinte bleue de la perle; il suffit alors de chauffer la perle avec du charbon, à la flamme de réduction, pour faire passer le nickel et le cuivre à l'état métallique, et la teinte devient d'un bleu pur.

Les sels de cobalt, traités par la soude sur le charbon, sont réduits en une poudre grise, magnétique, formée de cobalt métallique.

#### DOSAGE DU COBALT ET DU PROTOXYDE DE COBALT.

On précipite ordinairement le cobalt de ses dissolutions au moyen de la potasse: il se forme d'abord un précipité bleu qui passe au vert au bout de quelques instants; l'opération doit être faite à chaud; le précipité est lavé à l'eau chaude, desséché, calciné et pesé.

Lorsqu'on veut obtenir des résultats très-exacts, on ne doit pas doser le cobalt à l'état de protoxyde; car ce corps, calciné au contact de l'air, absorbe de l'oxygène et éprouve des changements de poids qui rendraient l'analyse incertaine. Il est mieux alors de transformer, après la calcination, l'oxyde de cobalt en cobalt métallique au moyen d'un courant d'hydrogène bien sec, et de déduire du poids du cobalt, la quantité d'oxyde. La réduction s'opère au moyen de l'appareil déjà décrit page 20.

Si l'oxyde de cobalt se trouve dissous dans l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique ou l'eau régale, et si la dissolution ne contient pas d'autre substance fixe, on la concentre, puis on l'évapore à siccité, et on opère la réduction du résidu au moyen de l'hydrogène.

Si la dissolution contient des sels ammoniacaux, on doit décomposer

ces sels par un excès de carbonate de potasse, ou mieux, précipiter le cobalt au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque; on lave le sulfure obtenu avec une eau contenant du sulfhydrate d'ammoniaque, on le dissout dans l'eau régale, et l'on précipite l'oxyde de cobalt au moyen de la potasse.

On précipite encore l'oxyde de cobalt de ses dissolutions concentrées au moyen du nitrite de potasse, et on peut, d'après M. Fischer, employer avec avantage ce mode de précipitation pour séparer l'oxyde de cobalt des autres oxydes métalliques. Par l'action de ce réactif, il se précipite un sel jaune contenant le cobalt à l'état de sesquioxyde  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . On lave ce sel avec une dissolution de chlorure de potassium ou de sulfate de potasse et on le dissout dans l'acide chlorhydrique; dans cette dissolution, l'oxyde de cobalt est précipité par l'hydrate de potasse.

(M. H. ROSE.)

#### DOSAGE DU SESQUIOXYDE DE COBALT.

On réduit le sesquioxyde à l'état de cobalt métallique par l'action de l'hydrogène.

Dans les combinaisons solides, le meilleur moyen de déterminer la quantité du sesquioxyde de cobalt est la méthode volumétrique. On opère comme pour le manganèse.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE COBALT ET DE L'OXYDE DE NICKEL.

De nombreuses méthodes ont été proposées, pour la séparation de ces deux oxydes; voici les principales :

1° On mêle la dissolution des deux oxydes avec une quantité d'ammoniaque suffisante pour que ces oxydes entrent en dissolution. On traite ensuite la liqueur étendue par un grand excès de potasse, qui précipite l'oxyde de nickel et laisse l'oxyde de cobalt en dissolution. Dans la liqueur filtrée, on précipite le dernier oxyde par le sulfure d'ammonium, puis on traite le sulfure de cobalt résultant comme il a été dit plus haut.

(M. PHILIPS.)

2° Les deux métaux sont précipités à l'état d'oxydes hydratés au moyen de la potasse, et l'on fait passer dans le mélange un courant de chlore. L'oxyde de cobalt se transforme en sesquioxyde de cobalt qui est insoluble, tandis que l'oxyde de nickel se dissout dans un excès de chlore.

(M. BERTHIER.)

3° On précipite les deux oxydes de leur dissolution par l'hydrate de potasse. On traite le précipité par un excès d'acide oxalique qui dissout l'oxyde de fer, s'il en existe dans le précipité, et forme des oxalates de nickel et de cobalt insolubles; ces deux sels sont dissous dans un excès d'ammoniaque, et la liqueur est abandonnée à l'air. Le sel de nickel se précipite sous la forme d'une poudre verte, tandis que le cobalt reste en dissolution à l'état de sel double ammoniacal, d'une couleur rouge; on retire ensuite par la calcination les oxydes contenus dans les oxalates ammoniacaux de nickel et de cobalt.

(M. LAUGIER.)

4° Les deux oxydes sont dissous dans un excès d'acide chlorhydrique; on étend la dissolution d'une grande quantité d'eau, et l'on y fait passer un courant de chlore jusqu'à saturation complète.

Tout le protochlorure de cobalt passe à l'état de sesquichlorure, tandis que le protochlorure de nickel n'éprouve aucun changement. La dissolution est abandonnée pendant douze ou quinze heures à la température ordinaire avec un excès de carbonate de baryte. Le sesquioxyle de cobalt se précipite et se mêle à l'excès de carbonate de baryte. On lave le précipité avec de l'eau froide, puis on le dissout dans l'acide chlorhydrique, et, après avoir séparé toute la baryte par l'acide sulfurique, on précipite l'oxyde de cobalt par la potasse caustique.

La dissolution dont on a séparé l'oxyde de cobalt par un excès de carbonate de baryte, est d'un vert pur; elle ne contient pas la plus légère trace d'oxyde de cobalt. La baryte est éliminée par un excès d'acide sulfurique, et l'oxyde de nickel est précipité par une dissolution de potasse.

(M. H. ROSE.)

5° Cette cinquième méthode est fondée sur la propriété que présente le cyanure double de nickel et de potassium d'être décomposé par les acides étendus, tandis que le composé correspondant du cobalt résiste à leur action.

On ajoute à la dissolution acide des deux oxydes, du cyanure de potassium jusqu'à ce que le précipité qui s'est d'abord formé se soit redissous. La liqueur est maintenue pendant quelques instants à l'ébullition, abandonnée ensuite au refroidissement, et sursaturée par de l'acide sulfurique étendu qui forme un précipité verdâtre.

La dissolution contient le cobalt à l'état de cyanure double alcalin, tandis que le précipité retient tout le nickel.

(M. LIEBIG.)

6° M. Thompson recommande encore la méthode suivante: on dissout, dans un excès d'acide chlorhydrique, 3 parties du mélange des deux oxydes et l'on y ajoute 10 parties de chlorure de calcium et autant de sel ammoniac, puis on chasse, au bain-marie, l'excès d'acide. Le résidu salin est repris par 150 parties d'eau et additionné de 20 parties de carbonate d'ammoniaque en solution aqueuse. On porte le tout à l'ébullition, on filtre et on lave le précipité avec du carbonate d'ammoniaque; la liqueur doit renfermer tout le nickel, et le précipité le cobalt en totalité.

7° On peut enfin séparer l'oxyde de cobalt de l'oxyde de nickel en opérant comme il a été indiqué précédemment (page 37), lorsqu'on a traité de la séparation du protoxyde de manganèse et de la magnésie au moyen de l'oxyde puce de plomb.

(M. GIBBS.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE COBALT ET DE L'OXYDE DE CHRÔME.

Cette séparation s'opère de la même manière que celle de l'oxyde de chrôme et des oxydes de fer et de manganèse.

## SÉPARATION DE L'OXYDE DE COBALT ET DU SESQUIOXYDE DE FER.

L'oxyde de cobalt est séparé du sesquioxyde de fer de la même manière que le protoxyde de manganèse, au moyen de l'ammoniaque ou mieux encore du succinate d'ammoniaque. Mais la séparation ne se fait pas complètement; on peut constater au moyen du chalumeau la présence de traces de cobalt dans l'oxyde de fer précipité. Le carbonate de baryte ne peut pas être employé non plus pour obtenir une séparation complète, car une partie de l'oxyde de cobalt se précipite toujours avec l'oxyde de fer.

La méthode suivante permet de séparer plus complètement le cobalt du fer. On dissout les deux oxydes dans l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, et l'on ajoute, avec précaution, de la potasse, en remuant constamment, jusqu'à ce que la liqueur soit presque saturée, de manière cependant qu'elle conserve une légère réaction acide. Une petite quantité d'oxyde de fer reste en dissolution; mais elle se précipite complètement à l'état de sel basique lorsqu'on fait bouillir la liqueur. On filtre pour séparer le sel basique, on le lave à l'eau bouillante, et le cobalt qui est resté en dissolution est ensuite précipité au moyen de la potasse.

Dans l'application de cette méthode, il faut éviter la présence de l'acide azotique, car l'azotate basique de peroxyde de fer est assez soluble dans l'eau.

(M. SCHEERER.)

La méthode la plus rigoureuse est celle dans laquelle on ajoute de l'acétate de soude à la dissolution neutre des deux oxydes en faisant bouillir le tout. L'oxyde de fer qui se précipite est complètement pur d'oxyde de cobalt. Ce dernier peut ensuite être précipité par le sulfure d'ammonium.

La méthode la plus facile pour séparer les deux oxydes de fer et de cobalt est de les précipiter tous deux en même temps par l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfures, et de traiter ces sulfures par l'acide chlorhydrique étendu.

Si cependant les deux oxydes se trouvent dans une dissolution acide, ne contenant pas toutefois d'acide azotique, on sursature par l'ammoniaque et on les précipite à l'état de sulfures par le sulfure d'ammonium. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique très-étendu qui dissout seulement le sulfure de fer et laisse le sulfure de cobalt insoluble.

(M. H. ROSE.)

On a apporté à cette méthode une modification qui consiste à transformer en sulfures les deux oxydes à l'état sec, en les calcinant dans un courant d'hydrogène sulfuré. On traite ensuite par l'acide chlorhydrique étendu; mais cette méthode n'est pas très-rigoureuse. (ÉBELMEN.)

Les méthodes volumétriques peuvent encore être employées: on dissout la combinaison dans l'acide chlorhydrique, on y fait passer le fer à l'état de protoxyde au moyen du zinc métallique, et on détermine le protoxyde de fer au moyen de l'hypermanganate de potasse.

## SÉPARATION DE L'OXYDE DE COBALT ET DU PROTOXYDE DE FER.

Le protoxyde est d'abord transformé en sesquioxyde de fer, et alors on opère comme il vient d'être dit. — Si l'on sépare les métaux sous forme de sulfures au moyen de l'acide chlorhydrique très-étendu, il n'est pas nécessaire d'opérer l'oxydation du protoxyde de fer.

Lorsqu'on dans une dissolution concentrée d'oxyde de cobalt et de protoxyde de fer, on précipite le premier par le nitrate de potasse, on peut, dans la liqueur filtrée, précipiter l'oxyde de fer par le carbonate de soude. (M. STROMEYER.)

## SÉPARATION DE L'OXYDE DE COBALT ET DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

Pour séparer le cobalt du manganèse, on fait bouillir avec un excès de carbonate de soude la dissolution des deux oxydes dans un acide; le précipité bien lavé est traité par le cyanure de potassium; tout le cobalt entre en dissolution à l'état de cyanure double de cobalt et de potassium. Une partie du manganèse reste à l'état d'oxyde insoluble; l'autre se dissout dans la liqueur en produisant un cyanure double de manganèse et de potassium. On fait bouillir la dissolution, on l'évapore à siccité, et l'on reprend le résidu par l'eau; le manganèse s'en sépare à l'état d'oxyde, tandis que le cyanure de cobalt reste dissous.

Le cobalt est encore séparé du manganèse, en ajoutant de l'acétate de soude à la dissolution des deux sels, et en faisant passer dans la liqueur un excès d'acide sulfhydrique; le cobalt se précipite à l'état de sulfure hydraté, qu'on lave avec de l'eau contenant un peu d'hydrogène sulfuré pour empêcher la sulfatation et par suite la dissolution du sulfure. Le sel de manganèse n'est pas précipité par l'acide sulfhydrique, même en présence de l'acétate de soude.

On a réussi, suivant M. Stromeyer, à opérer la séparation de ces deux oxydes de cobalt et de manganèse, en traitant leur dissolution par le nitrite de potasse, qui précipite l'oxyde de cobalt, et en séparant, dans la liqueur filtrée, le protoxyde de manganèse au moyen du carbonate de soude.

Si les oxydes sont dissous dans l'acide chlorhydrique, on évapore jusqu'à siccité; les chlorures restants sont portés au rouge dans une atmosphère d'hydrogène, toujours au moyen de l'appareil de la page 20. On traite ensuite par l'eau chaude qui dissout le protochlorure de manganèse et laisse comme résidu le cobalt qui a été réduit à l'état métallique. Dans la dissolution filtrée, l'oxyde de manganèse est précipité par le carbonate de soude.

On peut encore employer l'hypochlorite de potasse, en opérant comme il a été indiqué pour la séparation de l'oxyde de nickel et du protoxyde de manganèse (page 513). (M. ULLGRENN.)

Le mode le moins compliqué de séparation du manganèse et du cobalt est de les précipiter tous deux à l'état de sulfures au moyen du sul-

fure d'ammonium, et de séparer ensuite les sulfures par l'acide chlorhydrique très-étendu. Nous avons indiqué la marche à suivre à la séparation de l'oxyde de cobalt et du sesquioxyde de fer (page 541).

On peut aussi apporter à cette méthode la modification d'Ébelmen.

Une dernière méthode est encore employée : on transforme les oxydes en chlorures ; on les dissout dans l'alcool anhydre et on ajoute à la dissolution saturée un volume 15 à 20 fois aussi grand d'éther. Le chlorure de manganèse se précipite sous forme pulvérulente, tandis que le chlorure de cobalt reste dissous.

(M. DOEBEREINER.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE COBALT ET DE L'ALUMINE.

La potasse hydratée n'est pas ici d'un bon emploi. Il est préférable de fondre dans un creuset d'argent le mélange des deux bases, et de traiter par l'eau la masse fondue.

Le carbonate de baryte n'est pas non plus un réactif convenable pour effectuer la séparation des deux bases, mais on peut, comme pour le nickel, employer l'acide tartrique et le sulfure d'ammonium.

La méthode de MM. Fresenius et Haidlen, à l'aide du cyanure de potassium, a encore été proposée.

D'après M. Stromeyer, on réussit très-bien au moyen du nitrite de potasse.

La méthode préférable est, sans contredit, de précipiter l'alumine en faisant bouillir la dissolution avec de l'acétate de soude ; on filtre et on lave le précipité dans une dissolution très-étendue d'acétate de soude.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE COBALT ET DE LA MAGNÉSIE.

A la dissolution, si elle n'est pas acide, on ajoute assez de chlorure d'ammonium pour que, en additionnant d'ammoniaque, il ne se précipite pas de magnésie, ni d'oxyde de cobalt. On traite par le sulfure d'ammonium, et on lave le sulfure de cobalt précipité avec de l'eau contenant très-peu de sulfure d'ammonium. Dans la liqueur filtrée, la magnésie est dosée par le phosphate de soude.

D'après Berzelius, cette méthode n'est pas aussi rigoureuse qu'on le croit généralement.

On opère cependant très-simplement la séparation complète de la magnésie et de l'oxyde de cobalt, si, après la précipitation de la dissolution ammoniacale par le sulfure d'ammonium, on fait bouillir le tout jusqu'à la volatilisation de l'ammoniaque libre ; la magnésie précipitée est alors dissoute par le chlorure d'ammonium.

Lorsque les deux oxydes peuvent être transformés en acétates neutres, leur séparation est possible au moyen de l'hydrogène sulfuré.

(M. H. ROSE.)

La méthode d'Ullgrenn, indiquée pour la séparation de l'oxyde de

nickel et de la magnésie par la potasse, est encore applicable ; de même que l'emploi du cyanure de potassium proposé par MM. Fresenius et Haidlen.

D'après M. Stromeyer, le nitrite de potasse pourrait aussi servir avec succès.

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE COBALT ET DE LA CHAUX.

On sépare souvent ces deux oxydes par l'oxalate d'ammoniaque, qui précipite la chaux à l'état d'oxalate. Dans la liqueur filtrée, on précipite l'oxyde de cobalt par le sulfure d'ammonium. Il faut, dans cette séparation, éviter autant que possible l'action de l'air, car l'oxyde de cobalt de la liqueur ammoniacale passerait à un degré supérieur d'oxydation.

En précipitant l'oxyde de cobalt à l'état de sulfure par le sulfhydrate d'ammoniaque, et faisant bouillir jusqu'à complète volatilisation de l'ammoniaque, les résultats sont plus satisfaisants. (M. H. ROSE.)

MM. Fresenius et Haidlen ont encore proposé l'emploi du carbonate de potasse en excès et du cyanure de potassium, en chauffant et séparant le carbonate de chaux de la liqueur, qui contient alors le cobalt à l'état de cyanure double alcalin.

On peut séparer la chaux de l'oxyde de cobalt par la méthode indiquée dans la séparation du protoxyde de manganèse et de l'oxyde de cobalt, en les transformant tous deux en chlorures et traitant ces chlorures par l'hydrogène (page 542) ; ou enfin au moyen de l'acide sulfurique étendu et de l'alcool, comme pour la séparation de l'oxyde de nickel et de la chaux. (M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE COBALT ET DE LA STRONTIANE.

Les mêmes méthodes que pour la séparation de l'oxyde de cobalt et de la chaux peuvent être ici employées.

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE COBALT DE LA BARYTE.

On effectue cette séparation par l'acide sulfurique sans la moindre difficulté.

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE COBALT ET DES OXYDES ALCALINS.

Si la dissolution est neutre ou ammoniacale, le sulfhydrate d'ammoniaque précipite un sulfure de cobalt. Dans la liqueur filtrée, on décompose d'abord l'excès de sulfhydrate par un acide, et les oxydes alcalins sont dosés par les méthodes connues.

On peut aussi employer la méthode de séparation du protoxyde de manganèse et de l'oxyde de cobalt, en transformant les oxydes en chlorures, et traitant ces chlorures par l'hydrogène.

(M. H. ROSE.)

## CHLORURE DE COBALT. CbCl.

Cb.....	369,00	.....	45,43
Cl.....	443,20	.....	54,57
	<hr/>		<hr/>
	812,20		100,00

On obtient le chlorure de cobalt en dissolvant dans l'acide chlorhydrique du protoxyde, du sesquioxyde, ou bien du carbonate de cobalt. La dissolution est rouge; mais lorsqu'elle est très-acide ou qu'on la chauffe suffisamment après l'avoir concentrée, elle devient bleue; si elle prend une teinte verte par la concentration, c'est qu'elle contient de l'oxyde de nickel ou de l'oxyde de fer.

La dissolution donne, par l'évaporation, des petits cristaux d'un rouge grenat, qui ne s'altèrent pas à l'air. Ils fondent dans leur eau de cristallisation, et se dissolvent dans l'alcool.

La dissolution bleue peut donner par la concentration des cristaux bleus anhydres. (PROUST.)

Les cristaux de chlorure de cobalt hydraté sont décomposés par la chaleur en acide chlorhydrique, en chlorure anhydre qui se sublime, et en oxyde de cobalt.

Le sel sublimé est bleuâtre tant qu'il est chaud, et prend, en se refroidissant, une légère couleur rouge. Il est gras au toucher, très-volumineux, et se dissout d'abord très-lentement dans l'eau; mais, exposé à l'air, il reprend peu à peu son eau de cristallisation, devient d'un rouge clair, et se dissout ensuite aisément.

La propriété que présente le chlorure de cobalt de devenir bleu par la concentration et l'action de la chaleur, le rend propre à la préparation d'une *encre de sympathie*.

Une encre de cette espèce peut être faite avec du chlorure de cobalt pur, ou avec un sel de cobalt contenant une certaine quantité de fer: dans le premier cas, elle est bleue; dans le second, elle est verte. On obtient l'encre verte en dissolvant 1 partie de cobalt gris (arséniosulfure de cobalt) dans 3 parties d'acide azotique; on étend la dissolution de 24 parties d'eau, et l'on y ajoute du sel marié et du chlorhydrate d'ammoniaque. La liqueur que l'on obtient ainsi laisse sur le papier des traces qui sont à peine visibles; mais lorsqu'on les chauffe légèrement, elles apparaissent avec une belle couleur verte, et disparaissent peu à peu lorsqu'on expose le papier à l'influence de l'air humide.

Du reste, toutes les dissolutions métalliques ou organiques qui se coloraient sous l'influence de la chaleur ou par l'action des réactifs, peuvent servir d'*encres de sympathie*.

Le chlorure de cobalt anhydre absorbe le gaz ammoniac et forme un composé qui a pour formule:  $CbCl, 2AzH^3$ . On le prépare en introduisant le chlorure anhydre dans du gaz ammoniac. (M. H. ROSE.)

100 parties de chlorure absorbent 52,43 parties d'ammoniaque. La

combinaison est d'un blanc rougeâtre; l'eau en extrait du chlorhydrate d'ammoniaque et laisse de l'oxyde vert.

Le sesquioxyc de cobalt se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique, et forme un sesquichlorure  $\text{Cb}^2\text{Cl}^3$ , qui se décompose par la plus faible élévation de température.

#### BROMURE DE COBALT. $\text{CbBr}$ .

Le bromure de cobalt forme des cristaux rouges qui s'effleurissent dans le dessiccateur et sont déliquescents à l'air. A l'état anhydre, il est vert bleu: il fond à la température rouge blanc, se réduit, à l'air, en un liquide violet, qui tourne au rouge par la dilution. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Comme le chlorure, il se combine à l'ammoniaque pour former le composé  $\text{CbBr}, 3\text{AzH}^3$ , qu'on obtient en saturant le sel anhydre par du gaz ammoniac. Une solution de bromure de cobalt précipitée par l'ammoniaque caustique, produit un précipité bleu et un liquide rouge. L'un et l'autre absorbent l'oxygène de l'air; le précipité devient ainsi vert et le liquide brun; car il se forme du sesquioxyc dans le précipité, et la solution renferme un sel double de bromure d'ammonium avec le sesquibromure de cobalt.

#### IODURE DE COBALT. $\text{CbI}$ .

L'iodure de cobalt se dissout en rouge dans l'eau. Il offre du reste la plus grande analogie avec le chlorure et le bromure de cobalt.

On connaît aussi un iodure de cobalt ammoniacal  $\text{CbI}, 3\text{AzH}^3$ , que l'on forme en saturant par l'ammoniaque caustique l'iodure de cobalt anhydre; il se change ainsi en une poudre rouge jaune. Une solution d'iodure de cobalt, traitée par de l'ammoniaque concentrée, donne un précipité rose pulvérulent. Celui-ci se dissout jusqu'à saturation dans l'ammoniaque caustique chaude, et se prend, par refroidissement, en cristaux rouge rose  $\text{CbI}, 2\text{AzH}^3$ , qui deviennent d'un brun noir à l'air.

Toutes les combinaisons de l'ammoniaque avec les sels de protoxyde de cobalt ont été étudiées particulièrement par M. H. Rose.

#### FLUORURE DE COBALT. $\text{CbFl}$ .

Ce corps est obtenu en dissolvant l'oxyde de cobalt dans l'acide fluorhydrique; il est très-peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'acide fluorhydrique. Il cristallise avec 2 équivalents d'eau; quand on le fait bouillir avec un grand excès d'eau, il se forme un précipité rouge pâle qui est un oxyfluorure hydraté  $(\text{CbO}, \text{CbFl})^2, \text{HO}$ .

Le fluorure de cobalt forme avec les fluorures de potassium et d'ammonium des sels doubles qui se présentent sous l'aspect de cristaux grenus d'un rouge pâle.

Lorsqu'on dissout le carbonate de cobalt dans l'acide hydrofluosilicique et qu'on évapore la liqueur, on obtient un fluorure double de silicium et de cobalt en cristaux d'un rouge clair, affectant la forme rhomboédrique ou celle de prismes à six pans. Leur composition est représentée par la formule  $3\text{CbF}_1, 2\text{SiF}_1^3$ .

#### PROTOCYANURE DE COBALT. $\text{CbCy}$ .

Le protocyanure de cobalt est insoluble dans l'eau. Il se présente sous la forme d'un précipité bruncannelle, qu'on peut obtenir en traitant l'acétate de cobalt par l'acide cyanhydrique. Il contient 2 équivalents d'eau qu'il perd par l'action de la chaleur en devenant bleu. Une température de  $300^\circ$  ne le décompose pas.

Lorsqu'on verse goutte à goutte une dissolution de cyanure de potassium dans une dissolution d'un sel de protoxyde de cobalt, il se précipite le protocyanure  $\text{CbCy}$ , qui se redissout dans un excès de réactif : un cyanure double de cobalt et de potassium prend alors naissance dans la liqueur. Ce sel a pour formule  $\text{CbCy}, \text{KCy}$ .

Le protocyanure de cobalt forme aussi avec les cyanures de fer deux combinaisons : le *cyanoferrure de cobalt*, précipité verdâtre, devenant gris rouge au contact de l'air, et qu'on obtient en faisant réagir le cyanoferrure de potassium sur la dissolution d'un sel de cobalt au minimum ; le *cyanoferride de cobalt* d'un rouge-brun foncé qu'on prépare d'une manière analogue.

#### CYANURE DE COBALT INTERMÉDIAIRE. $\text{Cb}^5\text{Cy}^6$ .

Ce composé prend naissance lorsqu'on précipite le sulfate de cobalt par une dissolution de cyanocobaltide de potassium. On peut le considérer comme un *cyanocobaltide de cobalt* :  $\text{K}^3\text{Cy}^6\text{Cb}^2 + (\text{CbO}, \text{SO}^3)^3 = (\text{KO}, \text{SO}^3)^3 + \text{Cb}^5\text{Cy}^6$ . Il se présente sous la forme d'un précipité rouge clair, insoluble dans l'eau et dans les acides. Ce composé se produit également en faisant agir l'acide hydrocobalticyanique sur les sels de cobalt. Il contient 13 équivalents d'eau qu'il perd complètement à une température supérieure à  $100^\circ$  et qu'il reprend en attirant l'humidité de l'air. A l'état anhydre, il est d'un bleu foncé ; il se colore également en bleu sous l'influence des acides concentrés, qui lui enlèvent de l'eau.

#### SULFOCYANURE DE COBALT. $\text{CbCyS}$ .

On obtient le sulfocyanure de cobalt quand on mêle une dissolution alcoolique de sulfocyanure de potassium avec du sulfate de cobalt solide ; l'acide sulfurique de ce dernier précipite la potasse et l'oxyde de cobalt s'unit au sulfocyanogène pour former une dissolution d'un bleu saphir. Par une lente évaporation, le sel cristallise en prismes bleus qui se résolvent à l'air humide en un liquide violet d'abord, puis rouge.

La dissolution aqueuse de ce sel a une couleur rose ; quand on l'étend d'eau, elle perd sa couleur. (M. GROTHUS.)

M. Meitzendorff a préparé le même sel en traitant le carbonate de protoxyde de cobalt par l'acide sulfocyanhydrique ; mais il n'a pu l'avoir cristallisé. M. Claus en a obtenu une cristallisation en prismes violet foncé.

Le sulfocyanure de cobalt dissous dans une eau ammoniacale donne une solution de sulfocyanure de cobalt ammoniacal, qui se dessèche partie en cristaux bleus, partie en une masse brune, pulvérulente.

#### ACIDE HYDROCOBALTICYANIQUE. $H^3Cy^6Cb^2$ .

Cet acide se présente sous la forme de petites aiguilles incolores, déliquescentes, très-solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther anhydre. Il se comporte comme un acide énergique, dissout le fer et le zinc en dégageant de l'hydrogène, sature exactement les alcalis et déplace facilement l'acide carbonique des carbonates. Il se dissout sans altération dans l'acide chlorhydrique, qui ne le décompose pas même à la température de l'ébullition ; il résiste également à l'action de l'acide azotique fumant et de l'eau régale bouillante. L'acide sulfurique étendu le dissout sans altération ; l'acide concentré le décompose en oxyde de carbone, et en acides carbonique et sulfureux.

On obtient l'acide hydrocobalticyanique à l'état de liberté en décomposant le cyanocobaltide de cuivre par l'acide sulfhydrique ou le cyanocobaltide de potassium par l'acide sulfurique ; dans ce dernier cas, on chauffe le sel à décomposer avec l'acide sulfurique et l'on ajoute au mélange de l'alcool absolu qui précipite le sulfate de potasse ; l'acide hydrocobalticyanique reste en dissolution, et on le purifie par des cristallisations répétées.

L'acide hydrocobalticyanique se combine avec les bases et forme des composés analogues aux cyanoferrides, auxquels on peut donner le nom de *cyanocobaltides*. Les cyanocobaltides alcalins et alcalino-terreux sont solubles et cristallisables ; les autres sont en général insolubles et s'obtiennent en faisant agir l'acide hydrocobalticyanique ou le cyanocobaltide de potassium sur les sels métalliques. Plusieurs de ces composés, et notamment les cyanocobaltides de cuivre, de nickel, d'argent, se combinent avec l'ammoniaque.

#### CYANOCOBALTIDE DE POTASSIUM. $(KCy)^3Cb^2Cy^3 = K^3Cy^6Cb^2$ .

Le sesquicyanure de cobalt n'a pas été obtenu à l'état isolé, mais il forme, avec le cyanure de potassium, un composé stable qui correspond au cyanoferride de potassium, et qui a été découvert par M. Gmelin.

Le cyanocobaltide de potassium cristallise en prismes rhomboïdaux anhydres d'un jaune pâle, dont la forme est la même que celle des cris-

taux de cyanoferride de potassium. Ces cristaux peuvent subir la fusion ignée sans éprouver de décomposition.

On prépare le cyanocobaltide de potassium en saturant exactement avec de l'acide cyanhydrique une dissolution de cyanure ou de carbonate de cobalt dans la potasse caustique. La liqueur, soumise à l'évaporation, donne des cristaux de cyanocobaltide de potassium.

CYANOCOBALTIDE DE SODIUM.  $(NaCy)^3Cb^2Cy^3 = Na^3Cy^6Cb^2$ .

Pour obtenir ce sel, on neutralise exactement l'acide hydrocobalticyanique par du carbonate de soude. Il cristallise en longues aiguilles, est très-soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool. Desséché à l'air, il renferme encore 4 équivalents d'eau. (M. ZWENGER.)

M. Zwenger a encore préparé et décrit les *cyanocobaltides d'ammonium et de baryum*.

Le premier  $(AzH^4)^3Cy^6Cb^2$ , obtenu de la même manière que le sel de sodium, cristallise en tablettes incolores, quadrangulaires, facilement solubles dans l'eau, et très-peu dans l'alcool. Il contiendrait un équivalent d'eau.

Le sel de baryum, dont la composition est analogue à celle des corps précédents, cristallise en prismes incolores, qui s'effleurissent à l'air chaud. Ils contiennent 22 équivalents d'eau, et en perdent 16 à la température de 100°.

SULFURES DE COBALT.

On connaît trois sulfures de cobalt qui ont pour formules :  $CbS$ ;  $Cb^2S^3$  et  $CbS^2$ .

PROTOSULFURE DE COBALT.  $CbS$ .

Cb.....	369,00		64,85
S.....	200,00		35,15
	569,00		100,00

On obtient ce sulfure en chauffant le cobalt ou l'un de ses oxydes avec un excès de soufre, à une température rouge. Ce sulfure a un aspect cristallin et une couleur d'un gris métallique. Cette combinaison du soufre et du cobalt est accompagnée d'un dégagement de lumière, et le sulfure qui en résulte entre en fusion à la chaleur qui se développe. On obtient encore le sulfure de cobalt en chauffant au rouge un mélange d'oxyde de cobalt et de soufre, ou d'oxyde de cobalt, de soufre et de potasse. Dans le dernier cas, le sulfure ressemble au graphite. Le sulfure de cobalt mis en digestion dans de l'hydrate de potasse produit une dissolution brune. On le prépare à l'état d'hydrate en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'un sel de cobalt neutre, ou d'un sel acide mêlé d'acétate de soude.

Lorsqu'on soumet le sulfate de cobalt, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, à l'action de l'hydrogène, il se forme de l'eau, de l'acide sulfureux, et un résidu d'oxysulfure de cobalt,  $\text{CbS, CbO}$ , que l'action des acides dédouble en oxyde de cobalt, qui se dissout, et en sulfure  $\text{CbS}$ .

#### SESQUISULFURE DE COBALT. $\text{Cb}^2\text{S}^3$ .

Ce sulfure se rencontre dans le règne minéral. Il est cristallisé en octaèdres d'un gris d'acier. On l'obtient en chauffant entre 250 et 300° le sesquioxyde de cobalt dans un courant d'acide sulfhydrique sec, ou bien en faisant arriver ce même gaz dans une dissolution d'acétate de sesquioxyde de cobalt.

Une combinaison de sulfure avec le sesquisulfure est obtenue en chauffant doucement l'oxysulfure de cobalt dans un courant de gaz sulfhydrique : il se forme de l'eau, et une petite quantité de soufre de l'acide sulfhydrique est absorbée; mais cette quantité n'est pas assez grande pour convertir le tout en sesquisulfure. Cette combinaison ressemble, par son aspect, au sesquisulfure de cobalt. Sa composition n'a pas encore été déterminée. (M. ARFVEDSON.)

Quand on décompose à la température de 160° le chlorure de cobalt par le persulfure de potassium, on obtient un sulfure de cobalt amorphe, d'un gris noir, dont la composition est représentée par :



#### BISULFURE DE COBALT. $\text{CbS}^2$ .

Ce corps se forme lorsqu'on chauffe dans une cornue de verre un mélange de 2 parties de carbonate de cobalt et de 3 parties de soufre, en prenant la précaution de ne pas élever la température du mélange au delà du terme où le soufre distille (M. SETTERBERG). Si la chaleur était portée au rouge, le bisulfure  $\text{CbS}^2$  se décomposerait en soufre et en protosulfure de cobalt  $\text{CbS}$ .

Le sesquisulfure de cobalt, traité par l'acide chlorhydrique, se dissout en partie avec un dégagement d'acide sulfhydrique, et il reste du bisulfure de cobalt. Ce dernier, lavé quelques instants après qu'il vient d'être préparé et séché, devient acide et se convertit partiellement en acide sulfurique et en sulfate de cobalt.

Le bisulfure de cobalt est une poudre noire, amorphe, insoluble dans les alcalis caustiques, et très-difficilement attaquable par les acides; il se dissout cependant dans l'acide azotique et dans l'eau régale.

#### SÉLÉNIURE DE COBALT.

Le sélénium s'unit au cobalt avec dégagement de lumière; il en résulte une masse fondue, d'un gris foncé, douée de l'éclat métallique et d'une cassure lamelleuse. (BERZELIUS.)

En faisant passer des vapeurs de sélénium sur du cobalt chauffé au rouge, M. Little a obtenu un séléniure  $\text{CbSe}$ , d'une densité de 7,63, difficilement fusible et laissant un régule cristallin de couleur jaune quand on le fait fondre sous une couche de borax.

PHOSPHURE DE COBALT.  $\text{Cb}^3\text{Ph}$ .

On obtient ce composé par un procédé qui a servi à préparer plusieurs autres phosphures métalliques, et qui consiste à traiter les chlorures anhydres par l'hydrogène phosphoré (M. H. ROSE). Le chlorure de cobalt est décomposé, à une température peu élevée, par l'hydrogène phosphoré et transformé en un phosphure  $\text{Cb}^3\text{Ph}$ . On peut aussi préparer ce composé en réduisant le sous-phosphate de cobalt par l'hydrogène ou par le charbon.

Le phosphure de cobalt est très-fusible, d'un blanc bleuâtre et cassant; il se ternit à l'air et contient, dit-on, 0,06 de phosphore.

## ARSÉNIURES DE COBALT.

Lorsqu'on décompose, à une température rouge, l'arséniate de cobalt par le charbon ou par l'hydrogène, on obtient une masse blanche, cassante, fusible, douée de l'éclat métallique, qui est formé de 38,5 d'arsenic et de 61,5 de cobalt. Cette composition correspond à la formule  $\text{Cb}^3\text{As}^2$ .

L'arsenic et le cobalt peuvent aussi se combiner directement.

On rencontre dans la nature plusieurs arséniures de cobalt dont les deux principaux sont représentés par  $\text{CbAs}$  et  $\text{Cb}^2\text{As}^3$ ; ils correspondent aux deux oxydes de cobalt. Il arrive souvent que dans le sesquiarséniure de cobalt naturel, le cobalt est en partie remplacé par du fer ou par du nickel. L'arséniure  $\text{Cb}^2\text{As}^3$  se décompose lorsqu'on le chauffe en vase clos; une partie de l'arsenic se sublime, et il reste un arséniure fusible à une température élevée, blanc, cassant, et qui n'est pas magnétique.

AZOTATE DE PROTOXYDE DE COBALT.  $\text{CbO}, \text{AzO}^5$ .

Ce sel cristallise en petits cristaux rouges, déliquescents; il se décompose par la chaleur, comme tous les azotates; lorsqu'on le chauffe à une température modérée, il produit du sesquioxyde de cobalt.

Il existe un azotate de cobalt basique,  $(\text{CbO})^6, \text{AzO}^5, 5\text{HO}$ , qu'on obtient en mêlant, avec de l'ammoniaque caustique, une solution de sel neutre privée d'air par l'ébullition et refroidie dans un flacon bien rempli et fermé ensuite. Il se forme ainsi un précipité bleu, et la liqueur se décolore si l'addition d'ammoniaque est suffisante. (M. WINKELBLECH.)

Ce précipité bleu est le sel en question. Quand on l'expose à l'air, l'oxyde ne tarde pas à passer à l'état de sesquioxyde; le sel devient

d'abord pourpre, puis vert, enfin jaune après l'oxydation complète.

Quand on verse peu à peu une dissolution concentrée d'azotite de potasse dans de l'azotate de cobalt contenant un excès d'acide azotique, on obtient un précipité d'un beau jaune orangé, très-peu soluble dans l'eau et d'une stabilité remarquable. Le même composé se produit quand on fait passer du bioxyde d'azote, au contact de l'air, dans une dissolution d'azotate de cobalt qu'on a précipitée par un excès de potasse. On peut le considérer comme une combinaison d'azotite de potasse et d'azotate de cobalt, contenant une certaine quantité d'eau, et représentée par la formule suivante :  $(\text{KO}, \text{AzO}^3), (\text{CbO}, \text{AzO}^5), \text{HO}$ .

L'azotite de soude formée avec l'azotate de cobalt une combinaison jaune analogue à la précédente.

Elle ressemble au *jaune indien* et on l'emploie en peinture. Vue au microscope, elle se présente sous la forme de prismes quadrangulaires, insolubles dans l'alcool et l'éther, et très-peu solubles dans l'eau.

A 200° ce composé donne des vapeurs nitreuses et laisse pour résidu de l'azotite de potasse et de l'oxyde de cobalt. Il n'est attaqué par la potasse que si elle est bien concentrée, tandis que la soude et la baryte le décomposent très-facilement à une douce chaleur, en séparant de l'oxyde de cobalt hydraté.

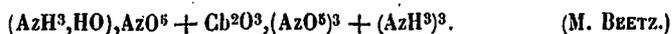
(M. SAINT-ÈVRE.)

#### AZOTATE DE SESQUIOXYDE DE COBALT.

Le sesquioxyde de cobalt hydraté se dissout dans l'acide azotique en lui communiquant une couleur brune; mais cette dissolution n'est pas saturée; elle ne supporte ni l'évaporation, ni la chaleur, ni l'action de la lumière solaire: il se dégage de l'oxygène, et le sel se change en azotate de protoxyde de cobalt.

On prépare un sous-azotate de sesquioxyde de cobalt en maintenant l'azotate fondu à quelques degrés au-dessus de son point de fusion: la base décompose l'acide azotique avec développement de gaz nitreux, et le sous-sel se dépose de la masse liquide, sous forme de petits cristaux gris d'acier, insolubles dans l'eau, quand ils sont refroidis.

L'azotate de sesquioxyde de cobalt bien sec, traité par l'ammoniaque caustique, produit un composé ayant pour formule :



#### CHLORATE DE COBALT. $\text{CbO}, \text{ClO}^5$ .

Le chlorate de cobalt cristallise, suivant M. Waechter, en octaèdres rouges réguliers, contenant 6 équivalents d'eau. Le sel est déliquescent à l'air et très-soluble dans l'alcool. Il fond à 50°, et se décompose à 100° en laissant un résidu de sesquioxyde de cobalt.

BROMATE DE COBALT.  $\text{CbO}, \text{BrO}^3, 6\text{HO}$ .

Le bromate de cobalt est isomorphe avec le sel précédent. Il se dissout dans l'ammoniaque avec une coloration rouge-brun, et la solution laisse, après l'évaporation, une masse brun foncé, déliquescence, composée d'acide bromique, d'ammoniaque, d'oxyde de cobalt et d'eau.

(M. RAMMELSBERG.)

IODATE DE COBALT.  $\text{CbO}, \text{IO}^3$ .

L'iodate de cobalt existe sous forme de croûtes cristallines d'un rouge violet, qui exigent pour se dissoudre 148 parties d'eau froide et 60 parties d'eau bouillante. Leur solution ammoniacale, traitée par l'alcool, précipite un sous-sel rouge pâle.

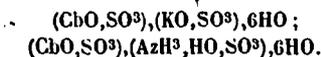
SULFATE DE COBALT.  $\text{CbO}, \text{SO}^3$ .

$\text{CbO}$ .....	469,00	.....	48,40
$\text{SO}^3$ .....	500,00	.....	51,60
	<hr/>		<hr/>
	969,00		100,00

Le sulfate de cobalt qui se dépose d'une dissolution aqueuse au-dessous de  $15^\circ$ , forme des cristaux rouges semblables, quant à la forme, aux cristaux de sulfate de fer, et renfermant 7 équivalents d'eau de cristallisation ( $\text{CbO}, \text{SO}^3, 7\text{HO}$ ).

Le sulfate de cobalt se dissout dans 24 parties d'eau froide, mais il est insoluble dans l'alcool ; il s'effleurit à l'air et perd son eau de cristallisation lorsqu'il est rouge, en devenant rose. Soumis à une calcination forte et prolongée, il se décompose et donne un oxyde bleu-noirâtre.

Les cristaux qui se forment entre  $20$  et  $30^\circ$  selon M. Mitscherlich, ou entre  $40^\circ$  et  $50^\circ$  d'après M. Marignac, ressemblent au sulfate de magnésie, et ne contiennent que 6 équivalents d'eau. Ce dernier sulfate  $\text{CbO}, \text{SO}^3, 6\text{HO}$ , forme des sels doubles cristallisables avec les sulfates de potasse et d'ammoniaque :



Ces sels correspondent donc, par leur composition, aux sels doubles formés par le sulfate de magnésie avec les sulfates alcalins.

Le sulfate de cobalt anhydre absorbe 3 équivalents de gaz ammoniac ; il se forme une poudre blanche que l'eau décompose en laissant un sulfate basique de sesquioxyde de cobalt insoluble. (M. H. ROSE.)

On rencontre, suivant M. Winckelblech, près de Biber, dans le territoire de Hanau, un sulfate double de cobalt et de magnésie,  $\text{MgO}, \text{CbO}, 2\text{SO}^3, 14\text{HO}$  ; il y forme une masse saline, rouge, connue en minéralogie sous le nom de *vitriol de cobalt*. Il est insoluble dans l'eau. M. Kopp avait déjà trouvé dans la même localité un sous-sel qu'il représentait par la formule  $(\text{CbO})^2, \text{SO}^3, 8\text{HO}$ .

On connaît encore un sel basique obtenu en mêlant le sel neutre avec une quantité d'alcali caustique insuffisante pour précipiter tout le cobalt, il est insoluble dans l'eau et d'une couleur rouge de chair.

**PRÉPARATION.** — On obtient le sulfate neutre de cobalt sans mélange de sulfate de nickel, en traitant un minerai qui vient de Norwège, et qui se compose principalement de soufre, d'arsenic, de cobalt et de fer. On le réduit en une poudre très-fine qu'on grille dans le moufle d'un fourneau d'essayeur. On y ajoute de temps en temps de petites quantités de poussière de charbon pour décomposer les arsénates qui se forment, et l'on continue le grillage jusqu'à ce qu'on ne sente plus d'odeur alliécée. Les métaux sont oxydés en partie pendant le grillage; on les traite par de l'acide sulfurique, auquel on ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique qui favorise leur dissolution. La liqueur étendue d'eau est mise en ébullition avec un excès de craie qui précipite l'oxyde de fer; on fait passer un courant de gaz acide sulfhydrique à travers la dissolution; la liqueur filtrée abandonne, par la concentration et le refroidissement, des cristaux de sulfate de cobalt parfaitement purs.

#### SULFITE DE COBALT. $\text{CoO}, \text{SO}^2$ .

On obtient le sulfite de cobalt en dissolvant du carbonate de protoxyde de cobalt dans l'acide sulfureux liquide et maintenant en suspension dans la liqueur un excès de ce carbonate. Si l'on fait passer dans ce mélange chauffé jusqu'à l'ébullition un courant d'acide sulfureux, il se produit, par le refroidissement en vase clos, des grains rouges contenant de l'eau de cristallisation. (M. MUSPRATT.)

Quand on mêle avec l'alcool la dissolution préparée à froid, le sel se précipite en flocons rouges non cristallins, dont on n'a pas déterminé la proportion d'eau.

#### HYPOSULFATE DE COBALT. $\text{CoO}, \text{S}^2\text{O}^5$ .

L'hyposulfate de cobalt forme une masse saline rouge qui contient de l'eau de cristallisation, ne s'altère pas à l'air et se dissout assez facilement. (M. HEEREN.)

Ce sel se combine avec l'ammoniaque pour former le composé  $\text{CoO}, \text{S}^2\text{O}^5, 5\text{AzH}^3$ . On le prépare en mêlant une solution concentrée d'hyposulfate de cobalt avec de l'ammoniaque caustique en excès et soumettant le tout à l'action de la chaleur: il se produit un précipité vert et un liquide rouge-violet qu'on filtre à chaud; le composé se dépose en prismes rectangulaires rouges qui brunissent peu à peu à l'air. Par l'évaporation, l'oxyde de cobalt se précipite en totalité. (M. RAMMELSBERG.)

Il existe aussi un hyposulfate de sesquioxyde de cobalt ammoniacal  $\text{Cb}^2\text{O}^3, \text{S}^2\text{O}^5, 5\text{AzH}^3$ .

D'après M. Rammelsberg, on obtiendrait ce composé en mêlant une solution concentrée de sel au minimum avec de l'ammoniaque caustique;

en chauffant, la liqueur précipite en vert; elle laisse déposer, après filtration, des petits cristaux rouges; qui brunissent à l'air, et se changent en hyposulfate de sesquioxyde ammoniacal. L'eau décompose ce sel en laissant un dépôt insoluble verdâtre.

On connaît un *hyposulfite de cobalt*  $\text{CbO}, \text{S}^2\text{O}^2, 6\text{HO}$ , isomorphe avec l'hyposulfite de magnésie. La dissolution est bleue, mais les cristaux deviennent rouges.

## SÉLÉNIATE ET SÉLÉNITE DE COBALT.

Le séléniate de cobalt  $\text{CbO}, \text{SeO}^3$  est tout à fait semblable au sulfate; on le prépare de la même manière.

Le sélénite neutre  $\text{CbO}, \text{SeO}^2$ , est une poudre insoluble rouge pâle. Le sel acide  $\text{CbO}, (\text{SeO}^2)^2$ , est soluble; se dessèche en un vernis brillant, rouge pourpre et limpide.

## TELLURATE ET TELLURITE DE COBALT.

Le tellurate  $\text{CbO}, \text{TeO}^3$ , forme un précipité floconneux, bleuâtre et purpurin.

Le tellurite  $\text{CbO}, \text{TeO}^2$ , est d'une couleur plus foncée.

## PHOSPHATES DE COBALT.

Le phosphate de cobalt  $(\text{CbO})^3, \text{PhO}^5$ , forme un dépôt rouge-clair lorsqu'on traite une dissolution d'un sel de cobalt par le phosphate de soude. Il renferme de l'eau et se dissout dans l'ammoniaque et l'acide phosphorique hydraté. M. Reitler donne au phosphate du commerce la formule  $(\text{CbO})^3, \text{PhO}^5, 8\text{HO}$ , ainsi qu'au sel découvert par M. Reynoso.

On obtient, suivant M. Bœdeker, un sel violet, cristallisé, en traitant par un excès de phosphate de soude une dissolution de chlorure de cobalt. M. Tinne lui donne pour composition :



Le métaphosphate de cobalt  $\text{CbO}, \text{PhO}^5$ , forme une belle poudre rose insoluble, quand on chauffe à  $316^\circ$  dans un creuset de platine un mélange de sulfate de protoxyde de cobalt et d'acide phosphorique en excès.

(M. MADDRELL.)

D'après Berzelius, on obtiendrait un phosphate de sesquioxyde de cobalt en versant goutte à goutte une solution de phosphate de soude dans une dissolution d'acétate de cuivre. Le précipité est brun et amorphe.

La substance bleue, connue sous le nom de *bleu Thenard*, est préparée en calcinant au rouge cerise, pendant une demi-heure, dans un creuset fermé, 1 partie de phosphate de protoxyde de cobalt humide avec 8 parties d'alumine en gelée, et en réduisant en une poudre très-fine le produit de la calcination.

PHOSPHITE ET HYPOPHOSPHITE DE COBALT.  $(\text{CbO})^2, \text{PhO}^3 - \text{CbO}, \text{PhO}$ .

Le phosphite de cobalt est un sel peu soluble, d'une couleur rouge pâle. On l'obtient par la décomposition réciproque du phosphite d'ammoniaque et du chlorure de cobalt. Sous l'action de la chaleur, il abandonne de l'eau d'abord, de l'hydrogène ensuite, et se change finalement en phosphate.

En dissolvant du protoxyde de cobalt hydraté dans l'acide hypophosphoreux étendu, on obtient, par l'évaporation dans le vide, l'hypophosphite de cobalt avec 8 équivalents d'eau. Il est isomorphe avec le sel de magnésie et donne, quand on le chauffe, de l'eau et du phosphore d'hydrogène. Soumis à l'action de vapeurs d'acide azotique, il fournit 71,7 pour 100 de métaphosphate  $\text{CbO}, \text{PhO}^5$ .

(M. H. ROSE.)

## ARSÉNIATE ET ARSÉNITE DE COBALT.

Ces sels sont insolubles dans l'eau. Leur couleur est d'un beau rose; ils se préparent par double décomposition. La couleur de l'arséniate de cobalt ne change pas par la dessiccation : une température élevée lui communique au contraire une teinte violette ou lilas; calciné avec 1 ou 2 parties d'alumine, il donne la même couleur bleue que le phosphate. L'arsénite de cobalt se dissout dans l'ammoniaque et se dépose de cette dissolution sans altération.

On trouve dans la nature un arséniate de cobalt basique qui est cristallisé et dont la composition correspond à la formule  $(\text{CbO})^3, \text{AsO}^5$ .

## CARBONATES DE COBALT.

Les sels de cobalt se comportent comme les sels de nickel, de zinc et de magnésie, quand on les précipite par un carbonate alcalin : cette double décomposition ne produit pas de carbonate neutre, mais un sel basique qui peut être considéré comme une combinaison de carbonate neutre de cobalt et d'oxyde de cobalt hydraté.

Le protoxyde de cobalt s'unit en plusieurs proportions avec l'acide carbonique et l'eau :

1° On obtient le carbonate de cobalt neutre et anhydre  $\text{CbO}, \text{CO}^2$ , sous la forme d'une poudre cristalline d'un rose clair, quand on décompose à la température de 140 à 150° le chlorure de cobalt par le carbonate de chaux ou le bicarbonate de soude. Les cristaux de carbonate neutre de cobalt sont des rhomboédres; ils sont inattaquables à froid par les acides azotique et chlorhydrique.

(M. DE SÉNARMONT.)

2° Quand on laisse le carbonate de cobalt basique en contact avec un excès de bicarbonate de soude ou d'ammoniaque, on le voit prendre une couleur d'un rose vif et se changer en un carbonate neutre hydraté  $(\text{CbO}, \text{CO}^2)^3, 2\text{HO}$ .

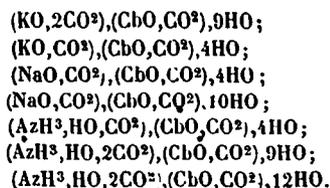
Ce composé ne se produit qu'à la température de 20 à 25°; lorsqu'on verse de l'azotate de cobalt dans une dissolution de bicarbonate de soude, en opérant à la température ordinaire de l'hiver et à l'abri de l'air, on obtient un précipité amorphe, qui se transforme peu à peu en un amas de petits cristaux prismatiques dont la composition est représentée par  $\text{CbO}, \text{CO}^2, 6\text{HO}$ . (M. H. DEVILLE.)

3° Le précipité rouge qu'on produit en précipitant à chaud un sel de cobalt par un carbonate alcalin a pour formule :  $5\text{CbO}, 2\text{CO}^2, 4\text{HO}$ .

4° Le précipité d'un rouge plus clair qui prend naissance lorsqu'on verse à froid du carbonate de soude dans un sel de cobalt a pour composition :  $4\text{CbO}, 2\text{CO}^2, 7\text{HO}$ .

5° Si l'on fait bouillir du carbonate de cobalt avec du carbonate de soude, il se forme une poudre d'un bleu indigo, qui a pour formule :  $4\text{CbO}, \text{CO}^2, 4\text{HO}$ . Ce dernier précipité, lavé au contact de l'air, s'oxyde et devient verdâtre. (M. BEETZ.)

• Le carbonate neutre de cobalt forme avec les carbonates alcalins les combinaisons suivantes, obtenues et étudiées par M. H. Deville :



Le premier des trois sels à base ammoniacale,  $(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{CO}^2), (\text{CbO}, \text{CO}^2), 4\text{HO}$ , est très-facilement obtenu en laissant en contact avec un excès de sesquicarbonate d'ammoniaque ordinaire mêlé d'ammoniaque, le précipité qu'on y a formé en y versant du nitrate de cobalt. Peu à peu, ce précipité se transforme en une multitude de petits prismes qui s'irradient autour de plusieurs points. Ce sel se conserve longtemps dans la liqueur, pourvu que la température ne soit pas élevée; il paraît inaltérable à l'air. Sa couleur est d'un rouge groseille très-fin.

Les deux autres sels ammoniacaux résultent du mélange, à des températures différentes, de l'azotate de cobalt et du bicarbonate d'ammoniaque. Ainsi, vers 15 ou 18°, on obtient le sel à 9 équivalents d'eau, et à une température voisine de 0°, c'est le sel à 12 équivalents d'eau qui prend naissance.

Le premier forme une matière rose micacée d'un grand éclat, très-altérable à l'air, où elle se transforme avec perte d'ammoniaque en une poudre brune, appartenant, sans doute, à la série des composés ammoniaco-cobaltiques, que nous examinerons plus loin.

Le sel à 12 équivalents d'eau est encore plus altérable, il perd l'eau et l'ammoniaque, et paraît se suroxyder avec une telle rapidité, qu'on est obligé de l'analyser au moment où on l'extrait de sa liqueur. Il forme alors de petites lames micacées d'un rose pâle. (M. H. DEVILLE.)

## BORATE DE COBALT.

Le borate de cobalt forme un dépôt rouge clair, lorsqu'on mêle les dissolutions de borax et d'un sel de protoxyde de cobalt. Par la fusion, il se convertit en un verre bleu.

## SILICATE DE COBALT. — SAFRE.

On donne le nom de *safre* à une combinaison de silice et d'oxyde de cobalt qui sert à préparer l'*azur*. Le safre du commerce est un simple mélange de cobalt grillé et de quartz réduit en poudre fine.

ALUMINATE DE COBALT. ( $\text{CoO}, \text{Al}^2\text{O}^3$ ).

On obtient ce composé sous la forme d'octaèdres réguliers, d'un bleu foncé, presque noir, en maintenant à la haute température d'un four, à porcelaine un mélange de 3,30 d'alumine, 2,40 d'oxyde de cobalt et 2,25 d'acide borique fondu. (EBELMEN.)

## SMALT OU AZUR.

Le smalt est un verre bleu que l'on prépare en chauffant du minerai de cobalt grillé avec du sable quartzueux et de la potasse.

L'*azur* est du smalt réduit en poudre impalpable, qu'on emploie pour donner une légère nuance bleue au papier, au linge, etc. L'*azur* est maintenant remplacé par l'outremer dans un grand nombre de ses applications.

Voici la composition d'un azur de première qualité :

Protoxyde de cobalt.....	14,7
Oxyde de fer.....	4,2
Oxyde de plomb.....	4,7
Alumine.....	5,0
Potasse.....	14,1
Silice.....	54,8

La production du smalt en Allemagne est annuellement d'environ 12,000 à 14,000 quintaux métriques.

## CHROMATE DE COBALT.

Le chromate de cobalt n'a pas encore été préparé à l'état neutre. Le bichromate ne cristallise pas. Les solutions des sels de cobalt, traitées à la température de l'ébullition par du chromate de potasse neutre, donnent un précipité gris représenté par la formule :  $3\text{CoO}, \text{CrO}^3, 4\text{HO}$ .

(MM. MALAGUTI et SARZEAUD.)

Ce précipité s'oxyde par le lavage à l'air. Traitée ensuite par l'ammoniaque, il détermine la formation d'un chromate de protoxyde de cobalt et d'ammoniaque rouge et amorphe, et d'un chromate de ses-

quioxyde de cobalt et d'ammoniaque, qui cristallise dans la liqueur sous forme d'aiguilles jaunes.

## SULFOSELS DE COBALT.

Les sulfosels de cobalt sont noirs ou d'un brun foncé; ils sont pour la plupart insolubles dans l'eau, mais ils se dissolvent dans un excès du sulfosel alcalin par lequel ils ont été précipités. La dissolution est brune ou noire, entièrement opaque; quand elle est exposée à l'air, le sulfosel de cobalt se précipite à mesure que le sulfosel alcalin est détruit.

SULFARSÉNIATE DE COBALT.  $(\text{CbS})^2, \text{AsS}^5$ .

Le sulfarséniate de cobalt est obtenu sous forme d'un précipité brun foncé, qui est noir après avoir été recueilli, et se conserve tel pendant la dessiccation. Il est soluble en brun très-foncé dans un excès du précipitant.

SULFARSÉNITE DE COBALT.  $(\text{CbS})^2, \text{AsS}^3$ .

Le sulfarsénite de cobalt forme un précipité brun foncé. La liqueur surnageante possède la même couleur, mais finit par s'éclaircir. Ce sel se dissout dans un excès du précipitant; il devient noir en se desséchant. Distillé, il donne du sulfure d'arsenic et laisse une masse métallique grise, qui n'a pas subi la fusion; cette masse contient du soufre et de l'arsenic gris.

SULFOCARBONATE DE COBALT.  $\text{CbS}, \text{CS}^2$ .

Le sulfocarbonate de cobalt donne une dissolution d'un vert olive foncé, qui est noire par réflexion. Au bout de vingt-quatre heures, cette dissolution dépose une matière noire floconneuse.

## EXTRAIT DU TRAVAIL DE M. FREMY SUR LES BASES AMMONIACOBALTIQUES.

L'ammoniaque  $\text{AzH}^3$ , ou les éléments de cette base, se combinent souvent avec les oxydes métalliques pour former des bases quaternaires, que nous nommerons *bases ammoniaco-métalliques*, et qui sont formées d'azote, d'hydrogène, d'oxygène et d'un métal qui peut être du chrome, du nickel, du cobalt, du cuivre, du mercure, du platine, etc.

Ces nouvelles bases présentent un intérêt théorique incontestable, et viennent, par leur composition, établir une sorte de lien entre les bases minérales, qui sont formées par la combinaison d'un métal avec

l'oxygène, et les bases organiques, qui sont en général ternaires ou quaternaires.

Avant la publication du travail dont nous donnons ici le résumé, on connaissait déjà des bases ammoniaco-métalliques et principalement celles qui contiennent du platine ; mais la découverte des bases ammoniacobaltiques devait fournir à la science des faits entièrement nouveaux, et donner à cette partie si intéressante de la chimie minérale une grande extension : elle devait montrer, en effet, que sous l'influence de l'ammoniaque, les oxydes métalliques éprouvent une suroxydation qu'il est difficile d'obtenir par une autre méthode, et que les suroxydes ainsi produits se combinent avec l'ammoniaque dans des rapports jusqu'alors inconnus pour former des bases ammoniaco-métalliques qui contiennent jusqu'à 6 équivalents d'ammoniaque.

Les sels de cobalt, traités à l'abri de l'oxygène par un excès d'ammoniaque, se combinent avec cet alcali et donnent naissance à une première série de sels, qui ont été nommés *ammoniacobaltiques*, et qui paraissent résulter de la combinaison de 1 équivalent de sel de cobalt avec 3 équivalents d'ammoniaque : ces sels sont stables lorsqu'ils sont secs ou lorsqu'on les met en présence d'un excès d'ammoniaque ; mais l'eau les décompose immédiatement, dégage de l'ammoniaque, et produit un dépôt vert de sous-sel de protoxyde de cobalt.

Lorsqu'on fait agir l'oxygène sur les sels ammoniacobaltiques, ce gaz est absorbé, et l'on peut obtenir plusieurs séries nouvelles de composés, qui ont été désignés d'une manière générale sous le nom de *sels ammoniacobaltiques suroxygénés*, parce que tous ces sels contiennent plus d'oxygène que le protoxyde de cobalt ; on peut admettre que les bases de ces sels contiennent les éléments de l'ammoniaque et des oxydes de cobalt ayant pour formule :  $Cb^2O^3$  et  $CbO^2$ .

Les sels ammoniacobaltiques suroxygénés sont tous décomposés par l'action des alcalis ; mais la décomposition ne se manifeste que lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition ; il se produit alors de l'ammoniaque, du sesquioxyde de cobalt hydraté, et, dans quelques cas, de l'oxygène : ces sels paraissent donc contenir des bases quaternaires formées d'oxygène, de cobalt, d'hydrogène et d'azote ; quelquefois ces bases ont pu être isolées ; dans d'autres cas, le groupement quaternaire s'est détruit lorsqu'on a cherché à le retirer de la combinaison saline dans laquelle il était engagé. Les noms qui ont été donnés aux sels ammoniacobaltiques suroxygénés rappellent, en général, leur couleur et les éléments qui les ont formés, c'est-à-dire le cobalt et l'ammoniaque ; les bases qui les constituent ont reçu les dénominations suivantes : 1° *oxycobaltiaque* ; 2° *lutécobaltiaque* ; 3° *fuscobaltiaque* ; 4° *rosécobaltiaque*.

Les sels ammoniacobaltiques suroxygénés se reconnaissent aux caractères suivants :

Les *sels d'oxycobaltiaque* cristallisent facilement ; on a obtenu à l'état cristallisé l'azotate et le sulfate : ces sels présentent la propriété curieuse

de produire un dégagement d'oxygène pur lorsqu'on les met en contact avec l'eau froide ; ils laissent déposer en même temps un sous-sel vert à base d'oxyde de cobalt magnétique  $\text{Cb}^2\text{O}^4$ , qui peut, sous l'influence de l'oxygène de l'air, se dissoudre dans la liqueur ammoniacale, provenant de la décomposition du sel d'oxycobaltiaque, et donner ainsi une dissolution brune. Ces sels d'oxycobaltiaque paraissent formés par la combinaison de l'ammoniaque avec un nouvel oxyde de cobalt  $\text{CbO}^2$ .

Les sels de *lutécobaltiaque* sont cristallisables ; l'azotate, le sulfate et le chlorure sont obtenus en cristaux qui se distinguent des autres sels par leur belle couleur jaune ; la base de ces sels paraît résulter de la combinaison du sesquioxyde de cobalt avec 6 équivalents d'ammoniaque, et peut exister à l'état de liberté ; sa réaction est fortement alcaline.

Les sels de *fuscobaltiaque* sont caractérisés par leur couleur brune ; ils ne cristallisent pas et sont précipités de leur dissolution aqueuse par l'alcool : ces sels paraissent résulter de la combinaison de 4 équivalents d'ammoniaque avec des sels basiques de sesquioxyde de cobalt.

Les sels de *rosécobaltiaque* sont remarquables par leur cristallisation facile, et surtout par leur belle couleur, qui est rouge, grenat ou rose : la base de ces sels a été isolée ; elle contient les éléments de 1 équivalent de sesquioxyde de cobalt et de 5 équivalents d'ammoniaque.

Les faits qui précèdent donnent une idée précise des réactions variées qui peuvent se présenter lorsque l'ammoniaque est mise en présence des sels métalliques.

Lorsqu'en effet l'ammoniaque réagit sur les sels, elle donne naissance à plusieurs phénomènes qui peuvent être résumés ainsi d'une manière générale :

1° Elle détermine la précipitation d'un oxyde ou d'un sous-sel en se substituant à la base du sel.

2° Elle se combine aux sels, et donne naissance à des composés dans lesquels l'ammoniaque s'ajoutant tantôt simplement à la molécule saline semble y jouer un rôle comparable à celui de l'eau de cristallisation, tantôt s'unissant intimement à l'oxyde métallique forme des bases quaternaires ammoniaco-métalliques.

3° En se combinant avec la molécule saline, elle peut déterminer une absorption d'oxygène, comme lorsqu'elle agit sur les sels de protoxyde de cuivre, de protoxyde de manganèse, de protoxyde de fer, etc.

Ces trois ordres de phénomènes se produisent dans l'action de l'ammoniaque sur les sels de cobalt. On a vu, en effet, l'ammoniaque, en agissant sur les sels de cobalt, produire d'abord des sous-sels verts basiques insolubles, s'ajouter ensuite aux sels de cobalt lorsque l'action s'exerce à l'abri de l'air, et donner lieu enfin à une absorption d'oxygène lorsqu'on se place dans des circonstances favorables à cette suroxydation du cobalt.

Il est intéressant de faire remarquer ici que l'ammoniaque détermine dans les sels de cobalt une oxydation qui ne se produirait pas par toute

autre réaction. Les chimistes savent, en effet, que, dans aucune circonstance, l'oxygène ne fait passer au maximum les sels de protoxyde de cobalt. Ainsi l'ammoniaque se trouve douée, dans ce cas, d'une propriété suroxydante qui rappelle l'action de cette base sur plusieurs substances organiques qui absorbent l'oxygène sous l'influence de l'ammoniaque, en se combinant ensuite avec ses éléments.

Les séries indiquées précédemment se trouvent représentées dans le tableau suivant :

1° *Sels ammoniacobaltiques à base de protoxyde.*

Azotate.....	$\text{CbO}, \text{AzO}^5, 3\text{AzH}^3, 2\text{HO};$
Sulfate.....	$\text{CbO}, \text{SO}^3, 3\text{AzH}^3;$
Chlorure.....	$\text{CbCl}, 3\text{AzH}^3, 2\text{HO}.$

2° *Sels d'oxycobaltique.*

Azotate.....	$2(\text{CbO}^2, \text{AzO}^5), 5\text{AzH}^3, 2\text{HO};$
Sulfate.....	$2(\text{CbO}^2, \text{SO}^3), 5\text{AzH}^3, 3\text{HO}.$

3° *Sels de lutécobaltique.*

Azotate.....	$\text{Cb}^2\text{O}^3, 3\text{AzO}^5, 6\text{AzH}^3;$
Sulfate.....	$\text{Cb}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3, 6\text{AzH}^3, 4\text{HO};$
Chlorhydrate.....	$\text{Cb}^2\text{Cl}^3, 6\text{AzH}^3.$

4° *Sels de fuscobaltique.*

Azotate.....	$\text{Cb}^2\text{O}^3, 2\text{AzO}^5, 4\text{AzH}^3, 3\text{HO};$
Sulfate.....	$\text{Cb}^2\text{O}^3, 2\text{SO}^3, 4\text{AzH}^3, 4\text{HO};$
Chlorhydrate.....	$\text{Cb}^2\text{Cl}^2\text{O}, 4\text{AzH}^3, 3\text{HO}.$

5° *Sels de rosécobaltique.*

Azotate.....	$\text{Cb}^2\text{O}^3, 3\text{AzO}^5, 5\text{AzH}^3;$
Sulfate.....	$\text{Cb}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3, 5\text{AzH}^3, 2\text{HO};$
Chlorure.....	$\text{Cb}^2\text{Cl}^3, 5\text{AzH}^3, \text{HO}.$

Si l'on examine ce tableau, on reconnaît que les sels qui le composent peuvent être considérés comme résultant de proportions variables d'ammoniaque unies avec des sels de cobalt à différents degrés de saturation, et contenant les oxydes suivants :  $\text{CbO}$ ,  $\text{Cb}^2\text{O}^3$  et  $\text{CbO}^2$ . C'est ainsi que l'on peut interpréter d'une manière très-simple la constitution des sels ammoniacobaltiques.

En découvrant ces nouveaux sels, M. Fremy aurait pu sans doute faire dériver les bases ammoniacobaltiques, d'ammoniums dans lesquels l'hydrogène serait remplacé en partie par du cobalt, et appliquer à ces bases nouvelles toutes les théories brillantes qui aujourd'hui servent à interpréter la constitution des bases artificielles organiques dérivées de l'ammoniaque.

M. Fremy n'a pas cru devoir entrer dans cette voie d'interprétations théoriques, parce que, pour lui, l'histoire des bases ammoniaco-métal-

liques n'est pas encore assez avancée pour qu'on puisse, avec quelque certitude, établir leur constitution intime : il a donc adopté l'interprétation la plus simple, qui consiste à admettre que les bases ammoniacobaltiques résultent de l'union des corps qui ont été mis en présence, c'est-à-dire de l'oxyde métallique et de l'ammoniaque.

## SELS AMMONIACOBALTIQUES A BASE DE PROTOXYDE.

CHLORURE AMMONIACOBALTIQUE.  $\text{CbCl}, 3\text{AzH}^3, \text{HO}$ .

Une dissolution concentrée de chlorure de cobalt mise en contact avec de l'ammoniaque liquide à l'abri de l'oxygène de l'air, produit un précipité d'un vert bleuâtre qui se dissout rapidement dans un excès d'ammoniaque, en donnant à la liqueur une couleur rosée; il apparaît ensuite dans la dissolution des cristaux octaédriques à peine colorés, qui acquièrent en quelques jours un volume considérable.

Ce sel est soluble sans décomposition dans l'ammoniaque; mais il se transforme immédiatement dans l'eau pure en sous-chlorure verdâtre.

AZOTATE AMMONIACOBALTIQUE.  $\text{CbO}, \text{AzO}^5, 3\text{AzH}^3, 2\text{HO}$ .

Un excès d'ammoniaque versé dans une dissolution très-concentrée d'azotate de cobalt  $\text{CbO}, \text{AzO}^5, 5\text{HO}$ , produit, si l'on opère à l'abri de l'air, un précipité vert ou bleu de sous-sel de cobalt, qui se dissout ensuite dans un excès d'alcali; la liqueur prend une coloration d'un rouge vineux, et laisse déposer presque aussitôt des cristaux roses d'azotate ammoniacobaltique. Ce sel doit être lavé très-rapidement avec de l'ammoniaque pour éviter l'action de l'oxygène qui le brunit. Lorsqu'il a été desséché dans le vide, il est rose, complètement inodore; l'eau le décompose immédiatement : elle en dégage de l'ammoniaque et le transforme d'abord en sous-azotate vert insoluble dans l'eau; mais, ensuite, ce sous-azotate vert se dissout dans l'eau ammoniacale provenant de la décomposition du sel, et donne une liqueur qui brunit au contact de l'air. Les alcalis mettent l'ammoniaque en liberté et donnent un précipité de protoxyde de cobalt hydraté. La chaleur décompose d'une manière brusque l'azotate ammoniacobaltique, en laissant pour résidu le deutoxyde de cobalt  $\text{Cb}^2\text{O}^4$ .

SULFATE AMMONIACOBALTIQUE.  $\text{CbO}, \text{S}^6, 3\text{AzH}^3$ .

On prépare le sulfate ammoniacobaltique en faisant agir à l'abri de l'air de l'ammoniaque sur une dissolution concentrée de sulfate de cobalt. Ce sel n'a pas été obtenu à l'état cristallisé; sa dissolution est rose et laisse déposer un sous-sel vert insoluble quand on l'étend d'une grande quantité d'eau. Le sulfate ammoniacobaltique paraît très-soluble dans la liqueur ammoniacale.

L'alcool détermine la précipitation du sulfate ammoniacobaltique;

mais le sel perd ainsi une partie de l'ammoniaque qui entrerait dans sa constitution.

#### SELS D'OXYCOBALTIAQUE.

On obtient les sels d'oxycobaltiaque d'une manière générale en exposant à l'air des sels ammoniacobaltiques; la liqueur, qui d'abord est rosée, devient brune en absorbant l'oxygène de l'air, et se recouvre souvent d'une couche cristalline qui constitue le sel d'oxycobaltiaque.

Ces sels sont, en général, peu solubles dans une liqueur ammoniacale; leur couleur est olivâtre, leur propriété caractéristique est de se décomposer avec effervescence dans l'eau froide et plus rapidement dans l'eau bouillante, en dégageant un gaz qui n'est autre chose que de l'oxygène pur. Pendant cette décomposition, la liqueur devient fortement ammoniacale, et laisse déposer un sous-sel vert à base d'oxyde magnétique  $\text{Cb}^3\text{O}^4$ .

#### AZOTATE D'OXYCOBALTIAQUE. $\text{Cb}^2\text{O}^4, 2\text{AzO}^5, 5\text{AzH}^3, 2\text{HO}$ .

Une dissolution concentrée d'azotate de cobalt ammoniacal, exposée à l'air, se recouvre d'une couche cristalline formée par de petits prismes brillants, qui, à l'état humide, présentent une couleur brune.

L'azotate d'oxycobaltiaque est déliquescent et se décompose à l'air humide. Il détone à la température de  $200^\circ$ , dégage de l'ammoniaque, de l'eau, des vapeurs rutilantes, et laisse un résidu noir de deutoxyde de cobalt  $\text{Cb}^3\text{O}^4$ .

Ce sel présente les réactions suivantes sous l'influence des principaux réactifs :

L'acide sulfurique le décompose à froid, dégage de l'oxygène, produit du sulfate d'ammoniaque et du sulfate de protoxyde de cobalt. L'acide sulfureux décompose le sel en se changeant en acide sulfurique.

L'acide chlorhydrique le décompose également à chaud, dégage du chlore, forme du protochlorure de cobalt et du chlorhydrate d'ammoniaque.

L'acide sulfhydrique dégage de l'oxygène et produit un dépôt de protosulfure de cobalt. La potasse en dissolution dégage à froid de l'oxygène et forme d'abord une liqueur brune, qui, par la plus faible chaleur, produit de l'ammoniaque et laisse déposer du sesquioxyde de cobalt.

Le dégagement d'oxygène qui se manifeste dans ces réactions peut être attribué à différentes causes :

1° Il peut provenir de la présence dans le sel du composé  $\text{AzH}^2$ , qui, sous l'influence de l'eau, se transformerait en  $\text{AzH}^3$ ; une partie de l'oxygène de l'eau se dégagerait alors, et l'autre se porterait sur le protoxyde de cobalt pour le changer en sesquioxyde.

2° Il serait même possible de supposer que le sel est formé par un acide de l'azote plus oxygéné que l'acide azotique qui se décomposerait sous l'influence de l'eau.

3° Il est permis d'admettre que le sel vert contient un oxyde  $\text{CbO}^2$  qui, sous plusieurs influences, se dédouble en sesquioxyle de cobalt et en oxygène.

4° Ce sel peut enfin être considéré comme formé par la combinaison de l'acide azotique avec une base quaternaire qui, sous des influences très-faibles, se dédouble en sesquioxyle de cobalt, en oxygène et en ammoniacque.

#### SULFATE D'OXYCOBALTIAQUE. $\text{Cb}^2\text{O}^4, 2\text{SO}^3, 5\text{AzH}^3, 3\text{HO}$ .

Pour obtenir ce sel, il faut combiner lentement l'ammoniacque avec le sulfate de cobalt, éviter autant que possible l'élévation de température qui résulte de la combinaison, et surtout ne faire agir à la fois qu'une petite quantité d'oxygène sur la dissolution de sulfate ammoniacobaltique. Pour réaliser d'une manière très-simple toutes ces conditions, on introduit l'ammoniacque liquide dans un flacon, et l'on place dans cette liqueur des cristaux de sulfate de cobalt qui s'y dissolvent lentement; en ouvrant alors le flacon et remplaçant de temps en temps l'air qui s'y trouve, on voit la surface du liquide se recouvrir de prismes assez volumineux de sulfate d'oxycobaltiaque.

Ce sel cristallise en prismes d'un brun olive, qui ne paraissent pas déliquescents.

#### CHLORHYDRATE D'OXYCOBALTIAQUE.

Lorsque le chlorure ammoniacobaltique est soumis à l'influence de l'air, on constate une absorption rapide d'oxygène, la liqueur se colore en brun et tient en dissolution un chlorhydrate d'oxycobaltiaque.

Le chlorhydrate d'oxycobaltiaque est obtenu en saturant de sel ammoniac la liqueur qui tient ce sel en dissolution, et qui résulte de l'action de l'air sur le chlorure ammoniacobaltique.

#### SELS DE LUTÉOCOBALTIAQUE.

Les sels lutéocobaltiaques prennent naissance : 1° lorsqu'on expose à l'air des dissolutions étendues de sels ammoniacobaltiques; il se produit des cristaux jaunes. Dans ce cas, il ne se forme plus de sels d'oxycobaltiaque, qui sont décomposés par l'excès d'eau ajouté dans la liqueur.

2° Quand on traite des sels d'oxycobaltiaque cristallisés, par une petite quantité d'eau; la liqueur brune qui se produit laisse déposer, au bout de quelques jours, des cristaux jaunes.

3° Lorsqu'on ajoute des acides étendus aux dissolutions brunes, qui résultent de l'action d'un excès d'oxygène sur des sels ammoniacobaltiques.

4° On prépare encore les sels de lutéocobaltiaque, en faisant bouillir avec de l'ammoniacque des sels de roséocobaltiaque, qui ne diffèrent des premiers que par un équivalent d'ammoniacque.

Ces sels sont souvent d'un très-beau jaune, cristallisent avec facilité,

présentent une assez grande stabilité, et résistent pendant quelque temps à l'action de l'eau bouillante. Ils sont tous décomposés par la chaleur, dégagent de l'ammoniaque, et laissent un résidu de sesquioxyle et de sel de cobalt.

Les principaux réactifs agissent de la manière suivante, sur les sels de lutéocobaltiaque.

*Potasse.* — Pas de précipité; mais la liqueur, portée à l'ébullition, laisse déposer du sesquioxyle de cobalt et dégage de l'ammoniaque.

*Ferrocyanure de potassium.* — Précipité jaune non cristallin.

*Iodure de potassium.* — Précipité jaune.

*Bichlorure de platine.* — Précipité jaune cristallin.

*Sulphydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir.

#### AZOTATE DE LUTÉOCOBALTIAQUE. $\text{Cb}^2\text{O}^3, 3\text{AzO}^3, 6\text{AzH}^3$ .

L'azotate de lutéocobaltiaque cristallise en petites tables d'un jaune d'or mussif. On peut le faire cristalliser dans l'eau pure, qui ne le dissout qu'en faible proportion; mais on ne doit pas le laisser longtemps exposé à l'action de l'eau bouillante, car il se décompose en partie et devient brun. La chaleur le décompose d'une manière brusque et avec une sorte de détonation; il dégage alors des vapeurs rutilantes, de l'ammoniaque, de l'eau, et laisse un résidu de deutoxyde de cobalt. Les acides le précipitent de sa dissolution aqueuse.

On a obtenu ce sel : 1° en exposant à l'air une dissolution étendue d'azotate ammoniacobaltique; 2° en décomposant par l'eau l'azotate d'oxycobaltiaque; 3° en décantant à plusieurs reprises les liqueurs qui laissent déposer d'abord de l'azotate d'oxycobaltiaque. Le corps qui cristallise en dernier lieu, au bout de trois ou quatre jours, est repris par l'eau bouillante et se dépose de nouveau par le refroidissement; c'est de l'azotate de lutéocobaltiaque très-pur.

#### SULFATE DE LUTÉOCOBALTIAQUE. $\text{Cb}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3, 6\text{AzH}^3, 4\text{HO}$ .

Le sulfate de lutéocobaltiaque est d'un beau jaune orangé; il présente les caractères génériques de l'azotate décrit précédemment.

On prépare le sulfate de lutéocobaltiaque en traitant par un excès d'acide sulfurique une liqueur ammoniacale tenant en dissolution du sulfate d'oxycobaltiaque: il se forme un précipité rouge, qui, repris par l'ammoniaque, produit le sel en question.

Lorsqu'on étend d'eau la liqueur qui, à l'état concentré, laisse déposer des cristaux de sulfate d'oxycobaltiaque, on voit se déposer au bout de quelques jours des cristaux jaunes de sulfate de lutéocobaltiaque. Le même sel prend encore naissance lorsqu'on fait bouillir, avec un excès d'ammoniaque, le sulfate de roséocobaltiaque décrit plus loin.

#### CHLORHYDRATE DE LUTÉOCOBALTIAQUE. $\text{Cb}^2\text{Cl}^3, 6\text{AzH}^3$ .

Une dissolution ammoniacale de chlorure de cobalt, exposée à l'air

pendant un mois environ, produit un très-beau sel de couleur grenat, qui se dépose en octaèdres réguliers volumineux. Ce composé est le chlorhydrate de lutécobaltiaque. Il est obtenu plus sûrement, en traitant à froid la liqueur oxygénée de chlorure de cobalt ammoniacal, par du chlorhydrate d'ammoniaque en poudre ou par un excès d'acide chlorhydrique.

Ce sel, qui à l'état cristallisé est d'un rouge vineux, donne une poussière jaune lorsqu'il est écrasé, ou lorsque, après l'avoir fait dissoudre dans l'eau, il est précipité par un excès d'acide chlorhydrique.

## SELS DE FUSCOBALTIAQUE.

Cette série de corps résulte de la décomposition par l'eau des sels d'oxycobaltiaque.

On peut les obtenir à l'état solide, en les séparant de leurs dissolutions au moyen de l'alcool, ou bien en faisant passer dans la liqueur un excès d'ammoniaque qui les précipite. Ces sels se comportent de la manière suivante, en présence des principaux réactifs.

*Potasse.* — Pas de précipité. Sous l'influence de la chaleur, l'ammoniaque se dégage et la liqueur laisse déposer de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt.

*Acides sulfurique et azotique.* — D'abord précipité jaune qui devient rose par l'ébullition; il se forme, dans ce cas, des sels de rosécobaltiaque.

*Acide chlorhydrique.* — Dégagement de chlore et production de protochlorure de cobalt.

*Chlorhydrate d'ammoniaque.* — Par l'ébullition, il se produit un dépôt cristallisé de chlorhydrate de rosécobaltiaque.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité d'un jaune brun.

*Phosphate de soude.* — Précipité brun.

*Iodure de potassium.* — Pas de précipité.

*Bichlorure de platine.* — Précipité d'un jaune brun.

AZOTATE DE FUSCOBALTIAQUE.  $2(\text{Cb}^2\text{O}^3, \text{AzO}^5), 5\text{AzH}^3, 4\text{HO}$ .

Ce sel est brun, incristallisable; il a été obtenu par deux méthodes :  
1° En laissant évaporer à l'air de l'azotate ammoniacobaltiaque, reprenant le résidu sec par l'eau et précipitant la liqueur par l'alcool;

2° En décomposant par l'eau l'azotate d'oxycobaltiaque, et en précipitant par l'alcool la liqueur brune qui se forme par le contact de l'air.

Cet azotate se décompose avec une sorte de détonation, lorsqu'on le chauffe même au-dessous du rouge.

AZOTATE DE FUSCOBALTIAQUE GRENU.  $\text{Cb}^2\text{O}^3, 2\text{AzO}^5, 4\text{AzH}^3, 3\text{HO}$ .

Lorsqu'on sature d'azotate d'ammoniaque une dissolution d'azotate ammoniacobaltiaque qui a été exposée à l'air pendant deux ou trois mois,

et qu'on porte la liqueur à l'ébullition, on voit se précipiter l'azotate dont il s'agit.

Ce sel grenu est de couleur brune, et possède les caractères principaux des sels de fuscobaltiaque.

SULFATE DE FUSCOBALTIAQUE.  $\text{Cb}^2\text{O}^3, 2\text{SO}^3, 4\text{AzH}^3, 4\text{HO}$ .

Le sulfate de fuscobaltiaque prend naissance quand on fait passer un courant d'ammoniaque dans une dissolution de sulfate de cobalt exposée à l'influence de l'oxygène atmosphérique : la liqueur prend une couleur brune très-intense, et, au moment où l'ammoniaque est en grand excès, il se précipite un corps brun d'apparence résineuse, qui est le sulfate de fuscobaltiaque devenu insoluble dans l'ammoniaque.

Ce sel est incristallisable, il se dissout dans l'eau et colore la liqueur en brun.

La chaleur le décompose en dégageant de l'ammoniaque et de l'oxygène; il laisse un résidu de sulfate rosé de protoxyde de cobalt.

CHLORHYDRATE DE FUSCOBALTIAQUE:  $\text{Cb}^2\text{Cl}^2\text{O}, 4\text{AzH}^3, 3\text{HO}$ .

Le chlorure ammoniacobaltique, exposé à l'air, devient brun et donne par l'évaporation dans le vide un résidu visqueux et incristallisable de chlorhydrate de fuscobaltiaque. Ce sel peut être obtenu à l'état solide en précipitant par l'alcool les liqueurs brunes et desséchant le précipité dans le vide.

CHLORHYDRATE DE FUSCOBALTIAQUE GRENU.  $\text{Cb}^3\text{ClO}^3, \text{AzH}^3, 5\text{HO}$ .

La dissolution de chlorure ammoniacobaltique qui a été exposée à l'air pendant deux ou trois mois, bouillie avec du chlorhydrate d'ammoniaque, laisse déposer un sel rose; mais en prolongeant l'ébullition en présence d'un excès de sel ammoniac, il se précipite un sel noir cristallin de chlorhydrate de fuscobaltiaque grenu.

Ce sel se dissout dans l'eau froide en la colorant en brun foncé; le chlorhydrate d'ammoniaque le précipite de cette dissolution.

Les acides le décomposent et dégagent des quantités considérables de chlore, lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition; il se forme en même temps des sels de protoxyde de cobalt.

Lorsque la dissolution de ce sel est mise à froid en contact avec de l'azotate d'argent, il ne se fait pas de précipité; mais si l'on porte la liqueur à l'ébullition, il se produit immédiatement un dépôt de chlorure d'argent.

SELS DE ROSÉOCOBALTIAQUE.

Les sels de cette série remarquable se produisent :

- 1° En exposant à l'air des dissolutions ammoniacobaltiques;
- 2° En rendant légèrement acides les liqueurs de sels ammoniacobaltiques qui ont été exposées à l'air.

3° Le procédé le plus simple pour produire les sels de roséocobaltiaque consiste à faire bouillir, en présence de sels ammoniacaux, les dissolutions ammoniacobaltiques qui ont été exposées à l'air pendant deux ou trois jours, et qui contiennent des sels de fuscobaltiaque.

4° Les sels d'oxycobaltiaque donnent également des sels de roséocobaltiaque, lorsqu'on les met en présence de dissolutions bouillantes de sels ammoniacaux.

5° Enfin, les sels de roséocobaltiaque peuvent encore être obtenus par double décomposition.

Ces composés sont remarquables par leur belle couleur, qui est en général rouge ou rose; plusieurs d'entre eux cristallisent avec facilité. Ils sont à peine solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante qui les décompose à la longue en dégageant de l'ammoniaque, et précipite du sesquioxyde de cobalt.

Voici l'action des principaux réactifs sur ces combinaisons :

*Potasse.* — Ces bases ne dégagent pas à froid d'ammoniaque, et ne réagissent sur le sel que lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité d'un jaune brun.

*Bichlorure de platine.* — Précipité jaune cristallin.

*Iodure de potassium.* — Précipité jaune.

*Phosphates et carbonates alcalins.* — Pas de précipité.

*Acides chlorhydrique, azotique et sulfurique.* — Précipitent le sel à l'état cristallin.

Les sels de roséocobaltiaque, décomposés à froid par des bases fixes, donnent naissance à un corps soluble dans l'eau, qui est la roséocobaltiaque. Cette base a été obtenue en traitant le sulfate par l'eau de baryte : elle est rose, fortement alcaline, et se décompose par l'ébullition en dégageant de l'ammoniaque et donnant naissance à du sesquioxyde de cobalt.

#### AZOTATE DE ROSÉOCOBALTIAQUE. $\text{Cb}^2\text{O}^3, 3\text{AzO}^5, 5\text{AzH}^3$ .

L'azotate de roséocobaltiaque peut être produit en traitant par l'acide azotique l'azotate d'oxycobaltiaque; il se manifeste dans ce cas un dégagement d'oxygène qui se fait avec lenteur. On le prépare encore en décomposant par l'azotate d'argent le chlorhydrate qui sera décrit plus loin. L'azotate de roséocobaltiaque se présente sous l'aspect d'une poudre rouge. Ce sel se dépose de ses dissolutions en petits cristaux souvent très-brillants, il est à peine soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante le détruit; la chaleur le décompose d'une manière brusque, avec une sorte de détonation.

#### SULFATE ACIDE DE ROSÉOCOBALTIAQUE. $\text{Cb}^2\text{O}^3, 5\text{SO}^3, 5\text{AzH}^3, 5\text{HO}$ .

Pour obtenir ce sel, il faut exposer pendant plusieurs jours au contact de l'air le sulfate de cobalt ammoniacal, qui prend alors une couleur brune très-foncée. L'acide sulfurique concentré est ensuite versé goutte

à goutte dans cette liqueur, de manière à rendre la dissolution très-fortement acide; il se précipite presque immédiatement un sulfate acide de roséocobaltiaque, cristallisé en petits prismes brillants. Ce sel est très-soluble dans l'eau, qui lui fait prendre une couleur rouge.

SULFATE NEUTRE DE ROSÉOCOBALTIAQUE.  $\text{Cb}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3, 5\text{AzH}^3, 3\text{HO}$ .

Ce sel cristallise très-facilement; il est obtenu, soit en abandonnant à l'air le sulfate ammoniacobaltique, soit en décomposant par un excès d'ammoniaque le sulfate acide de roséocobaltiaque, et en laissant la liqueur ammoniacale s'évaporer spontanément; il cristallise alors en beaux prismes transparents droits, à base carrée, avec pointements à quatre faces sur les bases.

CHLORHYDRATE DE ROSÉOCOBALTIAQUE.  $\text{Cb}^2\text{Cl}^3, 5\text{AzH}^3, \text{HO}$ .

Pour obtenir le chlorhydrate de roséocobaltiaque avec facilité, on expose pendant deux ou trois jours à l'influence de l'oxygène atmosphérique du chlorure ammoniacobaltique. Lorsque la liqueur est devenue fortement brune, on la fait bouillir avec du sel ammoniac; elle dégage en abondance de l'oxygène, et laisse déposer un sel rose cristallin qui est le chlorhydrate de roséocobaltiaque.

Tous les sels d'oxycobaltiaque donnent naissance à du chlorhydrate de roséocobaltiaque, lorsqu'on les fait bouillir avec du sel ammoniac. Ce sel est à peine soluble dans l'eau froide, il est complètement insoluble dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, ou qui tient en dissolution du chlorhydrate d'ammoniaque. La couleur exacte de ce sel est le violet rouge. D'après MM. Gibbs et Genth, sa couleur serait rouge foncé, seulement, avant la dissolution, le sel prend dans l'eau une couleur lilas ou pourpre, ce qui est occasionné par la transformation d'une partie du composé en *sel purpuréocobaltique*. Ce changement s'opère rapidement par l'ébullition avec un peu de sel acide. Chauffé dans un courant d'hydrogène, le chlorhydrate de roséocobaltiaque se décompose et donne du cobalt parfaitement pur.

OXYDE DE COBALT RÉSULTANT DE LA DÉCOMPOSITION DES SELS AMMONIACOBALTIQUES SUROXYGÉNÉS.

En décomposant l'azotate d'oxycobaltiaque par la potasse, il se forme un oxyde ayant pour formule :  $\text{Cb}^2\text{O}^3, \text{HO}$ .

L'azotate de fuscobaltiaque, décomposé par la potasse, donne un oxyde hydraté qui perd son eau par une légère calcination.

Il a pour formule :  $\text{Cb}^2\text{O}^3$ .

Le travail dont nous venons de donner le résumé a eu le privilège, bien rare aujourd'hui en chimie minérale, d'exciter à un tel point l'attention des chimistes, que depuis sa publication une foule de mémoires très-intéressants ont été faits sur le même sujet.

Ces publications sont dues principalement à MM. Claudet, Rogojski, Gibbs et Genth, Weltzien, Schiff, Geuther, Braun, Boedeker, Hesse et Künzel, Gentile, etc. Il nous est impossible, dans cet ouvrage, de parler de tous ces travaux que les chimistes liront avec le plus grand intérêt dans le recueil allemand (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, depuis 1857 jusqu'à 1864). Nous parlerons seulement ici des faits principaux observés par les chimistes que nous venons de citer.

MM. Gibbs et Genth, dans un travail très-étendu qui est la confirmation complète des principaux faits découverts par M. Fremy, proposent de changer la nomenclature des sels ammoniacobaltiques, de laisser de côté la terminaison *iaque*; ils pensent que les mots tels que Lutéo, Roséo, etc. suffisent pour caractériser ces sels.

Ils proposent de donner aux sels *oxycobaltiques* découverts par M. Fremy le nom d'oxyfuscoaltiques, parce qu'ils sont bruns, et ils adoptent la nomenclature suivante :

Sels ammoniacobaltiques.

- oxyfuscoaltiques.
- lutéocobaltiques.
- fuscoaltiques.
- roséocobaltiques.
- purpuréocobaltiques.
- xanthocobaltiques.

Les deux dernières séries salines ont été découvertes par MM. Gibbs et Genth.

Si les chimistes pensent que cette nomenclature est meilleure que celle que nous avons proposée, nous nous inclinons volontiers. Cependant, nous rappellerons qu'au point de vue historique, et pour laisser à chacun ce qui lui revient, il y a justice, en général, à conserver les noms que les auteurs des découvertes ont choisis, lorsque ces noms ne présentent pas d'inconvénients graves.

Nous dirons en outre que la nomenclature adoptée par M. Fremy a l'avantage de rappeler l'intervention de l'ammoniaque dans la constitution des nouvelles bases.

MM. Gibbs et Genth donnent le nom de sels *purpuréocobaltiques* à une série saline qui différerait des sels roséocobaltiques par quelques propriétés et par la présence de l'eau dans certains sels. Le chlorhydrate purpuréocobaltique aurait pour formule  $\text{Cb}^2\text{Cl}^3, (\text{AzH}^3)^5$ ; tandis que le chlorhydrate roséocobaltique serait  $\text{Cb}^2\text{Cl}^3, (\text{AzH}^3)^5, 2\text{HO}$ . La série très-intéressante découverte par MM. Gibbs et Genth est celle qui constitue les sels *xanthocobaltiques*. Ces composés se produisent lorsqu'on fait arriver de l'acide azoteux dans des dissolutions neutres, acides ou ammo-

niacales des sels ammoniacobaltiques. La liqueur prend une couleur d'un brun rougeâtre foncé et donne ordinairement, par le refroidissement, des cristaux jaunes de sels xanthocobaltiques.

Ces combinaisons diffèrent des sels ammoniacobaltiques par la présence d'un composé oxygéné de l'azote. Plusieurs sels, tels que le sulfate, l'azotate, le chlorhydrate, ont été obtenus à l'état cristallisé : ils présentent la composition suivante :

Azotate.....	$AzO^2, (AzH^3)^5, Cl^2O^3, 2AzO^5, HO.$
Sulfate.....	$AzO^2, (AzH^3)^5, Cl^2O^3, 2SO^3, HO.$
Chlorhydrate.....	$AzO^2, (AzH^3)^5, Cl^2OCl^2, HO.$

Il existe encore une certaine incertitude sur la constitution réelle de cette série saline; il est difficile d'établir si les sels qui la composent contiennent réellement  $AzO^2$  ou  $AzO^3$ .

Les sels xanthocobaltiques traités par les acides énergiques se décomposent en sels purpurécobaltiques et en bioxyde d'azote.

Pour compléter l'exposé des travaux qui ont été publiés dans ces dernières années sur les sels ammoniacobaltiques, il resterait à parler des considérations théoriques très-intéressantes qui ont été émises sur leur constitution, dans des mémoires dus aux chimistes que nous avons cités précédemment ; mais nous sortirions des limites qui nous sont imposées par le cadre de cet ouvrage : nous renvoyons donc les chimistes qui voudraient connaître cette question à fond aux mémoires originaux publiés par les auteurs. Nous dirons seulement ici que dans ces travaux on a en général appliqué à la constitution des sels ammoniacobaltiques les idées si fécondes de M. Hofmann sur les ammoniums polyatomiques.

Ainsi on admet dans les sels ammoniaco-métalliques l'existence d'ammoniums simples ou d'ammoniums polyatomiques dans lesquels l'hydrogène est remplacé en partie par des métaux ou même par de l'oxygène.

Les idées émises particulièrement par MM. Schiff, Braun, Weltzien sont très-ingénieuses : elles interprètent souvent avec bonheur la constitution des sels ammoniacobaltiques. Tout en les considérant comme des conceptions purement théoriques, on doit les étudier avec le plus grand soin en se rappelant les belles découvertes qui dans la chimie organique sont dues à la théorie des ammoniums polyatomiques.

## PRINCIPAUX MINÉRAUX DE COBALT.

Le cobalt se trouve principalement dans les minéraux suivants :

Minéraux oxygénés.....	}	Oxyde pur ;
		Oxyde mélangé à l'oxyde de manganèse.
Minéraux sulfurés.....	}	Sulfure ;
		Sulfate.
Min. aux arséniés.....	}	Arséniures ; •
		Arséniosulfure, ou <i>cobalt gris</i> ;
		Arséniate ;
		Arsénite.

**OXYDE DE COBALT.** — Ce minéral est assez rare ; on cite cependant un oxyde de cobalt manganésifère qui se trouve près de Goritz en Lusace, et qui contient 19,4 pour 100 d'oxyde de cobalt.

On a découvert il y a quelques années en France et en Amérique des oxydes de manganèse qui sont riches en oxyde de cobalt.

La présence de l'oxyde de cobalt a été constatée dans le grès tertiaire supérieur de la butte d'Orsay, près Paris. (M. LE DUC DE LUYNES.)

**ARSÉNIURES.** — Il existe dans la nature plusieurs arséniures de cobalt qui se trouvent mélangés avec des arséniures et des arséniosulfures de fer et de nickel.

Ces minéraux sont d'un gris blanc, à cassure grenue : lorsqu'ils sont cristallisés, leurs formes dérivent du cube.

**ARSÉNIOSULFURE, COBALT GRIS.** — Ce minéral est formé par la combinaison d'équivalents égaux de biarséniure et de bisulfure de cobalt ; sa formule est ;  $CbAs^2, CbS^2$ .

Il ressemble beaucoup à l'arséniure de cobalt par ses propriétés physiques. Sa couleur est grisâtre ; il cristallise en cubes et en octaèdres réguliers, d'une densité égale à 6,4. Ce corps est inattaquable par les acides sulfurique et chlorhydrique.

Le cobalt gris est le minerai de cobalt le plus riche et le plus recherché. Le cobalt gris de Tunaberg en Suède contient 39 pour 100 de cobalt. L'absence presque complète du nickel dans ce minerai le rend préférable à tous les autres pour l'extraction du cobalt.

On trouve quelquefois, à la surface des minerais de cobalt, de l'oxyde noir ou brun qui provient sans doute de leur altération par suite de l'action de l'air. Le cobalt arsenical est recouvert assez souvent d'arséniate de cobalt d'une couleur rose fleur de pêcher qui passe au rouge cramoisi.

## EXTRACTION DU COBALT.

Pour extraire le cobalt métallique de l'oxyde de cobalt, obtenu par une des méthodes suivantes, on procède exactement de la même manière que pour réduire l'oxyde de nickel en nickel métallique.

*Première méthode.*

On fait fondre 1 partie de cobalt arsenical avec 3 parties de soufre et

3 parties de carbonate de potasse ; il se forme une combinaison soluble de sulfure d'arsenic et de sulfure de potassium qu'on enlève par des lavages, et il reste un résidu insoluble de sulfure de cobalt pur. Ce dernier sulfure est fondu une seconde fois avec du charbon et du sulfate de potasse, et soumis ensuite à un grillage qui le rend soluble dans les acides sulfurique et chlorhydrique. Les oxydes de fer et de cuivre sont enlevés par les méthodes qui ont été décrites en traitant du nickel.

(M. WÖHLER.)

*Deuxième méthode.*

On grille le cobalt arsenical et on le calcine avec trois fois son poids de bisulfate de potasse. Lorsque l'acide sulfurique en excès est éliminé, et que la masse est devenue molle, on la retire du creuset, et on la traite par l'eau, qui laisse un résidu d'oxyde de fer et d'arséniate de fer, et dissout le sulfate de cobalt qui s'est formé. Si le minerai grillé contient beaucoup d'arsenic, on y ajoute une certaine quantité de sulfate de fer desséché et de nitre, qui transforment l'arsenic en arséniate de fer insoluble.

Ce procédé d'extraction du cobalt est fondé sur la grande fixité du sulfate de cobalt et l'insolubilité de l'arséniate de fer. (M. LIEBIG.)

*Troisième méthode.*

M. Debette a fait connaître un procédé très-simple, qu'on suit en Allemagne pour préparer l'oxyde de cobalt destiné à la peinture sur porcelaine.

On grille le minerai de cobalt aussi complètement que possible ; on en fait avec de l'acide sulfurique une bouillie épaisse qu'on chauffe pendant un certain temps entre 200 et 300° dans un creuset de terre, et qu'on calcine ensuite au rouge pendant environ une heure. Après le refroidissement, on pulvérise la masse et on la traite par l'eau bouillante ; on filtre la liqueur, on l'étend d'eau légèrement acidulée par de l'acide sulfurique, puis on la précipite, en l'agitant sans cesse, par une dissolution de carbonate de soude, jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus acide, et que le précipité soit devenu brun. Tout le fer s'est alors précipité à l'état de sous-arséniate, et il ne reste dans la liqueur que du sulfate de cobalt.

D'un autre côté, on fond ensemble 10 parties de potasse du commerce, 10 parties de sable quartzeux, et 1 partie de poussier de charbon ; on traite la masse pulvérisée par l'eau bouillante ; on décante la dissolution qui contient du silicate de potasse, dont on se sert pour précipiter le sulfate de cobalt : il se forme du sulfate de potasse qui reste en dissolution, et il se précipite un mélange intime de silice gélatineuse et d'oxyde de cobalt qui entraîne un peu de silicate de potasse. Ce précipité est brun, mais, appliqué sur la porcelaine, il produit pendant la cuisson une belle couleur bleu.

## URANIUM

ÉQUIVALENT :  $U = 730,00$ . (M. PÉLIOT.)

---

Ce métal a été découvert en 1789 par Klaproth, dans le minéral qui porte le nom de *pechblende*. On lui donna d'abord le nom d'*urane*. Il fut examiné plus tard par MM. Arfvedson et Berzelius, et il y a quelques années par MM. Péligot et Ebelmen.

En 1823, M. Arfvedson crut avoir isolé l'urane métallique en réduisant par l'hydrogène l'oxyde vert d'urane. Mais en 1840, M. Péligot démontra que le corps que l'on avait pris jusqu'alors pour de l'urane était une combinaison d'oxygène avec un métal qu'il nomma *uranium*.

C'est donc M. Péligot qui a obtenu, le premier, à l'état de pureté, le métal contenu dans la *pechblende*.

PROPRIÉTÉS. — L'uranium se présente avec l'aspect d'une poudre noire. Il est très-combustible et brûle à une température peu élevée, avec une vive incandescence. Il se conserve à l'air sans s'oxyder d'une manière apparente; il ne décompose pas l'eau à la température ordinaire, mais il se dissout dans les acides étendus en dégageant de l'hydrogène, et produit alors des sels verts d'uranium.

L'uranium s'unit au chlore et au soufre avec dégagement de chaleur.

PRÉPARATION. — On prépare l'uranium pur en chauffant légèrement dans un creuset de platine un mélange de deux parties environ de chlorure vert d'uranium et d'une partie de potassium; il se forme de l'uranium et du chlorure de potassium; on enlève ce chlorure par des lavages, et le métal reste pur.

M. Péligot s'est procuré récemment ce corps sous la forme de culot fondu, en opérant la réduction du chlorure à une haute température. A cet effet, on introduit dans un creuset de porcelaine vernissée du sodium, du chlorure de potassium, puis un mélange bien sec de ce sel avec le chlorure d'uranium à décomposer; le creuset, muni de son couvercle, est placé dans un creuset de terre brasqué, qu'on remplit avec du poussier de charbon et qu'on ferme hermétiquement. L'addition du chlorure de potassium a pour but de rendre la réaction moins brusque et moins vive. Le creuset est chauffé jusqu'à ce que celle-ci se manifeste : on le porte immédiatement dans un fourneau à vent; on le chauffe au rouge blanc pendant quinze à vingt minutes, et après le refroidissement on trouve dans le creuset une scorie renfermant des globules fondus d'uranium.

A cet état, l'uranium est peu malléable; quoique dur, il est rayé par l'acier. Il a d'abord la couleur du nickel et du fer, mais il jaunit à l'air.

Sa pesanteur spécifique est égale à 18,4. C'est le corps le plus dense après l'or, le platine et l'iridium.

#### COMBINAISON DE L'URANIUM AVEC L'OXYGÈNE.

L'uranium forme avec l'oxygène différents sous-oxydes et les quatre composés suivants :

Protoxyde.....	UO;
Oxyde noir.....	U <sup>3</sup> O <sup>5</sup> = (UO) <sup>2</sup> .U <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ;
Oxyde vert.....	U <sup>3</sup> O <sup>2</sup> = UO.U <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ;
Peroxyde.....	U <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .

on a annoncé récemment l'existence d'un *acide uranique* analogue, pour la composition, à l'acide antimonique Sb<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.

#### SOUS-OXYDES D'URANIUM.

On connaissait deux sous-oxydes d'uranium qui sont des composés peu stables.

Un de ces sous-oxydes est obtenu en versant de l'ammoniaque dans une dissolution de sous-chlorure d'uranium, U<sup>4</sup>Cl<sup>3</sup> : il se forme un précipité brun qui a pour composition U<sup>4</sup>O<sup>3</sup>, et qui correspond au sous-chlorure.

Cet oxyde se décompose à l'eau, dégage l'hydrogène en s'appropriant l'oxygène, et se transforme en un corps verdâtre qui est un autre sous-oxyde, dont la composition n'a pu être déterminée. (M. PÉLIGOT.)

M. A. Guyard a obtenu deux nouveaux sous-oxydes d'uranium, en réduisant par le zinc les sels de sesquioxyde d'uranium. Le premier de ces composés U<sup>2</sup>O, forme des solutions d'un vert clair, et les alcalis l'en précipitent sous forme d'hydrate de même couleur; le zinc le précipite aussi sous cette forme. On prépare le second U<sup>3</sup>O<sup>2</sup>, en maintenant l'oxyde U<sup>2</sup>O<sup>3</sup> en dissolution dans l'acide chlorhydrique et réduisant par le zinc. Ses dissolutions sont rouge-hyacinthe, mais les alcalis le précipitent à l'état d'hydrate vert.

#### PROTOXYDE D'URANIUM. UO.

Cet oxyde est le corps qui avait été considéré d'abord comme de l'uranium métallique. On peut le préparer par différentes méthodes; celle qui réussit le mieux consiste à réduire par l'hydrogène, dans un tube de verre et sous l'influence d'une chaleur rouge, l'oxalate jaune d'uranium.

Le protoxyde d'uranium ainsi préparé est pyrophorique: il se transforme à l'air en oxyde noir; on peut l'obtenir cristallisé, et possédant un éclat métallique, en réduisant par l'hydrogène le chlorure double d'uranium et de potassium, ou simplement en soumettant ce chlorure double à la calcination.

On obtient l'hydrate de protoxyde d'uranium en décomposant par l'ammoniaque un sel vert d'uranium; il se précipite en flocons d'un brun

rougeâtre. Il est soluble dans tous les acides et reproduit les sels verts d'uranium.

OXYDE NOIR D'URANIUM.  $U^4O^6 = (UO)^2, U^2O^3$ .

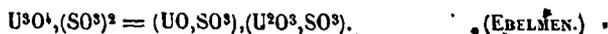
On obtient cet oxyde en laissant le protoxyde d'uranium s'oxyder à l'air. Calciné au rouge, il absorbe l'oxygène, et se transforme en oxyde vert; il est indécomposable par la chaleur, ne se combine pas intégralement avec les acides; on doit le considérer comme une combinaison de protoxyde et de sesquioxyde d'uranium. (M. PÉLIGOT.)

C'est probablement à l'état d'oxyde noir que se trouve l'uranium dans la pechblende. (EBELMEN.)

OXYDE VERT D'URANIUM.  $U^3O^4 = UO, U^2O^3$ .

Cet oxyde prend naissance quand on chauffe dans l'oxygène ou à l'air l'uranium ou les oxydes précédents.

L'oxyde vert d'uranium peut se combiner avec l'acide sulfureux, et former un sel représenté par la formule suivante :



Ce sel, chauffé avec un excès d'acide sulfurique, dégage de l'acide sulfureux, et se transforme en sulfate de sesquioxyde d'uranium.

PÉROXYDE D'URANIUM.  $U^2O^3$ .

Cet oxyde a été obtenu, à l'état d'hydrate, en soumettant à l'action de l'air un précipité d'un brun violacé qui se produit en exposant à la lumière solaire une dissolution d'oxalate jaune d'uranium. Le sesquioxyde ainsi préparé a pour formule :  $U^2O^3, 2HO$ . (EBELMEN.)

On a isolé un autre hydrate de peroxyde d'uranium en traitant par l'alcool l'azotate d'uranium; la liqueur, évaporée à sec et reprise par l'eau, laisse comme résidu l'hydrate  $U^2O^3, HO$ , d'une belle couleur jaune. (M. MALAGUTI.)

Cet oxyde est insoluble dans l'eau, très-soluble dans les acides, et forme des dissolutions d'un beau jaune; chauffé à  $100^\circ$ , il perd la moitié de son eau; vers  $300^\circ$ , il devient anhydre. Par une plus forte chaleur, il dégage une partie de son oxygène, et passe à l'état d'oxyde vert intermédiaire.

On prépare le peroxyde d'uranium anhydre en calcinant à  $250^\circ$ , au bain d'huile, l'azotate d'uranium. (M. JACQUELAIN.)

Au chalumeau, le sesquioxyde d'uranium se comporte comme l'oxyde de fer quand on le chauffe avec du borax; seulement la coloration est plus faible dans la flamme d'oxydation, et plus intense dans la flamme de réduction.

Chauffé dans cette dernière flamme avec le sel de phosphore, l'oxyde d'uranium forme une perle limpide, qui est jaune à chaud et d'un vert

jaunâtre à froid. Cette perle prend, dans la flamme de réduction, une couleur verte, dont l'intensité augmente par le refroidissement.

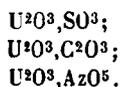
L'oxyde d'uranium, calciné avec un grand excès de carbonate de soude, pénètre dans l'intérieur du charbon, sans toutefois se réduire à l'état métallique, ce qui le distingue essentiellement du sesquioxyde de fer.

Le peroxyde d'uranium se combine avec un grand nombre de bases, et forme de véritables sels qui sont insolubles. Il paraît donc se comporter dans certains cas comme un acide métallique.

Cet oxyde présente plusieurs particularités remarquables dans ses combinaisons avec les acides.

L'acide chlorhydrique ne le transforme pas en sesquichlorure, mais en un composé représenté par la formule :  $U^2O^2, Cl$ .

Il se combine avec tous les acides dans la proportion de 1 équivalent d'oxyde contre 1 équivalent d'acide. Ainsi, le sulfate, l'oxalate, l'azotate, ont pour formules :



Ces composés s'éloignent donc par leur composition des sels neutres formés par les sesquioxydes, tels que l'alumine, le sesquioxyde de fer, etc., qui contiennent 3 équivalents d'acide pour 1 équivalent de base.

Pour expliquer cette anomalie, on peut considérer le peroxyde d'uranium comme une combinaison de 1 équivalent d'oxygène avec un radical composé, l'*uranyle*, représenté par  $U^2O^2$ .

Le peroxyde d'uranium,  $U^2O^3$ , serait du protoxyde d'uranyle,  $U^2O^2O$ , qui produirait, avec les bases, des sels présentant la composition ordinaire des sels neutres formés par les protoxydes. Le sel  $(U^2O^2, O), SO^3$ , serait un sulfate neutre, correspondant aux sulfates neutres formés par les protoxydes et ayant pour formule générale :  $MO, SO^3$ .

Le composé  $U^2O^2Cl$ , serait du protochlorure d'uranyle.

(M. PÉLIGOT.)

L'expérience suivante semble appuyer cette ingénieuse hypothèse.

Si l'on introduit du protoxyde d'uranium,  $U^2O^2$  (uranyle), dans une dissolution d'azotate d'argent, il se dépose de l'argent métallique, et le corps  $U^2O^2$ , fonctionnant alors comme un véritable corps simple, se substitue à l'argent; cette réaction n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz. (EBELMEN.)

PRÉPARATION. — Le peroxyde d'uranium se rencontre naturellement dans la *pechblende*, dont il constitue la plus grande partie. C'est ce minéral qu'on emploie de préférence pour l'extraction de cet oxyde. Il présente la composition suivante :

Oxyde d'uranium intermédiaire.....	79,1
Silice.....	5,3
Oxyde de plomb.....	6,2

Oxyde de fer.....	3,0
Chaux.....	2,8
Magnésie.....	0,4
Arsenic.....	1,1
Bismuth et cuivre.....	0,6
Eau.....	0,3
	<hr/>
	98,8

(M. RANNELSBERG.)

Pour préparer avec la pechblende le peroxyde d'uranium, on peut employer l'une des méthodes suivantes :

1° On attaque le minéral, réduit en poudre fine, par l'eau régale. La liqueur évaporée à sec et reprise par l'eau est précipitée par un courant d'acide sulfhydrique, qui détermine la séparation de l'arsenic, du cuivre, du plomb et du bismuth. On chasse l'excès d'acide sulfhydrique par l'ébullition, et l'on traite la liqueur par l'ammoniaque ; le précipité, encore humide, est soumis à l'action du carbonate d'ammoniaque, qui laisse à l'état insoluble le peroxyde de fer, et dissout les autres acides ; la liqueur est évaporée et le résidu est soumis à la calcination. Il se forme de l'oxyde vert d'uranium et des uranates de chaux, de zinc, de nickel et de cobalt. En traitant le produit de la calcination par l'acide chlorhydrique un peu étendu, l'oxyde d'uranium reste à l'état de pureté, tandis que les uranates métalliques se dissolvent ; on peut retirer ensuite facilement le peroxyde d'uranium de ses combinaisons avec les bases. \*

(M. ARFVEDSON.)

2° On peut suivre une méthode beaucoup plus simple, qui consiste à traiter la pechblende pulvérisée par l'acide azotique. Pour réduire facilement la pechblende en poudre, on la casse en morceaux qu'on fait chauffer au rouge, et qu'on étouffe en les projetant dans l'eau. La dissolution de la pechblende dans l'acide azotique est évaporée à sec et reprise par l'eau ; il se sépare du sulfate de plomb, des sous-sulfates et des sous-arséniates de fer. La liqueur, filtrée et évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, ne tarde pas à cristalliser. Ces cristaux sont traités par l'éther, qui dissout l'azotate d'uranium. La dissolution étherée fournit par l'évaporation spontanée des cristaux très-purs de sel d'uranium qui, décomposés à la chaleur rouge, donnent du peroxyde d'uranium.

Les eaux mères sont soumises à l'action de l'acide sulfhydrique, qui précipite le cuivre, le plomb et l'arsenic, et peuvent, au moyen d'une nouvelle calcination et d'un traitement par l'éther semblable au précédent, donner encore de l'azotate et ensuite du peroxyde d'uranium par leur grillage.

(M. PÉLIGOT.)

3° On peut aussi préparer l'azotate d'uranium en épuisant par l'acide chlorhydrique étendu le minéral pulvérisé ; on calcine le résidu avec un excès de charbon, dans un creuset ouvert, afin de volatiliser en partie le soufre et l'arsenic ; puis on soumet la masse à l'action de l'acide chlorhydrique concentré qui enlève le fer, et une certaine quantité de plomb

et même de cuivre; on grille de nouveau le résidu, et on le traite par l'acide azotique.

Le plomb et le cuivre qui restent sont séparés par l'acide sulfhydrique. Pour enlever complètement l'arsenic, on fait bouillir la liqueur avec de l'acide sulfureux, et l'on précipite l'arsenic, à l'état de sulfure, au moyen de l'acide sulfhydrique. Les liqueurs abandonnées à l'évaporation donnent de beaux cristaux d'azotate d'uranium, qui, traités par l'acide oxalique, précipitent le peroxyde d'uranium; on le lave, on le dessèche et on le calcine. (EBELMEN.)

4° La préparation suivante a aussi été recommandée. Le minerai est d'abord réduit en poudre, puis converti en pâte fluide, au moyen de l'eau. On traite ensuite par un mélange de parties égales d'acide azotique et d'acide chlorhydrique; on opère dans des vases en fonte. Le mélange desséché est lavé avec de l'eau, et on ajoute au liquide réuni du carbonate de soude en léger excès. En chauffant, la liqueur s'épaissit, devient jaune et les oxydes se déposent par le refroidissement.

Après filtration, le résidu est soumis à un même traitement pour en extraire les dernières portions d'oxyde d'uranium. Les dissolutions de carbonate d'uranium et de soude sont concentrées, et laissent déposer le sel sous la forme d'un précipité jaune-citron, grenu, dense et cristallin, dont il est facile de séparer l'oxyde d'uranium. (M. C. F. ANTHON.)

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS VERTS D'URANIUM (SELS DE PROTOXYDE).

Les dissolutions des sels verts d'uranium donnent, avec la potasse et l'ammoniaque, un précipité gélatineux, brun noirâtre, d'oxyde hydraté. Au contact de l'air ce précipité devient jaune, et se convertit en peroxyde d'uranium, qui reste combiné avec l'alcali.

L'acide oxalique forme, dans les mêmes dissolutions, un précipité blanc verdâtre d'oxalate :  $UO, C^2O^3, 3HO$ .

L'acide sulfhydrique n'exerce pas d'action sur les sels verts d'uranium : le sulfhydrate d'ammoniaque les précipite en noir.

Les sels verts d'uranium sont très-avides d'oxygène; l'acide azotique les transforme, même à froid, en sels jaunes (en sels de peroxyde); ils réduisent les sels d'or et d'argent.

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS JAUNES D'URANIUM (SELS DE PEROXYDE).

Les dissolutions des sels de peroxyde d'uranium sont jaunes; elles donnent des précipités jaunes avec les alcalis; le peroxyde d'uranium jouant le rôle d'un acide faible, on obtient ainsi des uranates insolubles dans un excès d'alcali.

Ces sels donnent, avec le carbonate de soude, un précipité jaune de carbonate, soluble dans un excès de réactif et dans le carbonate d'ammoniaque.

Le cyanoferrure de potassium les précipite en rouge brun.

L'acide sulfhydrique n'exerce pas d'action sur les sels jaunes d'uranium.

Le sulfhydrate d'ammoniaque forme un précipité jaune brun, presque insoluble dans un excès de réactif.

Le tannin fait naître dans la dissolution de ces sels un précipité brun foncé.

Les sels de peroxyde d'uranium présentent un dichroïsme très-marqué quand ils sont transparents et cristallisés. Ils se déposent souvent de leurs dissolutions en cristaux volumineux.

Le peroxyde d'uranium se comporte comme un véritable protoxyde; il forme en effet un *émétique*, et remplace l'équivalent de potasse contenu dans l'émétique ordinaire. (M. PÉLIGOT.)

• Le sulfate de peroxyde d'uranium, combiné avec le sulfate de potasse, produit un sel double qui ne présente ni la composition ni les caractères génériques des aluns.

#### DOSAGE DU PEROXYDE D'URANIUM.

Le peroxyde d'uranium est précipité complètement de ses dissolutions par l'ammoniaque. Le précipité jaune est lavé avec de l'eau contenant du sel ammoniaque, calciné au rouge vif, au contact de l'air, et transformé en oxyde noir. Comme cet oxyde absorbe l'oxygène au rouge sombre en se changeant en oxyde vert, on doit le refroidir promptement et à l'abri de l'air. Toutefois, il se forme toujours une certaine quantité d'oxyde vert, en sorte que, pour doser l'uranium très-exactement, on doit chauffer l'oxyde noir d'uranium dans un courant d'hydrogène qui le ramène à l'état de protoxyde anhydre; ce corps étant pyrophorique, il faut le peser dans l'ampoule pleine d'hydrogène qui a servi à sa préparation.

On peut précipiter complètement, par le sulfure d'ammonium, le peroxyde d'uranium de ses dissolutions dans les acides, après les avoir saturées par l'ammoniaque. Cependant il faut qu'il ne s'y trouve pas de carbonate d'ammoniaque, de carbonates alcalins ou d'acide tartrique. Le précipité est essentiellement composé de protoxyde d'uranium.

(M. H. ROSE.)

M. A. Guyard a proposé une méthode volumétrique pour doser directement l'uranium. Voici les faits sur lesquels s'appuie ce mode de dosage :

1° On sépare, au moyen d'opérations simples, l'oxyde d'uranium des oxydes qui nuiraient au dosage de ce métal.

2° Le phosphate acide de sesquioxyde de manganèse forme, dans les dissolutions d'acétate acide de sesquioxyde d'uranium et d'ammoniaque, un précipité insoluble d'uranium et d'ammoniaque.

3° Le précipité paraît d'un blanc légèrement jaunâtre, tant que dure la

précipitation; mais, dès qu'elle est achevée, il paraît nettement rose jaunâtre.

On dissout donc 1 gramme à 1 gramme et demi du sel, de l'oxyde ou du minéral à essayer, dans l'eau, l'acide azotique, ou l'eau régale. On sursature la liqueur par du carbonate d'ammoniaque, qui dissout l'oxyde d'uranium, et le sépare ainsi des oxydes qui l'accompagnent.

Souvent cette opération suffit. Au contraire, si la substance à analyser renferme du phosphore, de l'arsenic ou un oxyde soluble dans le carbonate d'ammoniaque, on précipite l'uranium au moyen du sulfhydrate jaune d'ammoniaque. Dans tous les cas, l'uranium est transformé en acétate acide de sesquioxyde. La dissolution, étendue d'un litre d'eau froide, est additionnée peu à peu de phosphate de sesquioxyde de manganèse, et l'on s'arrête dès que le précipité blanc de phosphate d'uranium paraît nettement rose jaune.

Pour titrer la solution de phosphate de manganèse, on emploie l'oxyde vert d'uranium ou le protoxyde à l'état de pureté parfaite.

#### DOSAGE DU PROTOXYDE D'URANIUM.

Quand une dissolution contient du protoxyde ou de l'oxyde vert d'uranium, le mieux est de les transformer en peroxyde en faisant chauffer la dissolution avec de l'acide azotique, et de précipiter le sesquioxyde d'uranium par l'ammoniaque. (M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DES OXYDES DE L'URANIUM, DES OXYDES DU COBALT, DU NICKEL ET DU MANGANÈSE.

On opère cette séparation de la manière suivante : Si la combinaison contient du protoxyde d'uranium, on la traite par l'acide azotique, qui transforme le protoxyde en peroxyde; on ajoute à la solution étendue un excès de carbonate de baryte, qui précipite l'oxyde d'uranium. Ce dernier est mélangé de carbonate de baryte, qu'on sépare en dissolvant le précipité dans l'acide chlorhydrique, et versant dans la liqueur de l'acide sulfurique. Dans la solution filtrée, on précipite le peroxyde d'uranium par l'ammoniaque ou bien on évapore pour obtenir l'oxyde d'uranium à l'état d'oxyde vert. (M. H. ROSE.)

On précipite encore les oxydes du cobalt, du nickel et du manganèse par le bicarbonate de potasse; on lave le précipité avec une dissolution de bicarbonate de potasse tant que la liqueur est colorée en jaune; le peroxyde d'uranium se dissout complètement dans le bicarbonate alcalin, tandis que les autres métaux restent à l'état de carbonates insolubles. (EBELMEN.)

La méthode suivante permet de séparer l'uranium des métaux nommés ci-dessus, et même du fer. On fait bouillir la dissolution avec du sulfate d'ammoniaque qui précipite complètement l'uranium à l'état de sulfite basique d'une belle couleur jaune. (M. BERTHIER.)

On peut encore dissoudre la combinaison dans l'acide acétique ou dans l'acide azotique, et traiter la liqueur par l'acétate de plomb basique; il se précipite de l'oxyde d'uranium et de l'oxyde de plomb. On traite par l'acide sulfurique étendu, que l'on peut additionner d'alcool, et dans la liqueur filtrée, on précipite l'oxyde d'uranium par l'ammoniaque, ou bien on évapore jusqu'à siccité, ce qui est même préférable.

(BERZELIUS.)

#### SÉPARATION DES OXYDES DE L'URANIUM ET DES OXYDES DU FER.

Cette séparation s'opère ordinairement au moyen d'une dissolution de carbonate d'ammoniaque dans laquelle l'oxyde d'uranium est soluble, et non les sesquioxides de fer. Si l'excès de carbonate d'ammoniaque est considérable, ou si la dissolution de ce sel est concentrée, on laisse reposer le tout pendant plusieurs jours. Pour déterminer l'oxyde d'uranium dans la dissolution, on chauffe avec précaution et l'oxyde se précipite; on sursature par l'acide chlorhydrique qui redissout le précipité, et on sépare l'oxyde d'uranium par l'ammoniaque ou par l'évaporation à sec, en calcinant le résidu de la dessiccation.

On a proposé de précipiter par l'ammoniaque les deux oxydes de fer et d'uranium, de dissoudre le précipité dans l'acide acétique, de saturer par le carbonate d'ammoniaque, et de faire bouillir; le sesquioxide de fer est ainsi précipité, tandis que l'oxyde d'uranium reste dissous. Mais le sesquioxide de fer contient toujours de l'oxyde d'uranium.

(M. KNOP.)

Si la dissolution contient l'uranium et le fer à l'état de protoxydes ou à l'état d'oxydes intermédiaires, il faut chauffer avec de l'acide azotique pour les transformer en sesquioxides.

Une méthode bien meilleure pour séparer les oxydes du fer des oxydes de l'uranium est la suivante : la dissolution des peroxydes des deux métaux est précipitée par l'ammoniaque. On pèse le précipité après calcination; puis il est soumis à une chaleur intense dans une atmosphère d'hydrogène, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids. Le peroxyde d'uranium est ainsi transformé en protoxyde, qui, fortement calciné, est insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu. Le sesquioxide de fer est en même temps transformé en fer métallique. On traite donc le mélange par l'acide chlorhydrique; et on calcine de nouveau le résidu dans un courant d'hydrogène.

La séparation de l'oxyde d'uranium et des oxydes métalliques qui peuvent être précipités complètement à l'état de sulfures au moyen du sulfure d'ammonium, peut très-bien être opérée en ajoutant un excès de carbonate d'ammoniaque à la dissolution, après l'addition du sulfure d'ammonium. Tous les oxydes transformés en sulfures se déposent, tandis que le peroxyde d'uranium, changé en protoxyde, se dissout dans le carbonate d'ammoniaque. On décompose ce dernier par la chaleur, et le sulfure d'ammonium par l'acide chlorhydrique, dans la liqueur filtrée. Le

protoxyde est changé en peroxyde par l'acide azotique, et précipité alors par l'ammoniaque.

Des résultats très-exacts sont ainsi obtenus, et on peut séparer de cette manière le peroxyde d'uranium d'un grand nombre de bases, notamment des oxydes du zinc, du fer, du manganèse, du cuivre et du plomb.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DES OXYDES DE L'URANIUM, DES OXYDES DU DIDYME, DU LANTHANE ET DU CÉRIUM.

L'opération réussit très-bien en précipitant au moyen du sulfate de potasse les oxydes du didyme, du lanthane et du cérium.

#### SÉPARATION DES OXYDES DE L'URANIUM ET DE L'YTTRIA.

Cette séparation est difficile à opérer avec exactitude. Ordinairement on précipite l'oxyde d'uranium par le carbonate de baryte qui est sans action sur l'yttria. L'emploi de l'acide oxalique a aussi été proposé ; mais il présente une certaine difficulté à cause du peu de solubilité de l'oxalate d'uranium. On a en outre essayé de séparer l'yttria de l'oxyde d'uranium en ajoutant de l'acide tartrique à la dissolution, et en sursaturant ensuite par l'ammoniaque ; l'oxyde d'uranium reste ainsi dissous, tandis que l'yttria est précipitée, bien que lentement. On évapore jusqu'à siccité la liqueur filtrée ; on calcine à l'air le résidu, et on dissout dans l'acide azotique l'oxyde vert d'uranium obtenu. Cette méthode doit être préférée à celle qui consiste à précipiter l'uranium par le sulfhydrate d'ammoniaque dans une dissolution qui contient de l'acide tartrique.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DES OXYDES D'URANIUM ET DE LA THORINE.

Ces deux oxydes se rencontrent ensemble dans la *thorite* : ils sont facilement séparés au moyen du sulfate de potasse, ou mieux encore par l'acide oxalique.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DES OXYDES DE L'URANIUM ET DE LA ZIRCONÉ.

La zircone, qui se rencontre avec le peroxyde d'uranium dans quelques minéraux, ne peut en être séparée qu'avec difficulté. Généralement la zircone est précipitée par le sulfate de potasse ; mais on obtient cependant un meilleur résultat en additionnant d'acide tartrique, en sursaturant par l'ammoniaque et en ajoutant ensuite du sulfure d'ammonium : par un contact prolongé, il se dépose du sulfure d'uranium, mais très-lentement.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DES OXYDES DE L'URANIUM ET DE LA GLUCINE.

On traite la dissolution des deux oxydes à la température ordinaire par une solution de potasse hydratée.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DES OXYDES DE L'URANIUM ET DE L'ALUMINE.

Le carbonate d'ammoniaque peut être employé pour effectuer cette séparation; car l'aluminé n'est pas soluble dans ce carbonate, surtout lorsqu'il contient beaucoup de bicarbonate d'ammoniaque.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DES OXYDES DE L'URANIUM ET DE LA MAGNÉSIE.

L'oxyde d'uranium est séparé de la magnésie de la même manière que des oxydes du nickel et du cobalt; mais il existe une méthode plus simple :

On ajoute du chlorure d'ammonium à la dissolution, si elle n'est pas très-acide; on sursature par l'ammoniaque à la température de l'ébullition, prolongée jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer qu'à peine une odeur d'ammoniaque. Le précipité d'oxyde d'uranium est lavé immédiatement après filtration, puis calciné dans l'hydrogène. Dans la liqueur, on précipite la magnésie par le phosphate de soude. (M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DES OXYDES DE L'URANIUM, DE LA CHAUX ET DE LA STRONTIANE.

La dissolution est traitée par l'acide sulfurique et l'alcool, qui précipitent des sulfates de chaux et de strontiane qu'on lave avec de l'alcool étendu. Le sulfate d'uranium reste dissous dans l'alcool. On évapore et l'oxyde d'uranium est précipité par l'ammoniaque.

Si la dissolution des deux oxydes est acide, l'ammoniaque précipite l'oxyde d'uranium et en même temps une portion des oxydes alcalino-terreux, ou même leur totalité, s'ils ne sont qu'en petite quantité. Dans le précipité jaune ainsi obtenu, le peroxyde d'uranium ne peut pas être transformé par la calcination en oxyde vert; il faut alors traiter de telles combinaisons par l'acide chlorhydrique, puis employer l'acide sulfurique et l'alcool pour séparer les deux oxydes.

On peut aussi dissoudre le composé dans l'acide chlorhydrique, évaporer à sec et calciner dans l'hydrogène le résidu de la dessiccation. Après refroidissement, on traite par l'eau, qui dissout les chlorures de calcium et de strontium, tandis que le protoxyde d'uranium reste insoluble. (EBELMEN.)

La séparation s'opère encore mieux en mélangeant le composé avec du chlorure d'ammonium, et calcinant dans l'hydrogène. (M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DES OXYDES DE L'URANIUM ET DE LA BARYTE.

On sépare ces deux oxydes par l'acide sulfurique.

La baryte forme aussi avec l'oxyde d'uranium un composé qui peut être précipité par l'ammoniaque et dans lequel l'oxyde d'uranium ne perd pas d'oxygène par la calcination. La combinaison calcinée paraît rouge-

brique; elle est analysée comme les combinaisons analogues de l'oxyde d'uranium avec la chaux et la strontiane. (M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DES OXYDES DE L'URANIUM ET DES OXYDES ALCALINS.

Les oxydes alcalins fixes ne sont pas séparés par un excès d'ammoniaque. Si on calcine avec précaution à une température peu élevée, la combinaison mélangée avec du chlorure d'ammonium, en traitant ensuite par l'eau la masse calcinée, cette eau en sépare l'oxyde alcalin à l'état de chlorure, et le protoxyde d'uranium, qui reste insoluble, en est entièrement exempt.

La méthode précédente réussit bien mieux que lorsqu'on emploie le sulfure d'ammonium pour précipiter l'oxyde d'uranium à l'état de sulfure. (M. H. ROSE.)

#### PROTOCHLORURE D'URANIUM. UCl.

Le protochlorure d'uranium a été obtenu en décomposant par le chlore, sous l'influence de la chaleur, un mélange intime de protoxyde d'uranium (urane) et de charbon; la réaction se fait dans un tube de verre.

Ce corps est volatil et se condense dans le tube, à une petite distance de la partie chauffée, en octaèdres d'une grande régularité, ayant une sorte d'éclat métallique et une couleur verte foncée.

Le protochlorure d'uranium est déliquescant; sa dissolution est verte.

Il absorbe le gaz ammoniac et forme ainsi le composé  $AzH^3, 3UCl$ . On n'a pas obtenu, jusqu'à présent, de combinaisons formées par le protochlorure d'uranium avec des chlorures alcalins.

Au moyen de ce chlorure, on a pu préparer un oxalate :  $UO, C^2O^3, 3HO$ , et un sulfate :  $UO, SO^3, 4HO$ . (M. PÉLIGOT.)

On a obtenu un sulfate neutre de protoxyde d'uranium cristallisé, ayant pour formule :  $UO, SO^3, 2HO$ , et un sulfate bibasique :  $(UO)^2, SO^3, 2HO$ . (EBELMEN.)

Le composé nommé *chlorure d'uranyle*,  $U^2O^2Cl$ , prend naissance lorsqu'on fait passer du chlore sur du protoxyde d'uranium ( $U^2O^3$ ). Il peut se combiner avec le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque pour former des composés cristallisables qui sont représentés par les formules suivantes :  $U^2O^2Cl, KCl, 2HO$  —  $U^2O^2Cl, AzH^3, HCl, 2HO$ .

#### PROTOBROMURE D'URANIUM. UBr.

Le protobromure d'uranium peut être obtenu sous la forme de cristaux verts en dissolvant le protoxyde d'uranium hydraté dans l'acide bromhydrique. Cet acide dissout également le peroxyde d'uranium; il se forme alors un oxybromure d'uranium  $U^2O^2Br$ , qui cristallise en aiguilles jaunes, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Cet oxybromure se combine avec les bromures alcalins.

## PROTOIODURE D'URANIUM. UI.

On obtient le protoiodure d'uranium en dissolvant le protoxyde d'uranium hydraté dans l'acide iodhydrique. Sa dissolution se décompose aisément par l'évaporation à l'air, et donne des cristaux noirs d'oxyiodure d'uranium.

Le *fluorure* et le *cyanure d'uranium* ne sont connus que par les combinaisons qu'ils forment avec d'autres corps. L'oxyfluorure d'uranium  $U^2O^2FI$ , et l'oxycyanure  $U^2O^2Cy$  s'obtiennent en traitant le peroxyde d'uranium hydraté par les acides fluorhydrique et cyanhydrique. Le premier de ces deux composés est blanc et soluble dans l'eau ; le second est jaune et insoluble.

Le *fluorure double de silicium et d'uranium*,  $3UF_4, 2SiF_4$ , forme une masse d'un bleu verdâtre, gélatineuse, qu'on obtient en traitant une solution de protochlorure d'uranium par de l'acide hydrofluosilicique.

Le *cyanure double de fer et d'uranium*,  $2(UCy), FeCy$ , se précipite en brun clair, quand on mêle du protochlorure d'uranium avec une solution de cyanure de fer et de potassium. Les acides chlorhydrique et azotique ont peu d'action sur lui ; l'eau régale le dissout en vert.

## SULFURE D'URANIUM.

L'uranium et le soufre en petites quantités, mêlés ensemble et chauffés, se combinent, avec dégagement de lumière, un peu au-dessus du point de fusion du soufre.

Le sulfure d'uranium est encore obtenu en faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur du protoxyde d'uranium exposé à une forte chaleur rouge dans un tube de porcelaine. Ce sulfure est alors presque noir, et donne, par le frottement, une trace métallique grise. Au feu, il brûle et se convertit en protoxyde d'uranium. L'acide chlorhydrique l'attaque fort peu ; mais l'acide nitrique le dissout, même à froid, en laissant du soufre.

(M. H. ROSE.)

On peut encore le préparer par voie humide, en versant goutte à goutte une solution de sel d'uranium dans une solution de sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient probablement ainsi, avec un sel de protoxyde d'uranium, un protosulfure, et avec un sel de peroxyde, un sesquisulfure d'uranium.

(BERZELIUS.)

AZOTATE D'URANIUM.  $U^2O^3, AzO^5, 6HO$ .

Par l'évaporation spontanée, l'azotate d'uranium cristallise en grandes tables jaunes ; la couleur des cristaux les plus volumineux est verdâtre. Ce sel est très-soluble dans l'eau, qui, à  $48^\circ$ , en dissout le double de son

poids. L'alcool et l'éther le dissolvent également. Il fond, par la chaleur, dans son eau de cristallisation, et se solidifie sous forme cristalline. Il est très-sensible à l'action de la lumière.

La solution qu'on obtient en épuisant par l'eau le résidu de la calcination de l'azotate d'uranium a une couleur jaune pâle; soumise à l'évaporation, elle laisse un résidu jaune, transparent, semblable à un vernis, sans aucune forme cristalline; c'est un *sous-nitrate d'uranium*, qui n'a pas encore été analysé.

#### PERCHLORATE ET CHLORATE D'URANIUM.

On prépare le *perchlorate*  $\text{UO}_2\text{ClO}_7$ , en dissolvant le protoxyde d'uranium hydraté dans l'acide perchlorique. La solution est vert foncé, et se réduit, par l'évaporation, en un sirop vert. Par la chaleur, le protoxyde d'uranium se suroxyde aux dépens de l'acide.

Le *chlorate de protoxyde d'uranium*  $\text{UO}_2\text{ClO}_5$  est obtenu comme le sel précédent; mais il ne tarde pas à s'oxyder aux dépens de l'acide, et il jaunit alors.

#### BROMATE D'URANIUM.

Le *bromate de protoxyde d'uranium* ne paraît pas exister; l'acide bromique, au contact du protoxyde d'uranium, donne lieu à un dégagement de brome, et la liqueur contient de l'oxybromure d'uranium.

On prépare le *bromate de peroxyde d'uranium*  $\text{U}^2\text{O}^3, \text{BrO}^5$ , en dissolvant le peroxyde d'uranium hydraté dans l'acide bromique. Il ne cristallise pas, mais il reste sous forme d'un sirop jaune qui, évaporé à sec, laisse un sous-sel pour résidu.

#### PERIODATE ET IODATE D'URANIUM.

Le *periodate* et l'*iodate de protoxyde d'uranium* sont préparés par double décomposition; ils forment des précipités gris-vert, qui ne tardent pas à devenir d'un blanc jaune, et contiennent alors de l'iodate ou du periodate de sesquioxyde d'uranium.

L'*iodate de peroxyde d'uranium*,  $\text{U}^2\text{O}^3, \text{IO}^5$ , se précipite sous forme d'une poudre noire, contenant 5 équivalents d'eau. Il est insoluble dans l'eau, et très-peu soluble dans l'acide azotique.

#### SULFATES DE PROTOXYDE D'URANIUM.

On prépare facilement un sulfate d'uranium  $\text{UO}_2\text{SO}_4, 4\text{HO}$ , en mêlant une solution de protochlorure d'uranium avec de l'acide sulfurique. Après avoir évaporé l'acide chlorhydrique au bain-marie, on dissout le sel dans une petite quantité d'eau, et on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée. On le prépare aussi en dissolvant l'hydrate de protoxyde d'uranium dans de l'acide sulfurique étendu de 5 à 6 parties d'eau, et abandonnant à l'évaporation. Le sel cristallise en prismes

droits rectangulaires, terminés par une pyramide obtuse. Les cristaux sont d'un vert foncé et renferment 4 équivalents ou 26 pour 100 d'eau. Ebelmen a obtenu ce sel avec seulement 2 équivalents ou 14,29 pour 100 d'eau. Fortement calciné, il se décompose. Il est insoluble dans l'alcool.

Quant au sel basique  $2(\text{UO})_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{HO}$ , on l'obtient en traitant le précédent par beaucoup d'eau, et chauffant doucement la liqueur; le sous-sel se dépose sous forme d'une poudre gris-vert clair, contenant 3 équivalents d'eau. En dissolvant l'oxyde vert d'uranium dans de l'acide sulfurique concentré, et ajoutant de l'alcool à la solution étendue d'eau, on obtient le même sous-sel, mais avec 2 équivalents d'eau. Il se décompose, par l'ébullition, en acide sulfurique et en un sous-sel noir, plus basique. Il se dissout, par voie de digestion, dans l'acide sulfurique étendu et dans l'acide chlorhydrique.

Le sulfate neutre de protoxyde d'uranium forme avec les sulfates de potasse et d'ammoniaque deux combinaisons : 1° le sel double  $(\text{KO}, \text{SO}_3)$ ,  $2(\text{UO}, \text{SO}_3)$ , qui se dépose sous forme d'une croûte verte, cristalline, contenant 1 équivalent d'eau. Soumis à l'action de la chaleur, il donne de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, pendant qu'il se produit de l'uranate de potasse. Il est très-peu soluble dans l'eau; 2° le composé  $(\text{AzH}_3, \text{HO}, \text{SO}_3)$ ,  $(\text{UO}, \text{SO}_3)$ , HO, qui présente l'aspect de petits mamelons verts, résultant d'un amas d'aiguilles entrelacées. Il est plus soluble dans l'eau que le sel précédent. Soumise à la chaleur, sa solution laisse déposer un sous-sel de protoxyde d'uranium.

#### SULFATE D'OXYDE VERT D'URANIUM. $\text{U}^3\text{O}^4, (\text{SO}_3)^2$ .

On l'obtient en dissolvant l'oxyde vert d'uranium dans l'acide sulfurique chaud concentré; après évaporation de l'excès d'acide, il reste une masse d'un vert pâle. Ce corps est soluble dans l'eau. L'alcool précipité de cette dissolution du protoxyde d'uranium sous la forme d'un sel basique. Pendant la calcination de ce sel, il se dégage de l'acide sulfureux, et il reste un résidu jaune  $\text{U}^2\text{O}^3, \text{SO}_3$ , qui se décompose à une plus haute température, en laissant de l'oxyde vert d'uranium.

#### SULFATES DE PEROXYDE D'URANIUM.

Le sulfate d'uranium  $\text{U}^2\text{O}^3, \text{SO}_3, 3\text{HO}$ , est celui que M. Péligot regarde comme le sulfate neutre, d'après son hypothèse sur l'uranyle. On l'obtient en dissolvant le protoxyde ou l'oxyde vert d'uranium dans un peu d'acide nitrique mêlé d'acide sulfurique, et évaporant jusqu'à siccité; on chasse ensuite, par la chaleur, l'excès d'acide sulfurique. Ce sel forme des cristaux prismatiques, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Soumis à une forte calcination, il se décompose en laissant de l'oxyde vert d'uranium.

Il existe deux sulfates acides :

1° Le sulfate  $U^2O^3, (SO^3)^2$ , qu'on prépare en mêlant le sel précédent avec un excès d'acide sulfurique. Il cristallise sous forme d'aiguilles groupées en étoiles concentriques, mais seulement dans une eau mère acide.

2° Le sulfate  $U^2O^3, (SO^3)^3$ , qui se dépose sous la forme de cristaux jaunes déliquescents, quand on dissout, jusqu'à saturation, l'un des deux sels précédents dans de l'acide sulfurique bouillant concentré. Il est décomposé par l'eau.

#### SULFATE DE PEROXYDE D'URANIUM ET DE POTASSE.

Quand on dissout 3 équivalents égaux de sulfate  $U^2O^3, (SO^3)^3$  et de sulfate de potasse, il se dépose, par l'évaporation, une croûte cristalline contenant 2 équivalents d'eau et dont la composition est représentée par  $(U^2O^3, SO^3), (KO, SO^3), 2HO$ . En ajoutant à la dissolution de ce composé une plus grande quantité de sel d'uranium, on obtient une croûte saline jaune, dont la formule est  $(U^2O^3, SO^3)^3, (KO, SO^3)^2, HO$ . Ce sel est soluble dans l'eau, mais non dans l'alcool.

Le sulfate double d'uranium et de soude se présente à l'état cristallin; il n'a pas encore été analysé.

Le sulfate double d'uranium et d'ammoniaque  $(U^2O^3, SO^3), (AzH^3, HO, SO^3), 2HO$ , cristallise en prismes obliques, rectangulaires.

#### SULFITES D'URANIUM.

Lorsqu'on fait agir le sulfite de soude sur une dissolution de chlorure d'uranium, de l'acide sulfureux est mis en liberté, et il y a formation du sel basique verdâtre  $(UO)^2, SO^2, 2HO$ . Chauffé au contact de l'air, ce composé laisse pour résidu du protoxyde d'uranium. (M. RAMMELSBERG.)

On prépare du sulfite de sesquioxyde d'uranium  $U^2O^3, SO^2, 4HO$ , en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension du sesquioxyde d'uranium hydraté : cet oxyde se dissout et forme une liqueur jaune, qui abandonne, par l'évaporation spontanée, de petits prismes jaunes du sel indiqué.

Ce composé est stable à la température ordinaire et dégage de l'acide sulfureux sous l'action de la chaleur. Les solutions alcooliques ou aqueuses d'acide sulfureux le dissolvent; mais il se dépose lorsqu'on chauffe ces dissolutions. (M. GIRARD.)

#### SÉLÉNITE DE PEROXYDE D'URANIUM, $U^2O^3, SeO^2$ .

C'est une poudre jaune-citron, qui dégage de l'acide sélénieux quand on la calcine, et donne un résidu de protoxyde d'uranium. Le bisélénite se dessèche en un vernis transparent, d'un jaune pâle, qui devient blanc, opaque et cristallin, quand on chasse l'eau qu'il renferme.

TELLURATE DE PEROXYDE D'URANIUM.  $U^2O^3, TeO^2$ .

C'est un précipité volumineux, d'un beau jaune pâle, insoluble dans un excès de nitrate de peroxyde d'uranium.

Le *tellurite de peroxyde*  $U^2O^3, TeO^2$ , est un sel jaune-citron pâle.

PHOSPHATE DE PROTOXYDE D'URANIUM.  $(UO)^2, PhO^5, 3HO$ .

Ce sel forme un précipité gélatineux vert, quand on verse du phosphate de soude dans une solution de protochlorure d'uranium. Il est insoluble dans l'eau, et même dans les acides étendus, quand il n'est pas desséché.

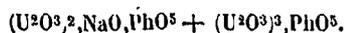
## PHOSPHATES DE PEROXYDE D'URANIUM.

Quand on arrose du sesquioxyde d'uranium avec un peu d'acide phosphorique, on obtient un sel d'un jaune clair, soluble en partie dans l'eau chaude. La dissolution évaporée sur l'acide sulfurique donne un sel cristallisé, d'une couleur jaune-citron, ayant pour formule :  $U^2O^3, PhO^5, 5HO$ . Il perd à une température peu élevée une partie de son eau; mais le reste n'est abandonné qu'à la chaleur rouge, et alors le sel se gonfle sans fondre. On peut donc le regarder comme un phosphate acide ( $U^2O^3, 2HO$ ),  $PhO^5, 3HO$ .

La partie insoluble dans l'eau chaude a pour composition  $(U^2O^3)^2, HO, PhO^5, 3HO$ . Elle abandonne 1 équivalent d'eau à la température de  $212^\circ$ .

En traitant l'acétate d'uranium par l'acide phosphorique, on obtient le même sel, mais avec 8 équivalents d'eau, dont deux sont abandonnés à  $75^\circ$ . Enfin, par la double décomposition de l'azotate d'uranium et du phosphate de soude ordinaire, on prépare encore un sel analogue, à 6 équivalents d'eau, qu'il perd quand on le chauffe à  $120^\circ$ ; l'eau basique ne s'en va qu'au rouge.

On n'a pu isoler le sel basique  $(U^2O^3)^3, PhO^5$ . Lorsqu'on mélange les dissolutions d'azotate d'uranium et de phosphate de soude  $(NaO)^3, PhO^5$ , il se forme un dépôt compacte, jaune foncé, qui se dissout presque complètement dans le sel de soude en excès. Ce dépôt contient de la soude; il a probablement pour formule :



Si le sel d'uranium était en excès, le composé  $(U^2O^3)^2, HO, PhO^5$  prendrait naissance.

Une dissolution d'acétate d'uranium, renfermant un excès de sel ammoniac, traitée par le phosphate de soude, laisse déposer un corps jaune verdâtre, qui n'est autre qu'un phosphate d'uranium et d'ammoniac :  $(U^2O^3)^2, (AzH^3, HO), PhO^5$ .

Porté à la chaleur rouge, ce sel laisse pour résidu le phosphate  $(U^2O^3)^2, PhO^5$ .

On rencontre dans le règne minéral, sous le nom d'*uranite*, un phosphate de peroxyde d'uranium et de chaux que M. Pisani représente par la formule :  $(U^2O^3)^2, CaO, PhO^5, 12HO$ .

Ce corps est cristallisé en tables jaunes, micacées. Il supporte une légère calcination, sans que le peroxyde d'uranium perde de son oxygène. La chaux s'y trouve en partie remplacée par la baryte.

Le phosphate double d'uranium et de cuivre  $(U^2O^3)^2, CuO, PhO^5, 8HO$ , se trouve aussi à l'état naturel; il est appelé *chalkolite*, et ressemble au précédent pour la forme cristalline; mais il est vert.

#### ARSÉNIATES D'URANIUM.

L'*arséniate de protoxyde d'uranium*  $(UO)^2, AsO^5, 4HO$ , est obtenu comme le phosphate, à l'état de précipité. Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique. La potasse le décompose, en lui enlevant son acide.

L'*arséniate de peroxyde*  $U^2O^3, AsO^5, 5HO$ , forme une poudre insoluble, d'un jaune clair.

#### CARBONATES D'URANIUM.

Le *carbonate de protoxyde d'uranium* ne paraît pas exister.

(BERZELIUS.)

D'après Berzelius, le *carbonate de peroxyde d'uranium*, n'existerait pas à l'état isolé; mais seulement en combinaison avec le carbonate de potasse. Ce composé  $(KO, CO^2)^2 + U^2O^3, CO^2$ , est obtenu en précipitant le nitrate de peroxyde d'uranium par le carbonate de potasse, et dissolvant, jusqu'à saturation, le précipité dans une solution de bicarbonate de potasse; on évapore à une douce chaleur; il se forme une croûte cristalline, d'un beau jaune et anhydre. Ce sel double est soluble dans l'eau. Chauffé au-dessus de  $300^\circ$ , il se décompose en un mélange d'uranate et de carbonate de potase.

M. Parkmann et Ebelmen admettent cependant l'existence du carbonate  $U^2O^3, CO^2$ .

On obtient un carbonate double de peroxyde d'uranium et d'ammoniaque  $(U^2O^3, CO^2)$ ,  $(AzH^3, HO, CO^2)^2$ , en précipitant l'azotate de peroxyde d'uranium par le carbonate d'ammoniaque; le sel se dépose en grains cristallins jaunes, transparents et anhydres.

Le sel double à base de soude a une composition analogue. (EBELMEN.)

---

Le *borate de protoxyde d'uranium* est un précipité gris vert, peu stable; on l'obtient par double décomposition.

Le borate de peroxyde d'uranium, obtenu de la même manière, se précipite sous forme d'une poudre jaune pâle.

## CHROMATES D'URANIUM.

*Chromate de protoxyde.* — Le protochlorure d'uranium, traité par le chromate de potasse, donne un précipité jaune-brun, qui est un mélange de peroxyde et de protoxyde d'uranium en combinaison avec de l'acide chromique. La potasse en extrait l'acide chromique, et laisse un résidu rouge.

*Chromate de peroxyde,  $U^2O^3, CrO^3$ .* — On l'obtient en dissolvant le carbonate de peroxyde d'uranium dans l'acide chromique. Il forme des cristaux d'un rouge feu. (M. JOHN.)

## SULFOSELS D'URANIUM.

Il y a tout lieu de croire que l'uranium forme 2 sulfobases, mais celle qui correspondrait au protoxyde d'uranium n'a pas encore été étudiée.

Le *sulfarséniate d'uranium*  $(U^2S^3)^2, AsS^5$ , forme un précipité jaune sale; celui que donne le sel basique est un peu plus foncé; tous deux se dissolvent dans un excès du précipitant, auquel ils communiquent une belle couleur jaune-brun foncé. Le précipité est jaune foncé à l'état sec.

Le *sulfarsénite d'uranium*  $(U^2S^3)^2, AsS^3$ , est un précipité jaune qui, desséché, tire un peu sur le vert, et dont la poudre est d'un jaune clair sale.

Le *sulfocarbonate d'uranium* est un liquide transparent, brun foncé, qui se trouble peu à peu, et dépose un précipité brun grisâtre pâle.

(BERZELIUS.)

## ZINC

ÉQUIVALENT :  $Zn = 406,50$ .

Le zinc était connu des anciens, qui employaient la calamine pour faire du laiton. Paracelse paraît être le premier chimiste qui ait décrit le zinc comme un métal particulier; ses recherches datent du commencement du XVI<sup>e</sup> siècle, de l'époque où il fut apporté de la Chine; car ce n'est que vers le milieu du XVIII<sup>e</sup> siècle qu'on a découvert les moyens de le tirer des minerais qui existent en Europe. Autrefois, ce métal était connu dans le commerce sous le nom de *spiauter*. Déjà, en 1742, de Svab fit en Suède des essais pour l'extraire de la blonde grillée, par la distillation avec du charbon en poudre; mais le produit ne couvrit pas les frais de l'entreprise.

L'exploitation du zinc n'est suivie d'une manière régulière que depuis un siècle environ; elle a pris un développement considérable dans ces dernières années.

**PROPRIÉTÉS.** — Le zinc est solide, d'un-blanc bleuâtre; sa texture est lamelleuse. La densité du zinc fondu est 6,862; celle du zinc laminé s'élève à 7,215.

Certaines qualités de zinc présentent une cassure grenue; mais il suffit de faire fondre du zinc lamellaire de manière à ce que la température ne dépasse pas son point de fusion et de le couler, pour obtenir une cassure parfaitement grenue. En faisant fondre ce même zinc à une température rouge; il reprend sa structure lamellaire.

Le zinc est toujours cassant lorsqu'il a été brusquement refroidi après avoir été surchauffé. C'est pour cela que dans les usines, avant de couler le zinc destiné à être soumis au laminoir, on jette des morceaux de ce métal dans le zinc en fusion afin d'en abaisser la température.

Le zinc fondu à une basse température est plus dense que le zinc qui a été surchauffé. (M. BOLLEY.)

Le zinc a une mollesse particulière; il adhère aux limes avec lesquelles on le travaille: on dit qu'il *graisse les limes*. Il est peu sonore et assez mou, mais moins que le plomb et l'étain.

Lorsqu'il est très-pur, il se réduit, sous l'action du marteau, en feuilles minces qui ne se fendillent pas sur les bords. Le zinc du commerce n'est pas aussi malléable que le zinc pur. A froid, il se gerce en même temps qu'il s'aplatit sous le choc du marteau; mais entre 130 et 150°, il devient malléable et peut être forgé, laminé et même tiré en fils très-déliés.

A 205°, le zinc devient très-cassant; on le pulvérise facilement dans un mortier de fer chauffé à cette température.

Ce métal a peu de ténacité : un fil de zinc de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 12 kilogrammes.

Le zinc entre en fusion à la température de 412°; si on le laisse refroidir lentement, il cristallise en prismes à base hexagonale. Le zinc peut cristalliser dans un autre système cristallin, et affecter la forme de dodécaèdres rhomboïdaux, qui sont semblables aux cristaux de pyrite jaune et de cobalt gris.

(M. NICKLÈS.)

Lorsque le zinc est fondu, on le réduit aisément en grenailles en le laissant tomber d'une certaine hauteur dans une terrine remplie d'eau.

Le zinc est volatil; quand on le chauffe au rouge-blanc, il entre en ébullition et distille. Cette distillation peut se faire dans un creuset de terre, dont le fond porte un tube de terre qui monte dans l'intérieur du creuset, un peu au-dessus de la moitié de sa hauteur : ce tube passe à travers la grille du fourneau, et vient se rendre au-dessous de cette grille dans un vase plein d'eau. Le creuset doit être seulement à moitié plein de zinc; on lute avec soin le couvercle et l'on chauffe au rouge-blanc; les vapeurs métalliques sont chassées de haut en bas et se condensent dans le tube, qui laisse ensuite couler le zinc dans l'eau.

On distille aussi le zinc dans une cornue de terre; pour éviter que le col de la cornue ne s'obstrue, on a soin de faire sortir de temps en temps le zinc condensé dans le col de la cornue, au moyen d'une tige de fer, et on le fait tomber dans un têt.

Le zinc ne s'oxyde pas dans l'air sec; exposé à l'air humide, il se recouvre rapidement d'une couche blanchâtre et très-mince d'oxyde de zinc, qui est en partie carbonaté et qui préserve le reste du métal d'une altération subséquente. Si l'air, quoique humide, est exempt d'acide carbonique, le métal conserve tout son éclat.

La limaille de zinc, humectée avec de l'eau et abandonnée à elle-même, prend, au bout de quelque temps, une couleur foncée, et augmente de volume : du gaz hydrogène se dégage avec une effervescence visible, et le métal finit par se convertir en un oxyde gris.

Le zinc chauffé au contact de l'air s'enflamme vers 500°, et brûle avec une flamme blanche, dont l'éclat est dû surtout à la présence de l'oxyde de zinc qui est fixe et infusible : un creuset contenant du zinc que l'on chauffe au rouge se remplit en peu de temps de flocons lanugineux d'oxyde de zinc.

La planure de zinc, chauffée à la flamme d'une bougie, brûle avec une vive lumière.

Dans une atmosphère de chlore gazeux, le zinc se transforme à chaud en chlorure de zinc, qui est volatil à une température assez élevée.

Le zinc décompose facilement la vapeur d'eau sous l'influence de la chaleur et donne de l'hydrogène et de l'oxyde de zinc. La décomposition de l'eau par le zinc commence à être sensible à 100°. Ce métal décom-

pose l'eau à froid sous l'influence des acides, même faibles, et dégage de l'hydrogène :  $\text{SO}^3, \text{HO} + \text{Zn} = \text{ZnO}, \text{SO}^3 + \text{H}$ ; c'est ainsi que l'on prépare l'hydrogène.

La solution aqueuse d'acide sulfureux dissout le zinc avec dégagement d'hydrogène; ce gaz à l'état naissant réduit une partie de l'acide sulfureux en eau et acide sulfhydrique. L'acide sulfhydrique forme, avec l'acide sulfureux, de l'acide pentathionique et de l'eau.

(M. RISLER-BEUNAT.)

Le zinc du commerce, qui contient de petites quantités de fer ou de plomb, se dissout rapidement dans les acides; le zinc pur, au contraire, n'est attaqué qu'avec lenteur par les acides, surtout dans des vases de verre.

La solubilité du zinc, dans les acides, peut aussi dépendre de la température à laquelle le zinc a été coulé. Du zinc pur, surchauffé, puis refroidi, se dissout plus vite que le zinc liquéfié et coulé à la température de fusion.

Lorsqu'on traite du zinc pur par de l'acide sulfurique étendu auquel on ajoute une petite quantité de chlorure de platine, ce corps est décomposé, le zinc se recouvre d'une couche mince de platine et s'attaque très-rapidement.

(M. MILLON.)

On obtient le même résultat en mettant le zinc en contact avec un fil ou une lame de platine.

Quelques gouttes d'une dissolution d'acide arsénieux, de sulfate de cuivre, ou même d'émétique, produisent le même effet: il en est de même des dissolutions d'oxyde d'argent, de cobalt, de nickel, d'étain, de plomb, de cadmium et de bismuth. Une petite quantité d'une solution de bichlorure de mercure ajoutée à l'acide sulfurique étendu retarde au contraire la dissolution du zinc; mais si on l'ajoute à l'acide acétique, il ne produit plus le même phénomène.

(M. H. ROSE.)

Les hydrates de potasse, de soude et d'ammoniaque dissolvent le zinc sous l'influence de la chaleur, forment des zincates alcalins ( $\text{ZnO}, \text{MO}$ ) et dégagent de l'hydrogène.

Le zinc précipite de leurs dissolutions un grand nombre de métaux, tels que le cuivre, l'étain, l'antimoine, etc. Mis en contact avec une dissolution d'un sel de fer au maximum, il détermine la décomposition de l'eau; l'hydrogène se dégage, tandis que l'oxygène se porte sur le zinc qui se dissout et précipite le fer à l'état de peroxyde.

Le zinc précipite la zircone de ses dissolutions.

Nous avons déjà parlé, à l'article *sesquichlorure de chrome*, de l'action du zinc sur ce composé.

Le fer décompose comme le zinc les sels de chrome au maximum en dégageant de l'hydrogène; il se forme des sels basiques de sesquioxyde, mais point de sels de protoxyde.

(M. H. LOEWEL.)

PRÉPARATION DU ZINC PUR. — Le zinc du commerce n'est jamais pur. Il contient à peu près un centième de son poids de corps étrangers, qui

sont surtout le plomb et le fer ; on y trouve quelquefois du carbone, du cuivre, du cadmium et de l'arsenic.

Le tableau suivant donne les quantités d'arsenic contenues dans 1000 kilogrammes de différentes espèces de zinc :

	gr.
Zinc de France.....	4,260
Zinc de Silésie.....	0,970
Zinc de la Vieille-Montagne.....	0,620
Zinc de Corphalie.....	0,038
	(M. SCHAEUFFELE.)

La distillation ne purifie pas complètement le zinc des métaux étrangers avec lesquels il est allié. Le zinc distillé retient encore de l'arsenic, du cadmium et même du plomb. Pour le débarrasser de l'arsenic, on le fait chauffer au rouge avec 1/5 environ de son poids de nitre, qui oxyde une partie du zinc et transforme l'arsenic en arséniate de potasse ; on reprend la masse par l'eau, qui enlève tous les composés solubles, et l'on dissout ensuite le zinc dans l'acide sulfurique faible : le plomb passe à l'état de sulfate insoluble ; le cuivre et le cadmium peuvent être précipités à l'état de sulfure au moyen de l'acide sulfurique. Il reste alors dans la liqueur du sulfate de zinc pur que l'on précipite par un carbonate alcalin ; le carbonate de zinc est ensuite réduit par le charbon.

La seule manière d'obtenir le zinc entièrement dépouillé de corps étrangers consiste à purifier exactement l'oxyde de zinc, et à réduire celui-ci dans un vaisseau distillatoire en porcelaine. Pour faire cette opération, l'oxyde de zinc préalablement purifié est mêlé avec du sucre en poudre, et le mélange, carbonisé à une douce chaleur, est introduit par fragments dans un tube de porcelaine placé sur un fourneau dans une position inclinée. Dans le tube chauffé au rouge-blanc, on fait passer un courant de gaz hydrogène destiné moins à la réduction qu'au dégagement plus facile des vapeurs de zinc. Le métal fondu, qui s'écoule de la partie inférieure ouverte du tube, tombe dans de l'eau.

USAGES DU ZINC. — Le zinc est employé pour toitures, gouttières, tuyaux de conduite, ornements repoussés, objets de moulerie, pour la construction des piles voltaïques, la fabrication du fer galvanisé, du laiton, du maillechort ou argentan, du blanc de zinc, etc.

### COMBINAISONS DU ZINC AVEC L'OXYGÈNE.

#### SOUS-OXYDE DE ZINC. Zn<sup>o</sup>O.

Le sous-oxyde de zinc a été obtenu en soumettant l'oxalate de zinc à une calcination ménagée ; il se dégage un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, et le sous-oxyde reste comme produit fixe.

(M. DULONG.)

Ce corps est d'un gris noirâtre ; il se décompose sous l'influence des acides en oxyde ZnO qui se dissout, et en zinc métallique. Ce sous-oxyde se forme à la surface du zinc qui est exposé à l'air, et produit une sorte de vernis dont la quantité n'augmente pas avec le temps : sous ce rapport, le zinc diffère beaucoup du fer, dont l'oxyde forme avec le fer un élément de pile qui décompose l'eau et détermine l'oxydation rapide du métal.

Le sous-oxyde de zinc n'a pas encore été obtenu dans un état de pureté absolue.

PROTOXYDE DE ZINC ANHYDRE. ZnO.

Zn.	406,50	80,26
O.	100,00	19,74
	<hr/>	<hr/>
	506,50	100,00

Le protoxyde de zinc était connu autrefois sous les noms de *fleurs de zinc*, *pompholix*, *nihilum album*, *lana philosophica*, etc.

L'oxyde de zinc est blanc ; il devient jaune quand on le calcine, mais il reprend sa couleur primitive par le refroidissement. Quand il a été chauffé, il peut garder sa teinte jaune à froid, s'il contient du fer. Cependant la couleur jaunâtre n'indique pas toujours que l'oxyde de zinc soit impur. Elle appartient aussi à l'oxyde pur, du moment où, par suite du mode de préparation, il se trouve dans un état en quelque sorte fritté ; dans ce cas, il est toujours jaune, mais ordinairement jaune pâle sans mélange.

Il est complètement fixe et indécomposable par la chaleur.

L'oxyde de zinc est réduit facilement par l'hydrogène et le carbone, à une température suffisamment élevée. La réduction par l'hydrogène n'a lieu qu'en employant un courant rapide ; avec un courant lent et un tube en porcelaine de diamètre assez gros, l'oxyde de zinc produit des cadmies artificielles qui viennent se former dans les parties encore chaudes de l'appareil en cristaux très nets et souvent volumineux.

(M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.)

Exposé à l'air, il absorbe de l'acide carbonique, et acquiert ainsi la propriété de faire effervescence avec les acides.

On obtient l'oxyde de zinc cristallisé en soumettant le zinc à l'action de la vapeur d'eau ; ses cristaux sont alors jaunâtres et présentent la forme de prismes courts à six pans avec une seule face terminale.

L'oxyde de zinc anhydre se dissout assez difficilement dans les dissolutions alcalines même concentrées ; mais lorsqu'on le fond au creuset d'argent avec de la potasse ou de la soude, il forme avec ces bases des combinaisons solubles dans lesquelles l'oxyde de zinc joue le rôle d'acide.

L'oxyde de zinc anhydre se rencontre dans la nature ; il est ordinairement coloré en rouge par 3 ou 4 centièmes de protoxyde de manganèse. On le trouve quelquefois à la partie supérieure de certains hauts

fourneaux, sous la forme de cristaux dérivant d'un prisme à base hexagonale.

**PRÉPARATION.** — On prépare ordinairement l'oxyde de zinc anhydre en chauffant du zinc dans un creuset ouvert; une partie de l'oxyde s'échappe du creuset sous la forme de flocons blancs, et il en reste une grande partie attachée aux parois du creuset ou à la surface du métal; on le détache de temps en temps pour laisser un libre accès à l'air.

L'oxyde de zinc obtenu par cette méthode, porté immédiatement dans un endroit obscur, répand une lueur bleuâtre pendant une demi-heure ou un peu plus.

L'oxyde de zinc peut encore être préparé en soumettant à la calcination l'azotate de zinc ou le carbonate de zinc, que l'on obtient par double décomposition. Le produit a l'apparence d'une poudre blanc-jaune, facilement soluble dans l'ammoniaque, la potasse et l'acide chlorhydrique.

On prépare aussi l'oxyde de zinc par voie humide, en faisant digérer le sulfate de zinc avec du zinc, pour le dépouiller des métaux qui sont précipités par ce dernier. La liqueur filtrée est évaporée à sec, le résidu est additionné de 2 p. 100 de son poids de salpêtre, et le mélange est chauffé dans un creuset entouré de charbons, en agitant la masse; après cette opération, il faut le dissoudre dans l'eau avec laquelle on le fait bouillir. Dans la liqueur filtrée, le zinc est précipité par un excès de carbonate de soude, en continuant l'ébullition, puis l'oxyde lavé et desséché est chauffé au rouge. (M. ARTES.)

**USAGES.** — L'oxyde de zinc, mêlé à des huiles siccatives, peut remplacer la céruse; et porte alors le nom de *blanc de zinc*. (Voy. *Fabrication et usages du blanc de zinc*, à la fin de l'article *Zinc*.)

#### HYDRATE D'OXYDE DE ZINC. $ZnO,HO$ .

L'oxyde de zinc hydraté est obtenu en versant de la potasse étendue dans une dissolution d'un sel de zinc; on doit éviter d'ajouter un excès d'alcali qui dissoudrait l'hydrate d'oxyde de zinc. Ce corps est blanc après une dessiccation à l'air sec, il a pour formule  $ZnO,HO$ . Lorsqu'il vient d'être précipité, il se dissout très-facilement dans les dissolutions alcalines même très-étendues; mais il perd cette propriété par une simple dessiccation à la température ordinaire, et ne se dissout plus dans les alcalis que sous l'influence de la chaleur.

L'hydrate d'oxyde de zinc est soluble dans la potasse, la soude et l'ammoniaque, et forme des composés salins qui portent le nom de *zincates*.

Ces composés présentent l'aspect d'une masse blanche et brillante, qui attire l'humidité de l'air.

Le zinc métallique ne se dissout que lentement, avec dégagement de gaz hydrogène, quand on le fait digérer avec un alcali caustique, surtout avec de l'ammoniaque. Une dissolution saturée d'oxyde de zinc, dans

l'ammoniaque concentrée, est précipitée en partie quand on y verse de l'eau. L'oxyde est également précipité par les dissolutions aqueuses des terres alcalines, qui partagent l'oxyde de zinc avec l'ammoniaque. Il a une telle affinité pour l'alumine, que si l'on mêle une dissolution d'oxyde de zinc dans l'ammoniaque avec une dissolution d'alumine dans la potasse caustique, il se précipite une combinaison des deux oxydes. Cette combinaison est soluble dans un excès de l'un ou de l'autre alcali.

Lorsqu'on introduit du fer et du zinc dans un flacon contenant de la potasse ou de l'ammoniaque, il se dégage de l'hydrogène, et il se dépose contre les parois du vase des cristaux incolores, qui ont pour formule :  $ZnO,HO$ , et qui appartiennent au système du prisme droit rhomboïdal (M. NICKLÈS) : le zinc seul se dissout dans cette réaction, et le fer sert de pôle négatif; ce dernier métal peut être remplacé par du plomb ou par du cuivre.

Le meilleur procédé de préparation de l'oxyde de zinc pur par voie humide est celui dans lequel on emploie le sulfate de zinc obtenu par la dissolution du zinc dans l'acide sulfurique étendu. 100 parties de sulfate de zinc cristallisé sont exactement mêlées avec 4 parties de nitre, et le mélange est chauffé dans un creuset, d'abord jusqu'à l'expulsion de l'eau, ensuite jusqu'à l'incandescence.

Le sulfate de fer contenu dans le sel est alors décomposé. La liqueur, après avoir été filtrée, est mêlée avec 1 pour 100 de son poids de chlorhydrate d'ammoniaque; puis, après l'avoir chauffée jusqu'à environ  $60^{\circ}$ , on la précipite par une solution chaude de carbonate de soude, en agitant continuellement, jusqu'à ce que la liqueur commence à sentir faiblement l'ammoniaque. Le précipité, qui est du sous-carbonate de zinc, est lavé, puis desséché et calciné.

On obtient aussi de l'oxyde de zinc hydraté,  $ZnO,HO$ , sous la forme de fines aiguilles, quand on évapore dans le vide une dissolution d'oxyde de zinc dans l'ammoniaque. (MM. MALAGUTI et SARZEAUD.)

Depuis les expériences de M. Bequerel sur les actions électro-chimiques très-lentes, on a pu former ou reproduire une série de minéraux intéressants. Si l'on place, suivant les indications de ce savant, une lame de zinc enveloppée d'une hélice en fil de laiton au milieu d'une dissolution d'oxyde de zinc dans l'ammoniaque, il se forme au bout de quelques semaines des cristaux microscopiques qui augmentent lentement avec le temps. Ce sont des prismes limpides renfermant

Oxyde de zinc.....	82,3
Eau.....	17,7
	<hr/>
	100,0

Cette composition correspond à l'hydrate d'oxyde de zinc  $ZnO,HO$ . Ces prismes ne perdent leur eau qu'à une température assez élevée et sont peu attaquables par les acides sulfurique et chlorhydrique.

BIOXYDE DE ZINC.  $ZnO^2$ .

Ce corps a été préparé en arrosant de l'hydrate d'oxyde de zinc avec de l'eau oxygénée. Il est blanc, insoluble dans l'eau, très-peu stable ; il se décompose spontanément ou sous l'influence des acides en protoxyde de zinc et en oxygène.

(M. THENARD.)

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE ZINC.

Le protoxyde de zinc est le seul oxyde de ce métal qui forme des sels.

Les sels de zinc sont incolores, d'une saveur styptique, amère et nauséabonde. Ils sont vénéneux, et agissent à faible dose comme l'émétique ; pendant longtemps ils ont été employés comme vomitifs. Le zinc, s'oxydant facilement sous l'influence des matières organiques, et produisant des sels vénéneux, ne peut être employé pour fabriquer des vases destinés à la préparation ou à la conservation des aliments ou des boissons.

Les sels de zinc ont une réaction acide ; ils ne sont précipités par aucun métal ; ils se reconnaissent aux caractères suivants :

*Potasse, soude, ammoniacque.* — Précipité blanc, gélatineux, soluble dans un excès de réactif.

*Carbonate de soude ou de potasse.* — Précipité blanc de carbonate basique, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans la potasse et l'ammoniacque. Ce précipité ne se forme pas quand la dissolution contient une grande quantité de sel ammoniac, mais il reparait par une ébullition prolongée.

*Bicarbonate de soude ou de potasse.* — Même réaction ; seulement elle est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique.

*Carbonate d'ammoniacque.* — Précipité blanc ; soluble dans un excès de réactif.

*Phosphate de soude.* — Précipité blanc de phosphate de zinc, soluble dans les acides, ainsi que dans la potasse, la soude et l'ammoniacque.

*Acide oxalique ou oxalate alcalin.* — Précipité blanc cristallin, qui ne se forme qu'au bout d'un certain temps, lorsque les liqueurs sont étendues ; il est soluble dans la potasse, l'ammoniacque et dans l'acide chlorhydrique. Le sel ammoniac ne s'oppose pas sensiblement à la précipitation.

*Cyanure de potassium.* — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif. Sa dissolution laisse déposer, avec le temps, des cristaux de cyanure double de zinc et de potassium.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc insoluble dans les acides. Il est teint en bleu si la dissolution est très-acide.

*Cyanoferride de potassium.* — Précipité jaune sale, soluble dans l'acide chlorhydrique libre. Ce précipité est le seul composé coloré que forment les sels de zinc avec les différents réactifs.

*Noix de galle.* — Pas de précipité.

*Acide sulfhydrique.* — Pas de précipité, à moins que l'acide du sel ne soit peu énergique. Ainsi l'acétate de zinc est complètement précipité par l'acide sulfhydrique.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité blanc de sulfure hydraté. Si la liqueur était très-acide, le précipité ne se formerait pas.

Chauffés au chalumeau sur un charbon à la flamme intérieure et avec addition de carbonate de soude, les sels de zinc donnent un petit grain métallique qui dégage des fumées blanches.

Pour reconnaître, au moyen du chalumeau, la présence du zinc, on se fonde : 1° sur la volatilité de ce métal ; 2° sur la fixité de son oxyde ; 3° sur la couleur jaune que prend l'oxyde de zinc lorsqu'il est chaud, et sur la propriété qu'il possède d'être coloré en vert par la solution de cobalt.

Lorsque la substance à analyser contient beaucoup de zinc, on la soumet directement à l'action du chalumeau ; mais si la proportion de ce métal est faible, il faut traiter la matière par un fondant composé de deux parties de carbonate de soude et d'une partie et demie de borax. Dans les deux cas, on chauffe la substance sur un charbon dans la flamme réductrice ; le zinc se volatilise et forme, au contact de l'air, un oxyde qui se dépose sur le charbon ; on constate que cet oxyde est jaune à chaud et incolore à froid.

Si le zinc renferme du plomb, on remarque que l'oxyde de zinc se dépose près du corps à essayer, tandis que la plus grande partie de l'oxyde de plomb semble s'en éloigner.

Pour caractériser nettement le zinc, il est mieux de mouiller légèrement la poudre à essayer avec une dissolution de cobalt et de la chauffer fortement à la flamme d'oxydation ; l'oxyde de plomb se volatilise complètement, et l'oxyde de zinc se colore en vert après le refroidissement.

La substance que l'on essaye de cette manière ne doit cependant contenir ni étain, ni antimoine, parce que les oxydes de ces métaux, calcinés avec la dissolution de cobalt, sont aussi colorés en vert, bien que la nuance ne soit pas la même que précédemment. (M. PLATTNER.)

L'oxyde de zinc se dissout bien dans le borax sous l'action de la flamme extérieure et donne une perle claire, incolore.

Le zinc contenant presque toujours du fer, ce dernier métal entre en dissolution lorsqu'on traite le zinc du commerce par les acides : aussi les dissolutions de zinc précipitent-elles souvent en bleu par le cyanoferrure de potassium. Pour obtenir un sel de zinc ne contenant pas de fer, il suffit de mettre le zinc divisé et en excès en contact avec de l'acide azotique étendu d'eau. Le zinc seul entre en dissolution, tandis que le fer reste en suspension dans la liqueur à l'état d'hydrate de sesquioxyde.

(GAY-LUSSAC.)

## DOSAGE DU ZINC ET DE L'OXYDE DE ZINC.

Le zinc est ordinairement précipité de ses dissolutions à l'état de carbonate de zinc au moyen du carbonate de potasse, ou mieux, du carbonate de soude, qu'on obtient plus facilement pur. Si la dissolution contient des sels ammoniacaux, ils doivent être décomposés, car ils s'opposeraient à la précipitation complète du zinc ; on verse alors un excès de carbonate alcalin, on évapore la liqueur à sec, et l'on dessèche fortement le résidu ; en reprenant le produit de la dessiccation par l'eau, le carbonate de zinc reste insoluble.

Le sulfhydrate d'ammoniaque est souvent employé pour précipiter le zinc à l'état de sulfure ; si la dissolution est neutre, on y verse immédiatement le sulfhydrate ; si elle est acide, on commence par la saturer avec de l'ammoniaque. Le sulfure de zinc bien lavé est dissous dans l'acide chlorhydrique, et le zinc est précipité par le carbonate de potasse ou de soude.

On peut aussi dissoudre le sulfure de zinc dans l'acide nitrique, évaporer à sec, et calciner le résidu.

Si l'oxyde de zinc existé dans une dissolution combiné avec l'acide nitrique, on le détermine très-bien en évaporant et calcinant ensuite le résidu.

L'oxyde de zinc, lorsqu'il est combiné avec des acides très-faibles, peut être précipité complètement de ses dissolutions par l'hydrogène sulfuré ; et on utilise fréquemment cette propriété pour le séparer des autres oxydes. (M. H. RosÉ.)

Les méthodes volumétriques qui ont été proposées ne donnent pas des résultats rigoureux ; mais elles sont très-convenables pour les besoins de l'industrie, qui n'exigent pas un grand degré d'exactitude.

Dans la dissolution, préalablement rendue ammoniacale, l'oxyde de zinc est précipité par un courant d'acide sulfhydrique, puis lavé avec de l'eau chaude ; jusqu'à ce que l'eau de lavage soit exempte de gaz sulfhydrique. On porte alors le filtre et le précipité dans un verre, et on les traite par une dissolution étendue de sesquichlorure de fer, puis par l'acide chlorhydrique, et enfin par l'eau à la température ordinaire. Le protochlorure de fer formé dans la liqueur est déterminé au moyen du permanganate de potasse, et deux équivalents de fer trouvés correspondent à un équivalent de zinc. (M. SCHWARZ.)

Une autre méthode consiste à précipiter l'oxyde de zinc de sa dissolution ammoniacale par une dissolution tirée de sulfure de sodium, obtenue en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'hydrate de soude. Mais, comme le sulfure de zinc est blanc et se dépose avec lenteur, il n'est pas possible d'observer avec précision l'instant où il cesse de se précipiter. On ajoute donc tout d'abord 4 gouttes d'une solution de sesquichlorure de fer, et des flocons de sesquioxycide de fer hydraté se forment et se rassemblent au fond du vase. En introduisant

alors le sulfure de sodium, on observe que, dès qu'il commence à être en excès, le sulfure de zinc devient gris ou noir. Ce point ne peut être convenablement reconnu que si la liqueur a été chauffée dès le commencement de la précipitation. (M. SCHAFFNER.)

Cette méthode est fréquemment employée dans l'analyse des minerais de zinc.

Un heureux perfectionnement y a été apporté par M. C. Mohr. Il consiste à reconnaître l'excès du sulfure de sodium en versant goutte à goutte la dissolution sur du papier à filtre imprégné de nitroprussiate de sodium. Un petit excès du sulfure produit une coloration pourpre foncée. Dans une liqueur très-étendue, elle paraît rouge fêlé de pêche; et, comme le sulfure de zinc prend également cette couleur, on dispose l'opération comme il suit : du papier buvard blanc et préparé est étendu sur une assiette de porcelaine un peu large; on place ensuite du papier à filtre bien sec sur le papier réactif humide, puis, au moyen d'une baguette de verre, on met une goutte de liqueur sur la feuille supérieure, et, en la soulevant, on observe si la feuille humide s'est colorée.

M. Fresenius a proposé de remplacer le nitroprussiate par l'acétate de plomb, qui prend ainsi une coloration brune.

Une méthode de dosage volumétrique de l'oxyde de zinc a été basée sur ce fait que, lorsqu'une dissolution d'acétate de zinc, additionnée d'acide acétique, est traitée par le ferricyanure de potassium, tout le zinc est précipité sous la forme d'un dépôt jaune-rougeâtre de ferricyanure de zinc : en ajoutant alors un excès de dissolution d'iode de potassium, 2 équivalents de ferricyanure de zinc se transforment en 3 équivalents de ferrocyanure, et il se produit 2 équivalents d'acétate de potasse, 1 d'acide ferricyanhydrique, et 2 équivalents d'iode deviennent libres, en sorte que 1 équivalent d'iode correspond à 3 équivalents de zinc. L'iode est déterminé au moyen de l'hyposulfite de soude. La dissolution ne doit contenir aucun autre métal que le zinc.

(M. C. MOHR.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE ZINC DE L'OXYDE DE COBALT.

On fait passer les deux oxydes à l'état d'acétates, et, après avoir ajouté à la liqueur un excès d'acide acétique, on précipite le zinc par un courant d'acide sulfhydrique.

La potasse ne dissout pas complètement l'oxyde de zinc lorsqu'il est mélangé avec l'oxyde de cobalt; ce dernier retient toujours un peu d'oxyde de zinc, même après l'ébullition avec un excès de potasse. On peut séparer complètement le zinc en chauffant au rouge blanc, pendant une heure, les deux oxydes mélangés intimement avec du sucre purifié par plusieurs cristallisations. Les deux oxydes sont réduits et le zinc se volatilise complètement. (BERZELIUS.)

On arrive aussi à séparer le zinc du cobalt en traitant leurs oxydes par un courant d'hydrogène à une température assez élevée pour réduire

l'oxyde de cobalt, mais insuffisante pour décomposer l'oxyde de zinc. On traite ensuite le mélange par une dissolution de carbonate d'ammoniaque qui dissout complètement l'oxyde de zinc, pourvu qu'elle soit maintenue pendant deux jours en contact avec l'oxyde à la température de 40°.

(M. ULLGREN.)

D'après MM. Haidlen et Fresenius, la séparation de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de cobalt au moyen du cyanure de potassium est encore possible : il se précipite des cyanures de zinc et de cobalt qui se redissolvent dans la liqueur. On verse goutte à goutte un excès d'acide chlorhydrique, qui produit un précipité blanc de cyanure double de zinc et de cobalt. L'ébullition redissout le précipité et chasse l'acide cyanhydrique, et en ajoutant alors de la potasse, chauffant et précipitant par l'hydrogène sulfuré, on obtient du sulfure de zinc. Pour déterminer le cobalt qui est dans la liqueur filtrée, on opère exactement comme dans le cas de la séparation du cobalt et du nickel par le cyanure de potassium.

Quand la dissolution des deux oxydes est neutre, on la traite par l'acide chlorhydrique libre, et, après l'avoir étendue d'une grande quantité d'eau, on y fait passer un courant de chlore. Additionnant alors d'un excès de carbonate de baryte, le peroxyde de cobalt se précipite. La liqueur filtrée et séparée de la baryte par l'acide sulfurique, est traitée par le carbonate de soude : le zinc se dépose à l'état d'oxyde ; et, après avoir dissous dans l'acide chlorhydrique le peroxyde de cobalt et l'excès de carbonate de baryte, on sépare la baryte ; la potasse hydratée précipite l'oxyde de cobalt.

(M. H. ROSE.)

Les oxydes de zinc et de cobalt sont encore séparés, au moyen de l'oxyde pur de plomb, suivant le procédé indiqué par M. Gibbs, pour la séparation du protoxyde de manganèse de la magnésie (page 37).

Ebermen a recommandé l'emploi d'un courant de gaz sulfhydrique, comme dans le cas du cobalt et du manganèse.

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE ZINC ET DE L'OXYDE DE NICKEL.

Les méthodes qui ont servi à séparer l'oxyde de zinc de l'oxyde de cobalt, peuvent être employées dans la séparation de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de nickel.

La méthode suivante est encore indiquée par M. Wöhler : on concentre la dissolution des deux oxydes, on ajoute un excès de potasse et une dissolution aqueuse d'acide cyanhydrique. La liqueur est traitée par le sulfure de potassium qui précipite le zinc à l'état de sulfure blanc de zinc. Ce corps est dissous dans l'acide chlorhydrique, puis l'oxyde de zinc est précipité par le carbonate de soude.

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE ZINC ET DE L'OXYDE DE CHROME.

Voir page 475 et suivantes la séparation de l'oxyde de chrome et des oxydes de fer et de manganèse.

## SÉPARATION DE L'OXYDE DE ZINC ET DU SESQUIOXYDE DE FER.

Lorsque l'oxyde de fer n'est mélangé que d'une petite quantité d'oxyde de zinc, on sépare aisément cet oxyde au moyen de l'ammoniaque; mais quand l'oxyde de zinc est en quantité considérable, l'oxyde de fer en retient toujours des traces. Il faut alors précipiter le fer par le succinate d'ammoniaque ou de soude, après avoir saturé la dissolution par un très-léger excès d'ammoniaque.

Le carbonate de chaux ou mieux le carbonate de baryte pourrait être employé; mais cette méthode n'est pas d'une grande exactitude.

Une des meilleures méthodes pour séparer le zinc du fer consiste à faire passer ces deux métaux à l'état de sulfates, qu'on précipite ensuite par l'acétate de baryte de manière à les changer en acétates. On fait passer dans la dissolution un courant d'acide sulfhydrique, qui ne précipite que le zinc à l'état de sulfure. Ce précipité présente d'abord une teinte verdâtre due à la formation d'un peu de sulfure de fer qui rentre en dissolution sous l'action de la chaleur, en traitant de nouveau par l'hydrogène sulfuré.

On peut encore ajouter à la dissolution neutre des deux oxydes un acétate alcalin; en faisant bouillir, le sesquioxyde de fer est précipité, et l'on sépare l'oxyde de zinc de la liqueur filtrée par les carbonates alcalins ou le sulfure d'ammonium.

L'oxyde de zinc peut probablement aussi être séparé du sesquioxyde de fer et des oxydes des autres métaux non volatils, par la méthode de Berzelius relative à la séparation des oxydes de zinc et de cobalt (page 604).

Le sesquioxyde de fer, quand il est en présence de l'oxyde de zinc, est du reste parfaitement dosé par l'analyse volumétrique.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'OXYDE DE ZINC ET DU PROTOXYDE DE FER.

On transforme d'abord le protoxyde en sesquioxyde de fer par l'acide azotique, par exemple, et l'on opère comme on vient de le voir.

Dans des dissolutions neutres ou neutralisées par un carbonate alcalin, la séparation du protoxyde de fer et de l'oxyde de zinc s'opère en ajoutant de l'acétate de soude et en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'OXYDE DE ZINC ET DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

Le meilleur moyen d'opérer la séparation de ces deux oxydes est de les transformer en acétates, d'ajouter d'acide acétique libre la dissolution et de faire passer un courant d'hydrogène sulfuré; l'oxyde de zinc seul est précipité à l'état de sulfure de zinc, tandis que le protoxyde de manganèse reste dissous.

Lorsque la quantité de protoxyde de manganèse n'est pas considé-

rable, on dissout les deux oxydes dans l'acide chlorhydrique, mais sans excès d'acide. On fait passer du chlore dans la liqueur, et on précipite le sesquioxyde de manganèse par le carbonate de baryte. Le précipité est dissous dans l'acide chlorhydrique, et, une fois la baryte séparée, en traitant la liqueur par un carbonate alcalin, le protoxyde de manganèse se précipite. Quant à l'oxyde de zinc resté en dissolution, on le précipite également par un carbonate alcalin.

On sépare aussi l'oxyde de zinc du protoxyde de manganèse, en les transformant en nitrates et les calcinant légèrement. On traite ensuite par l'acide acétique ou l'acide nitrique très-étendu; l'oxyde de zinc se dissout seul; le protoxyde de manganèse reste comme résidu.

La méthode de M. Gibbs, quoique compliquée, réussit mieux que la précédente; nous l'avons déjà exposée (page 37), pour la séparation du protoxyde de manganèse de la magnésie par l'oxyde puce de plomb.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE ZINC DE LA ZIRCONÉ, DE LA THORINE ET DE LA GLUCINE.

A la dissolution, on ajoute de l'acide tartrique en sursaturant ensuite par l'ammoniaque, et en précipitant l'oxyde de zinc par le sulfure d'ammonium à l'état de sulfure de zinc, ou bien en ajoutant de l'acétate de soude et précipitant l'oxyde de zinc par le gaz sulfhydrique.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE ZINC DES OXYDES DU CÉRIUM, DU LANTHANE ET DU DIDYME.

Cette séparation s'effectue au moyen du sulfate de potasse, ainsi qu'il a été indiqué pour la séparation du protoxyde de manganèse et des mêmes oxydes. On peut aussi ajouter de l'acétate de soude à la liqueur, lorsqu'elle est neutre, et précipiter le zinc par l'acide sulfhydrique à l'état de sulfure de zinc.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE ZINC ET DE L'ALUMINE.

L'oxyde de zinc et l'alumine sont précipités par un excès de potasse, de manière à ce que le précipité soit complètement redissous, puis on fait passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique, et le zinc seul se dépose. On transforme encore les deux bases en acétates, en précipitant le zinc par l'hydrogène sulfuré.

La séparation de l'oxyde de zinc et de l'alumine peut être opérée comme celle de l'oxyde de zinc et de la zircone : on ajoute de l'acide tartrique, on sursature par l'ammoniaque et on précipite l'oxyde de zinc à l'état de sulfure de zinc par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Une autre méthode est la suivante : on ajoute à la dissolution d'abord du carbonate de soude, puis du cyanure de potassium, et on laisse

reposer; l'oxyde de zinc se dissout dans le cyanure. Dans la liqueur filtrée, on précipite le zinc par le sulfure d'ammonium, ou bien encore on chauffe la dissolution avec de l'acide chlorhydrique et un peu d'acide azotique, jusqu'à ce que tout l'acide cyanhydrique soit chassé, puis l'oxyde de zinc est précipité par le carbonate de soude.

(MM. FRESSENIUS et HAIDLEN.)

Il existe dans la nature une combinaison d'alumine et d'oxyde de zinc, qu'on désigne sous le nom de *spinelle zincifère* ou *gahnite*, qui n'est attaquable ni par les acides ni par le carbonate de potasse en fusion. Pour le rendre soluble dans les acides, on le traite par la potasse au creuset d'argent ou par le carbonate de baryte.

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE ZINC ET DE LA MAGNÉSIE.

Le sulfhydrate d'ammoniaque est généralement employé, si la dissolution est acide; ou bien on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré, après avoir fait passer les deux bases à l'état d'acétates.

La méthode de MM. Fresenius et Haidlen, à l'aide du cyanure de potassium, est encore ici applicable.

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE ZINC ET DE LA CHAUX.

Cette séparation peut être opérée de la même manière que celle de la chaux et de la magnésie.

Si l'on s'est servi de l'ammoniaque, on précipite dans la liqueur ammoniacale, l'oxyde de zinc à l'état de sulfure de zinc par le sulfure d'ammonium.

La meilleure méthode de séparation est celle dans laquelle on transforme les bases en acétates et dans laquelle on précipite, dans la dissolution acétique, l'oxyde de zinc par l'hydrogène sulfuré. La transformation des deux oxydes en acétates s'opère en les précipitant à l'état de carbonates au moyen du carbonate de potasse, et en dissolvant dans l'acide acétique les carbonates ainsi obtenus. En additionnant d'acétate de soude la dissolution neutre des deux oxydes et opérant la séparation par l'hydrogène sulfuré, on arrive au même résultat.

D'après MM. Haidlen et Fresenius, la séparation de la chaux et de l'oxyde de zinc s'opère très-bien en ajoutant d'abord à la dissolution des deux oxydes du carbonate alcalin; en additionnant d'un excès de cyanure de potassium et chauffant le tout; le carbonate de chaux reste comme résidu insoluble, et, dans la dissolution, on sépare le zinc comme il a été indiqué lors de la séparation de l'oxyde de zinc et de l'aluminae par le cyanure de potassium.

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE ZINC ET DE LA STRONTIANE.

La strontiane peut être séparée de l'oxyde de zinc de la même manière que la chaux; cependant l'oxalate d'ammoniaque ne doit pas être employé.

SÉPARATION DE L'OXYDE DE ZINC ET DE LA BARYTE.

L'oxyde de zinc est séparé de la baryte en traitant d'abord la dissolution par l'acide sulfurique, qui précipite la baryte, et en précipitant l'oxyde de zinc dans la liqueur filtrée.

SÉPARATION DE L'OXYDE DE ZINC ET DES OXYDES ALCALINS.

Pour séparer le zinc des métaux alcalins, on commence par ajouter un excès d'ammoniaque dans la liqueur qui contient ces métaux en dissolution, puis du sulfhydrate d'ammoniaque; le zinc seul est précipité à l'état de sulfure. Il est préférable, lorsque cela est possible, de faire passer toutes les bases à l'état d'acétates, et de traiter la dissolution par un courant d'hydrogène sulfuré qui ne précipite que le zinc.

(M. H. ROSE.)

CHLORURE DE ZINC. ZnCl.

Zn.....	406,50	47,84
Cl.....	443,20	52,16
	849,70	100,00

Le zinc très-divisé s'enflamme à la température ordinaire dans le chlore, et produit du chlorure de zinc (ZnCl). Le même composé se forme encore par la distillation d'un mélange de limaille de zinc et de chlorure de mercure, ou de sulfate de zinc anhydre et de chlorure de sodium. En dissolvant le zinc dans l'acide chlorhydrique, et en évaporant la dissolution, on obtient le chlorure de zinc hydraté sous la forme d'une masse blanche déliquescence, difficilement cristallisable, fusible et volatile, qu'on a désignée longtemps sous le nom de *beurre de zinc*.

Le chlorure de zinc est un des sels les plus solubles que l'on connaisse. Il se dissout dans l'alcool anhydre, et forme des aiguilles cristallines qui ont pour formule :  $(ZnCl)_4 \cdot C^4H^6O^2$ .

Sous l'influence de la chaleur, le chlorure de zinc éthérifie l'alcool en lui enlevant 1 équivalent d'eau.

(M. MASSON.)

Le chlorure de zinc anhydre chauffé au contact de l'air, à une température rouge, perd du chlore et laisse de l'oxyde de zinc. Le chlorure hydraté dégage de l'acide chlorhydrique quand on le chauffe fortement, et donne un résidu d'oxychlorure de zinc.

La propriété que possède le chlorure de zinc hydraté d'être fusible vers 100°, et de ne se volatiliser qu'à une température rouge, fait quelquefois employer ce corps à la place des bains d'huile et des alliages fusibles.

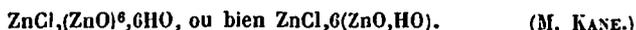
OXYCHLORURES DE ZINC.

L'oxyde et le chlorure de zinc forment, en s'unissant, plusieurs composés définis. Lorsqu'on fait bouillir de la limaille ou des lames minces

de zinc avec du chlorure de zinc, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène, ou qu'on précipite incomplètement le chlorure de zinc par un alcali, il se dépose une poudre blanche dont la composition est représentée par  $\text{ZnCl}_2(\text{ZnO})^3, 4\text{HO}$ .

L'oxychlorure provenant de la fusion prolongée du chlorure hydraté a pour formule :  $\text{ZnCl}_2, 9\text{ZnO}$ ; ce corps retient 14 équivalents d'eau après avoir été desséché à  $100^\circ$ ; chauffé au rouge, il devient anhydre.

On a encore signalé un oxychlorure,  $\text{ZnCl}_2(\text{ZnO})^6, 10\text{HO}$ , obtenu en précipitant le chlorure de zinc par un léger excès d'ammoniaque. Ce composé perd 4 équivalents d'eau à  $100^\circ$ , et laisse une poudre blanche, insoluble, qui présente l'aspect de l'amidon :



Par une chaleur plus élevée, mais pas assez forte pour volatiliser le chlorure, l'eau de l'hydrate de zinc se dégage aussi et le résidu est alors  $\text{ZnCl}_2, 6\text{ZnO}$ . Traité ensuite par l'eau, il en absorbe de nouveau 4 équivalents, de sorte que l'oxyde de zinc semble avoir repris non plus son eau d'hydratation, mais ses 4 équivalents d'eau de cristallisation.

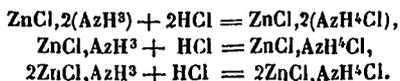
Le chlorure de zinc forme trois combinaisons avec l'ammoniaque.

Quand on verse de l'ammoniaque dans une dissolution chaude et concentrée de chlorure de zinc, de manière à redissoudre complètement le précipité qui s'est d'abord formé, on obtient par le refroidissement des paillettes cristallines, douces au toucher, représentées par  $\text{ZnCl}_2, 2\text{AzH}^3, \text{HO}$ .

L'eau mère qui a laissé déposer ces paillettes, étant soumise à une évaporation ménagée, donne des cristaux prismatiques groupés en étoiles, dont la composition correspond à  $(\text{ZnCl}_2, \text{AzH}^3)^2, \text{HO}$ . On obtient ce même corps à l'état anhydre en maintenant le composé  $\text{ZnCl}_2, 2\text{AzH}^3, \text{HO}$  à  $140^\circ$ , jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'eau ni d'ammoniaque, ou en chauffant du chlorure de zinc dans un courant de gaz ammoniac. (M. PERSOZ.)

Lorsqu'on chauffe le composé précédent, anhydre ou hydraté, jusqu'à le faire entrer en fusion, on obtient un corps d'un jaune de succin, d'apparence gommeuse, qui peut être distillé sans altération; sa composition correspond à la formule  $(\text{ZnCl}_2)^2, \text{AzH}^3$ . (M. KANE.)

Les trois composés précédents, traités par l'acide chlorhydrique, forment avec cet acide les combinaisons suivantes :



Le premier de ces chlorures doubles cristallise en aiguilles dentelées, le troisième en paillettes nacréées ou en belles aiguilles.

(M. P. P. DEHÉRAIN.)

Le chlorure de zinc se combine, à équivalents égaux, avec le chlorure de potassium et, comme nous venons de le voir, avec le chlorhydrate d'ammoniaque. Ce dernier composé peut être employé avec avantage en dissolution concentrée pour décaper les métaux, et notamment les ustensiles de cuivre et de fer qu'on veut recouvrir d'une couche de plomb pour l'usage des laboratoires. (M. GOLFIER-BESSEYRE.)

On obtient ces combinaisons en mêlant ensemble les sels dissous, concentrant les liqueurs et les laissant refroidir. Pendant le refroidissement, les sels doubles cristallisent, bien qu'ils soient déliquescents.

Ils contiennent chacun 1 équivalent d'eau (M. SCHINDLER), et forment des prismes à six pans.

En acidulant une solution de chlorure de zinc avec de l'acide chlorhydrique et en y faisant arriver un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, on obtient un composé blanc, formé de chlorure et de sulfure de zinc. (M. REINSCH.)

#### BROMURE DE ZINC. ZnBr.

Le bromure de zinc a une saveur astringente et sucrée. Quoique déliquescent, il peut cristalliser si la dissolution est concentrée. Il fond au rouge en produisant un liquide incolore qu'une chaleur plus considérable volatilise sous forme de fumées blanches. Si l'on empêche l'accès de l'air, ces vapeurs se condensent en aiguilles. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

On prépare le bromure de zinc en faisant arriver des vapeurs de brome sur du zinc chauffé au rouge.

Le bromure de zinc forme avec l'ammoniaque une combinaison  $ZnBr, AzH^3, HO$ , qu'on obtient en cristaux octaédriques, incolores, en dissolvant le bromure de zinc dans de l'ammoniaque chaude et laissant refroidir la solution. Ce sel fond quand on le chauffe, et de l'ammoniaque se dégage.

#### IODURE DE ZINC. ZnI.

L'iodure de zinc prend naissance quand on fait digérer du zinc en excès avec de l'iode et de l'eau. La dissolution est incolore et donne, par l'évaporation, des cristaux dont la forme appartient au système régulier; elle est, d'ordinaire, une combinaison de l'octaèdre et du cube. L'iodure anhydre se sublime en aiguilles cristallines brillantes. Chauffé en vases ouverts, ce sel anhydre donne de l'iode et de l'oxyde de zinc. En faisant digérer avec de l'iode une dissolution concentrée de ce sel, il se forme du *biiodure de zinc* dont la dissolution est d'un brun foncé.

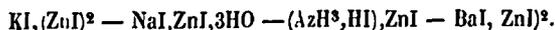
En précipitant complètement l'iodure de zinc par la potasse caustique, il se forme un oxyiodure de zinc  $ZnI, (ZnO)^3, 2HO$ , légèrement soluble dans l'eau bouillante. (M. MILLON.)

On connaît deux combinaisons de l'iodure de zinc avec l'ammo-

niaque. La première  $ZnI, 3AzH^3$ , se produit lorsque cet iodure anhydre est saturé de gaz ammoniac. Elle forme une poudre blanche. On obtient la seconde  $ZnI, AzH^3$ , lorsqu'on abandonne une solution d'iodure de zinc dans l'ammoniaque caustique à l'évaporation spontanée; il se dépose des prismes incolores, brillants et anhydres.

Ces deux composés traités par l'eau laissent de l'oxyde de zinc exempt d'iode.

L'iodure de zinc, en se combinant avec d'autres iodures, forme des sels doubles qu'on prépare en mêlant ensemble les deux sels en dissolution et évaporant la liqueur : il se dépose ordinairement des cristaux réguliers. Les iodures doubles, dans la composition desquels entrent les radicaux des oxydes alcalins ou des terres alcalines, sont très-déliquescents à l'air. Les cristaux de ces différents sels ont pour formules :



Les autres iodures doubles n'ont pas été analysés. (BERZELIUS.)

L'iodure de zinc forme, avec l'azotate de potasse, un composé cristallisé en rhombèdres incolores, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, qu'on obtient en versant de l'iodure de potassium dans une dissolution d'azotate de zinc; il se dépose un précipité cristallin, jaunâtre, qu'on redissout dans un excès d'iodure de potassium; la liqueur est soumise ensuite à l'évaporation. (M. ANTHON.)

#### FLUORURE DE ZINC. $ZnFl$ .

Le fluorure de zinc est très-peu soluble dans l'eau, et plus soluble dans l'acide fluorhydrique. En évaporant la dissolution, il se dépose en petits cristaux blancs transparents.

On connaît une combinaison de ce corps avec le fluorure de potassium; elle cristallise en petits cristaux grenus, incolores, d'une composition représentée par  $KFl, ZnFl$ .

Le fluorure de zinc forme avec le fluorure d'aluminium un sel double  $Al^2Fl^3, ZnFl$ , qu'on prépare en mêlant les dissolutions des deux sels simples et en abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée. Il cristallise en longues aiguilles incolores, solubles dans l'eau. Quand on dissout du zinc dans l'acide hydrofluoborique, tant qu'il y a dégagement d'hydrogène, on obtient, après l'évaporation, une masse saline déliquescente qui n'est autre qu'un fluorure double de bore et de zinc  $ZnFl, BoFl^3$ .

On prépare encore un fluorure double de zinc et de silicium  $(ZnFl)^3, (SiFl^3)^2$ , très-soluble et cristallisé, après une forte concentration, en prismes à six pans, ou quelquefois en prismes à trois pans, incolores et renfermant 21 équivalents d'eau de cristallisation. (BERZELIUS.)

#### CYANURE DE ZINC. $ZnCy$ .

Ce corps est blanc, insoluble dans l'eau, et laisse, quand on le calcine,

un résidu noir de carbure de zinc. On l'obtient facilement en précipitant l'acétate de zinc par une dissolution d'acide cyanhydrique, ou le sulfate de zinc par le cyanhydrate d'ammoniaque.

Le cyanure de zinc forme, avec la plupart des cyanures alcalins et des cyanures terreux, des combinaisons solubles et cristallisables.

Ainsi, en dissolvant du cyanure de zinc dans de l'ammoniaque caustique et en abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée, on obtient un cyanure double de zinc et d'ammonium, cristallisé en prismes rhomboïdaux, qui s'effleurissent au contact de l'air.

(MM. BERTHEMOT ET CORRIOL.)

M. L. Gmelin a découvert un sel double de zinc et de potassium  $(\text{KCy})^2, \text{ZnCy}$ , cristallisé en octaèdres réguliers, volumineux, incolores et presque transparents, qui ne contiennent point d'eau combinée. On les obtient en dissolvant le cyanure de zinc dans le cyanure de potassium. Quand on les chauffe, ils décrépitent.

Le cyanure double de zinc et de sodium  $\text{NaCy}, \text{ZnCy}$ , se forme dans les mêmes circonstances que le précédent. Il se présente en lamelles brillantes, renfermant 5 équivalents d'eau qui s'en vont à  $200^\circ$ . Ce sel est très-soluble dans l'eau.

D'après M. Rammelsberg, on obtient un cyanure double de zinc et de baryum,  $\text{BaCy}, (\text{ZnCy})^2$ , sous forme de poudre blanche, très-peu soluble dans l'eau, lorsqu'on mêle une solution aqueuse de cyanure double de zinc et de potassium avec une solution d'acétate de baryte.

Dans cette réaction, il se développe de l'acide cyanhydrique dans la liqueur, et le précipité qui se forme serait une combinaison de la baryte avec le cyanure de zinc.

(M. SAMSÉLIUS.)

Le cyanure de zinc s'unit aussi au cyanure de fer pour former un précipité blanc, lorsqu'on mêle un sel de zinc avec du cyanure de fer hydraté. Il a pour formule  $(\text{ZnCy})^2, \text{FeCy}$ .

D'après M. Bunsen, ce dernier corps se combinerait à l'ammoniaque et donnerait ainsi un sel blanc, cristallin, supportant l'ébullition sans se décomposer. On l'obtiendrait en ajoutant une solution de cyanure double de fer et de potassium à du sulfate de zinc dissous dans de l'ammoniaque caustique; sa formule serait :  $2[(\text{ZnCy})^2, \text{FeCy}], 3\text{AzH}^3$ .

M. Mosander a encore préparé une combinaison des trois fluorures de fer, de zinc et de potassium en précipitant une solution d'un sel de zinc par le cyanure de fer et de potassium. On obtient ainsi un dépôt gélatineux, insoluble dans l'eau, dont il renferme 12 équivalents. Il aurait pour composition :  $[(\text{KCy})^2, \text{FeCy}], [(\text{ZnCy})^2, \text{FeCy}]^2, 12\text{HO}$ .

Le cyanoferride de potassium produit, dans la dissolution d'un sel de zinc, un précipité brun-jaunâtre de cyanoferride de zinc  $(\text{ZnCy})^3, \text{Fe}^2\text{Cy}^3$ . Ce composé se dissout facilement dans l'ammoniaque et dans les liqueurs ammoniacales.

(MM. GMELIN ET WITTSTEIN.)

On obtient un nitroprussianure de zinc sous forme d'un précipité rouge en mêlant les dissolutions d'un sel de zinc et d'un nitroprus-

sianure. Il est peu soluble dans l'eau froide et plus soluble dans l'eau chaude.

(M. PLAYFAIR.)

SULFOCYANURE DE ZINC.  $ZnCyS^2$ .

Le sulfocyanure de zinc est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il peut être obtenu en saturant le carbonate de zinc par l'acide sulfocyanhydrique, et en évaporant la dissolution. Ce sel, dissous dans l'ammoniaque, donne, quand on évapore la liqueur, des prismes rhomboédriques de sulfocyanure de zinc ammoniacal  $ZnCyS^2, AzH^3$ . Ce nouveau produit est décomposé par l'eau.

(M. MEITZENDORFF.)

SULFURE DE ZINC.  $ZnS$ .

Zn.....	406,50	67,02
S.....	200,00	32,98
	606,50	100,00

La combinaison directe du soufre et du zinc n'a lieu qu'à une température si élevée, que le soufre distille sans avoir agi sur le zinc. Cependant, il a été démontré que les deux corps peuvent se combiner directement, mais avec un dégagement de chaleur tellement fort, que la masse fait explosion.

Le sulfure de zinc hydraté qu'on obtient en versant un sulfure soluble dans un sel de zinc, ou en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'acétate de zinc, est une poudre blanche, légère, insoluble dans l'eau; il est attaqué à chaud par l'acide chlorhydrique concentré.

A l'état anhydre il peut être préparé par un grand nombre de procédés; mais on l'obtient, en général, en distillant à plusieurs reprises un mélange de fleur de soufre et d'oxyde de zinc.

On produit du sulfure de zinc cristallisé identique à la blende en décomposant au rouge le chlorure de zinc en vapeur par l'acide sulfhydrique.

(M. DUROCHER.)

On peut aussi préparer le sulfure de zinc en décomposant, à la température de  $175^{\circ}$ , le chlorure de zinc par un sulfure alcalin.

(M. DE SÉNARMONT.)

Le zinc détone quelquefois quand on le chauffe avec certains sulfures, tels que le cinabre et le persulfure de potassium.

Avec le cinabre, le mercure se réduit et distille. A une température moins forte, la majeure partie du cinabre se sublime sans avoir subi d'altération.

Le sulfate de zinc chauffé avec du charbon est réduit à l'état de sulfure.

Le sulfure de zinc anhydre préparé par les méthodes précédentes est une poudre jaune beaucoup plus difficile à fondre que le zinc; il se dissout avec lenteur dans l'acide chlorhydrique concentré, en dégagant de l'acide sulfhydrique.

Le sulfure de zinc se combine avec les sulfures alcalins. On peut produire un sulfure double de zinc et de sodium, en fondant le sulfure de zinc avec le carbonate de soude. (M. BERTHIER.)

ÉTAT NATUREL. — Le sulfure de zinc natif est connu sous le nom de *blende*. Il se rencontre en général dans les roches de transition ou dans les terrains primitifs stratiformes. Ses formes dérivent du système cubique et donnent par le clivage des tétraèdres, des octaèdres et des dodécaèdres.

Souvent la blende est amorphe, d'une structure lamellaire ou fibreuse. Sa couleur varie du jaune au brun et au noir. Elle n'est que difficilement attaquée par les acides azotique et chlorhydrique.

On rencontre rarement le sulfure de zinc à l'état de pureté; il contient en général des sulfures de fer, de cadmium, de plomb, de cuivre, d'arsenic, de l'alumine, de la silice, de la magnésie et du fluorure de calcium.

Le sulfure de zinc grillé au rouge sombre se transforme en sous-sulfate en dégageant de l'acide sulfureux; mais à une température plus élevée, ce dernier sel se décompose et laisse pour résidu de l'oxyde de zinc. Le grillage complet de la blende est assez difficile.

On retire tout le zinc contenu dans la blende, en distillant ce sulfure avec 1 partie de charbon et 5 parties et un tiers de carbonate de chaux.

(BERZELIUS.)

#### OXYSULFURES DE ZINC.

On rencontre dans la nature un oxysulfure de zinc cristallisé qui a pour formule :  $ZnO,4ZnS$ . Ce corps a été trouvé aussi dans des produits métallurgiques. (M. KARSTEN, M. RÄMMELSBURG.)

L'oxysulfure de zinc est cristallisé en prismes réguliers à six pans, de couleur jaune, et d'une densité égale à 3,9.

On obtient un autre oxysulfure ( $ZnO,ZnS$ ), en faisant passer un courant d'hydrogène sec sur du sulfate de zinc chauffé au rouge.

#### SÉLÉNIURE DE ZINC.

Il est aussi difficile de combiner directement le zinc avec le sélénium qu'avec le soufre. Si l'on chauffe un mélange de ces deux corps dans des appareils distillatoires, le sélénium s'étend sur la surface du zinc; mais en prolongeant l'action de la chaleur, le sélénium distille, et laisse le zinc recouvert d'une couche jaune citrine de sélénure de zinc.

Lorsqu'on fait passer des vapeurs de sélénium sur du zinc chauffé au rouge, la combinaison s'opère avec explosion, et la paroi interne du vase se couvre d'une poudre jaune.

En traitant à froid du sélénure de zinc pulvérulent par de l'acide nitrique étendu, le zinc se dissout, et le sélénium reste sous forme d'une poudre rouge, qui se dissout également quand on chauffe la liqueur.

(BERZELIUS.)

Le zinc et le *tellure* se combinent avec un vif dégagement de chaleur; la combinaison est grise, douée de l'éclat métallique, poreuse, d'une cassure cristalline, difficile à fondre et insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

#### PHOSPHURE DE ZINC.

Le phosphure de zinc ressemble au plomb pour la couleur et l'éclat; il est un peu ductile, et répand l'odeur du phosphore quand on le lime. Un mélange de 6 parties d'oxyde de zinc, 6 d'acide phosphorique et 1 de charbon en poudre, exposé dans une cornue à une violente chaleur, produit une masse sublimée, d'un blanc argentin et dont la cassure vitreuse est douée de l'éclat métallique. Comme on obtient aussi ce sublimé en distillant, dans une cornue de verre lutée, un mélange de deux parties de zinc et d'une partie de phosphore, il est vraisemblable que c'est du phosphure de zinc parfaitement saturé de phosphore. Par ce dernier procédé, il se forme en même temps un corps rouge, dont la nature n'a point été examinée.

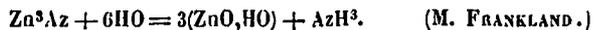
Le phosphure de zinc peut être obtenu sous forme d'une poudre noire, insoluble dans l'acide chlorhydrique, en chauffant du chlorure de zinc dans un courant de gaz hydrogène phosphoré. La décomposition ne se fait que lentement, et avec formation de gaz acide chlorhydrique.

(M. H. ROSE.)

Les mêmes causes qui s'opposent à la combinaison du zinc avec le soufre, rendent difficile l'union du zinc et de l'*arsenic*. Ce composé est gris et cassant.

#### AZOTURE DE ZINC. $Zn^3Az$ .

On prépare l'azoture de zinc sous la forme d'une poudre grise, en chauffant au rouge l'amidure de zinc  $ZnH^2Az$ . L'eau décompose cette combinaison, en produisant de l'ammoniaque et de l'oxyde de zinc hydraté :



#### CARBURE DE ZINC.

On ignore jusqu'à quel degré le zinc s'unit au carbone; mais le métal du commerce en contient presque toujours.

Quand on chauffe le cyanure de zinc dans des vases distillatoires, on obtient un carbure plus chargé de carbone. Il forme une poudre noire, qui prend feu quand on la projette sur des charbons incandescents, brûle avec flamme et laisse de l'oxyde de zinc. (BERZELIUS.)

#### BOROAZOTURE DE ZINC.

Ce composé prend naissance lorsqu'on expose pendant longtemps à la

chaleur blanche 1 partie d'acide borique anhydre mêlé avec 2 1/2 parties de cyanure de zinc dans un creuset tapissé à l'intérieur de poudre de charbon ; la masse est ensuite traitée par l'acide nitrique, lavée et desséchée. Le résidu est un corps blanc, pulvérulent, qui résiste avec une force remarquable à l'action des réactifs. Il est insoluble dans l'eau régale et dans les dissolutions d'alcalis caustiques concentrées ; il peut être calciné au rouge sans éprouver d'altération, dans l'hydrogène, dans le chlore, dans les vapeurs de chlorure de mercure et de potassium. Il ne fond pas au chalumeau, mais il en colore la flamme en vert. Chauffé au bord de la flamme d'une lampe à alcool, il présente une lueur phosphorescente bleue ; projeté sur du chlorate de potasse fondu, il brûle avec un faible éclat bleu. Lorsqu'on le chauffe avec le chlorure de plomb ou avec le chlorure d'argent, il se décompose et donne naissance à du chlorure de zinc et aux boronitrides de ces métaux. Fondu avec l'hydrate de potasse, le boronitride de zinc se décompose lentement et avec dégagement d'ammoniaque.

ALLIAGES DU ZINC.

Le zinc s'unit aisément par la fusion au potassium et au sodium ; la combinaison ressemble, quant à l'aspect et aux propriétés chimiques, aux alliages que ces métaux forment avec l'antimoine et le bismuth.

MM. Rieth et Belstein ont obtenu accidentellement un alliage formé de zinc et de sodium, cristallisé en cubes. L'alliage renfermait 96 pour 100 de zinc.

Le zinc fondu dissout une petite quantité de fer, et c'est pour cette raison que le zinc du commerce en contient toujours.

Des traces de fer communiquent au zinc la propriété de se dissoudre beaucoup plus rapidement dans les acides étendus. (M. A. DE LA RIVE.)

D'après M. Runge, le fer exalte la solubilité du zinc à un tel point, que toutes choses égales d'ailleurs, une dissolution de potasse caustique dissoudrait environ 12 fois plus rapidement le zinc qui communique avec du fer, que celui qui est en contact avec du platine.

Dans les vases en fer qu'on emploie dans les fonderies de zinc, pour fondre le métal distillé, et le couler ensuite en planches, il se forme des excroissances mamelonnées, qui sont beaucoup moins fusibles que le zinc et qui contiennent :

Zinc.....	94,76
Fer.....	5,00
Carbone.....	0,24
	<hr/>
	100,00 (M. BERTHIER.)

On a soumis à l'analyse les cristaux aciculaires détachés d'un morceau

de zinc distillé qui avait séjourné dans l'eau, sur du chlorure d'argent que le zinc avait réduit; ces cristaux renfermaient :

Zinc.....	93,193
Fer.....	6,524
Plomb.....	0,283
	<hr/>
	100,000

Ils contenaient pour 1 équivalent de fer, environ 12 équivalents de zinc. (M. ERDMANN.)

Lorsqu'on fait plonger des fils de fer dans un bain de zinc en fusion, il se forme un alliage cristallisé de zinc et de fer avec quelques traces de plomb. Soumis à l'analyse il donne les nombres suivants :

Zinc.....	93,38
Fer.....	6,62
Plomb....	'
	<hr/>
	100,00

ce qui correspondrait à la formule  $\text{FeZn}^2$ .

Cet alliage chauffé au blanc dans un courant d'hydrogène, se dédouble nettement en zinc qui se volatilise, et en un nouvel alliage à composition définie qui reste comme résidu.

Le même alliage introduit dans une cornue de terre et porté au rouge blanc pendant 2 heures 1/2, ne se volatilise qu'en partie : au fond de la cornue, il reste une masse renfermant deux nouveaux composés; un cristallisé qui s'égrène facilement et ressemble à la pyrite de fer pulvérisée; l'autre fondu, occupant la partie inférieure de la cornue, et d'un blanc bleuâtre.

L'analyse de ces deux alliages a fourni :

*Alliage pulvérulent et cristallin.*

Zinc.....	91,29
Fer.....	8,71
	<hr/>
	100,00

*Alliage fondu.*

Zinc.....	87,6
Fer..	12,4
	<hr/>
	100,0

ces deux corps seraient donc représentés par les formules  $\text{FeZn}^9$  et  $\text{FeZn}^6$ . (FREMY.)

AZOTATE DE ZINC.  $\text{ZnO}, \text{AzO}^3, 6\text{HO}$ .

Le zinc est facilement attaqué par l'acide azotique, et produit une dissolution incolore d'azotate de zinc qui, par l'évaporation, laisse déposer des prismes quadrilatères aplatis, terminés par des pyramides. Ces cris-

taux sont déliquescents, solubles dans l'alcool, perdent 3 équivalents d'eau lorsqu'on les expose à une légère chaleur, et se décomposent bien avant le rouge sombre, en laissant d'abord un résidu de sous-azotate de zinc, et en dernier lieu de l'oxyde pur.

Le sous-azotate ainsi formé, traité par l'eau, donne une poudre blanche, dont on ne connaît pas encore la composition. Mise à digérer avec une solution du sel neutre, cette poudre se gonfle, acquiert la blancheur de la neige, et se transforme en un sel  $(ZnO)^4, AzO^5, 2HO$ . Si la fusion de l'azotate neutre a été assez prolongée pour que le résidu soit jaune, il contient 8 équivalents d'oxyde de zinc, 1 d'acide azotique et 2 équivalents d'eau. (M. SCHINDLER.)

L'azotate de zinc est sans usages. On l'obtient facilement exempt de fer, en traitant le zinc du commerce par de l'acide azotique étendu et en quantité insuffisante pour attaquer tout le métal.

#### PERCHLORATE DE ZINC. $ZnO, ClO^7$ .

On prépare très-facilement le perchlorate de zinc en décomposant le sel de potasse par le fluorure double de zinc et de silicium. C'est un sel déliquescent, qui cristallise par l'évaporation à chaud.

#### CHLORATE DE ZINC. $ZnO, ClO^5$ .

Le chlorate de zinc se dissout aisément dans l'eau, et cristallise, après l'évaporation jusqu'à consistance sirupeuse, en octaèdres aplatis, contenant 6 équivalents d'eau. Il attire l'humidité de l'air, et décrépité sur des charbons ardents.

Ce sel est soluble dans l'alcool. Lorsqu'on dissout du zinc dans l'acide chlorique, il se dégage de l'hydrogène, et il se forme dans la liqueur un peu de chlorure de zinc, surtout si le mélange s'échauffe.

La meilleure manière de préparer le chlorate de zinc est de dissoudre le carbonate dans l'acide chlorique; car le chlorate qu'on obtient en faisant passer du chlore à travers un mélange d'oxyde de zinc hydraté et d'eau, ne peut être séparé du chlorure de zinc formé pendant la réaction.

Lorsqu'on dissout le carbonate ou l'hydrate d'oxyde de zinc dans l'acide hypochloreux, on obtient une solution d'*hypochlorite de zinc*  $ZnO, ClO$ ; elle possède une action blanchissante, et ne supporte pas l'évaporation sans se décomposer.

#### BROMATE DE ZINC. $ZnO, BrO^5, 6HO$ .

La préparation du bromate de zinc est analogue à celle de l'hypochlorite. Il cristallise en octaèdres qui s'effleurissent dans le dessiccateur. A  $200^\circ$ , il perd son eau de cristallisation et commence à se décomposer.

Le bromate neutre de zinc absorbe un équivalent d'ammoniaque quand

on le dissout dans cet alcali. En évaporant la liqueur sur de la potasse hydratée, le sel cristallise en petits prismes, renfermant 3 équivalents d'eau, et dont la formule est par conséquent :  $(\text{ZnO}, \text{BrO}^5), \text{AzH}^3, 3\text{HO}$ .

Ce sel est déliquescent ; il se réduit à l'air en un liquide jaune, ayant une odeur de brome. L'eau et l'alcool le décomposent en laissant de l'oxyde de zinc pour résidu. Lorsqu'on l'expose longtemps à l'air, l'ammoniaque s'en dégage, et il reste dans la liqueur qu'il a formée, un mélange de bromure et de bromate de zinc.

IODATE DE ZINC.  $\text{ZnO}, \text{IO}^5, 2\text{HO}$ .

D'après M. Rammelsberg, le meilleur moyen de se procurer l'iodate de zinc, consiste à mêler ensemble des équivalents égaux de sulfate de zinc et d'iodate de soude en dissolution, et à évaporer la liqueur à siccité ; lorsqu'on traite ensuite le résidu par l'eau froide, on obtient le sel non dissous. Il exige, pour se dissoudre, 114 parties d'eau à la température ordinaire, et 76 parties seulement quand elle est bouillante. Sur le charbon il fond et détone facilement.

Comme le bromate de zinc, et dans les mêmes circonstances, l'iodate se combine avec l'ammoniaque pour former un sel cristallisé en prismes rhomboïdaux  $3(\text{ZnO}, \text{IO}^5), 4\text{AzH}^3$ . Ce corps est anhydre, et se décompose en présence de l'eau en laissant de l'oxyde de zinc. L'alcool le précipite de sa dissolution ammoniacale sous la forme d'une poudre blanche cristalline.

SULFATE NEUTRE DE ZINC.  $\text{ZnO}, \text{SO}^3, 7\text{HO}$ .

$\text{SO}^3$ .....	500,00	.....	27,87
$\text{ZnO}$ .....	506,50	.....	28,23
$7\text{HO}$ .....	787,50	.....	43,90
	<u>1794,00</u>		<u>100,00</u>

Le sulfate de zinc est incolore ; lorsqu'il cristallise à la température ordinaire, il contient 43,9

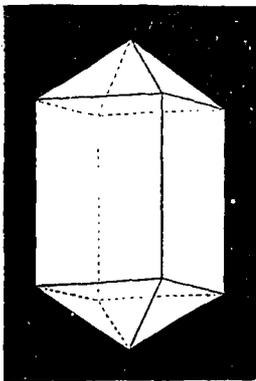


Fig. 22.

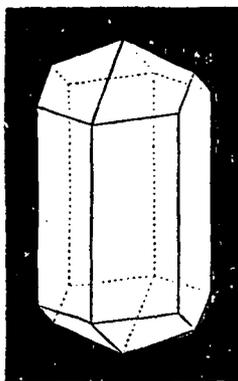


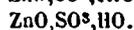
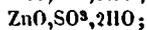
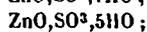
Fig. 23.

pour 100 d'eau ou 7 équivalents. Les cristaux affectent la forme prismatique et sont semblables aux cristaux de sulfate de magnésie (fig. 22 et 23). Lorsqu'on fait bouillir ce sel pendant quelque temps avec de l'alcool à 36°, il se déshydrate en partie et donne naissance à un sulfate qui renferme 5 équivalents d'eau. Le sel qui se

précipite entre 45 et 55° contient aussi 5 équivalents d'eau.

(M. I. PIERRE.)

Si l'on traite par l'alcool anhydre l'un de ces deux sulfates, ou si l'on verse de l'acide sulfurique monohydraté dans leur dissolution concentrée, on obtient un quatrième hydrate qui a pour formule :  $ZnO,SO^3,2HO$  ; à  $100^\circ$ , les divers degrés d'hydratation du sulfate de zinc sont ramenés à l'état de  $ZnO,SO^3,HO$ , et le sel se fond à cette température dans son eau de cristallisation. Le sulfate de zinc forme donc les hydrates suivants :



Le sulfate le mieux connu a pour formule :  $ZnO,SO^3,7HO$ . Il est soluble dans deux fois et demie son poids d'eau à la température ordinaire, et dans son propre poids d'eau à  $100^\circ$  ; il est insoluble dans l'alcool d'une densité inférieure à 0,88, mais 1 000 parties d'alcool de 0,905 de densité en dissolvent 2 parties. Exposé à l'action de la chaleur, il commence par se déshydrater, puis il perd de l'oxygène et de l'acide sulfureux, et se change en un sulfate basique qu'une température rouge décompose complètement en acide sulfureux, en oxygène et en oxyde de zinc. Calciné avec du charbon dans une cornue de grès, le sulfate de zinc laisse distiller du zinc métallique.

Le sulfate de zinc peut se combiner avec l'ammoniaque ; 2 équivalents de sulfate de zinc anhydre condensent 5 équivalents de gaz ammoniac (M. H. ROSE). Par la voie humide, le sulfate de zinc s'unit également à l'ammoniaque et forme différents sels ammoniés.

Un courant de gaz ammoniac que l'on fait arriver dans une solution chaude concentrée de sel neutre, jusqu'à ce que le précipité d'abord produit se redissolve, précipite, par le refroidissement de la liqueur, des grains à demi cristallins, qui ressemblent à de l'amidon et qui continuent à se séparer lbrsqu'on évapore le liquide.

Ces cristaux ont une composition représentée par :  $(ZnO,SO^3),2AzH^3,4HO$ . Ils se dissolvent sans résidu dans une petite quantité d'eau. Ils éprouvent à l'air une sorte d'efflorescence et deviennent blancs, sans changer de forme. En même temps ils perdent la moitié de leur eau, mais pas d'ammoniaque, et forment le sel  $(ZnO,SO^3),2AzH^3,2HO$ . A une température intermédiaire, entre  $30^\circ$  et  $40^\circ$ , ils tombent en poudre et perdent encore un équivalent d'eau. Les cristaux chauffés doucement jusqu'à ce qu'ils commencent à fondre et maintenus ensuite au point de fusion jusqu'à ce qu'ils ne perdent plus d'ammoniaque, donnent une masse fondue qui, par le refroidissement, prend un aspect transparent, gommeux, et dont la formule est :  $(ZnO,SO^3),AzH^3,HO$ .

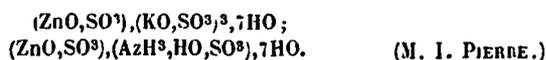
Le sel cristallisé effleuri à une douce chaleur, chauffé plus fortement, perd 1 équivalent d'ammoniaque et 1 équivalent d'eau en laissant pour résidu une combinaison anhydre pulvérulente :  $(ZnO,SO^3),AzH^3$ .

(M. KANE.)

Une chaleur modérée chasse entièrement l'ammoniaque de ces sels et laisse comme résidu le sulfate de zinc non altéré.

Le sulfate de zinc produit des sels doubles avec plusieurs autres sulfates, et particulièrement avec les sulfates de potasse, d'ammoniaque, de magnésie et de fer. Ces sels doubles cristallisent en général avec la plus grande régularité.

Les sulfates alcalins, en se combinant avec le sulfate de zinc, forment des sels qui contiennent le même nombre d'équivalents d'eau que le sulfate de zinc cristallisé à 15°. Ces composés ont pour formule :



Il existe un sulfate double de zinc et de magnésie qui contient 14 équivalents d'eau; on peut le considérer comme résultant de l'union directe des deux sulfates hydratés :  $\text{ZnO}, \text{SO}^3, 7\text{HO}$  et  $\text{MgO}, \text{SO}^3, 7\text{HO}$ .

Lorsque ce sel cristallise au-dessus de 35°, il ne contient plus que 10 équivalents d'eau, et correspond à une combinaison de deux sulfates à 5 équivalents d'eau.

**PRÉPARATION.** — Le sulfate de zinc du commerce provient du grillage de la blende : il contient ordinairement du sulfate de magnésie et des traces de sulfates de fer et de cuivre. On le fait fondre dans son eau de cristallisation, et on le coule en masses, qui sont tantôt cristallines, tantôt amorphes et compactes. Il est désigné quelquefois sous le nom de *vitriol blanc*.

Le sulfate de zinc se rencontre souvent dans l'eau de certaines mines, par exemple à Fahlun, où il est mêlé avec les sulfates de magnésie, de cuivre et de fer. A Gosslav, il est préparé en grand par le grillage des minerais d'argent zincifères, en lessivant la masse encore chaude.

Pour obtenir le sulfate de zinc pur, on dissout le zinc du commerce dans l'acide sulfurique faible, et l'on fait passer un excès de chlore dans la liqueur pour suroxyder le fer. On fait légèrement chauffer la dissolution avec du carbonate de zinc, qui précipite le sesquioxyde de fer; il ne reste plus qu'à filtrer la liqueur et à l'évaporer, pour obtenir des cristaux de sulfate de zinc pur.

**USAGES.** — On emploie le sulfate de zinc dans quelques opérations de teinture; on s'en sert aussi en médecine pour le traitement des maladies des yeux.

Le sulfate de zinc neutre est employé à Paris depuis plusieurs années pour la désinfection des fosses d'aisances. Les eaux vannes sont conduites par les égouts de la Seine.

M. de Douhet a trouvé une application avantageuse du sulfate de zinc provenant des résidus du travail des piles électriques. Il précipite sa dissolution par le sulfure de baryum, ce qui donne du sulfure de zinc et

du sulfate de baryte, insolubles et blancs l'un et l'autre, et il utilise ce mélange comme couleur pour la peinture à l'huile, sous le nom de *blanc métallique*.

## SULFATES DE ZINC BASIQUES.

Il existe plusieurs sulfates de zinc basiques, dans lesquels 1 équivalent d'acide sulfurique est combiné avec 2, 3, 4, 6 et 7 équivalents d'oxyde de zinc.

Ces sels basiques, soumis à l'action d'une chaleur modérée, perdent leur eau de combinaison ; le résidu, repris par l'eau donne une dissolution de sulfate neutre de zinc et un résidu d'oxyde.

En faisant digérer une solution concentrée de sulfate neutre avec de l'oxyde de zinc hydraté, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien, il se forme un premier sel basique  $(ZnO)^2,SO^3$ , incristallisable et qui n'a pas été examiné à l'état solide. (M. SCHINDLER.)

Le sel tribasique  $(ZnO)^3,SO^3$ , prend naissance quand on mêle une solution de sulfate de zinc avec de la potasse caustique, de manière à précipiter un peu moins des  $\frac{2}{3}$  de l'oxyde de zinc dissous, et à n'y ajouter que la potasse suffisante pour former un sel double avec l'oxyde non précipité. Le dépôt obtenu est alors une poudre blanche, volumineuse, qui, après dessiccation, ressemble à l'amidon.

Lorsqu'on précipite ce sulfate tribasique par la potasse, ou quand on mêle le sel bibasique avec une quantité de cet alcali telle que le zinc soit complètement séparé, il se forme un nouveau sel basique  $(ZnO)^4,SO^3$ . Ce précipité ressemble au précédent.

Dissous dans une solution étendue de sulfate neutre, et porté à l'ébullition, il renferme, à cette température, le sel bibasique ; mais la liqueur filtrée à chaud, dépose, par le refroidissement, le sel à 4 équivalents de base. Ce dernier composé est doux au toucher comme le talc ; il contient 2 équivalents d'eau. On l'obtient encore en faisant digérer la solution du sel neutre avec du zinc métallique. Si l'on fait évaporer la solution du sel à 2 équivalents de base dans le dessiccateur, le même sel quadribasique cristallise encore en aiguilles renfermant, cette fois, 10 équivalents d'eau.

Une dissolution du sulfate neutre que l'on fait bouillir dans de l'ammoniaque caustique étendue, jusqu'à disparition complète de toute odeur ammoniacale, fournit une poudre blanche insoluble dans l'eau, ayant pour formule :  $(ZnO)^4,SO^3, 2AzH^3, 4HO$ . (M. SCHINDLER.)

M. Kane en traitant le composé  $(ZnO,SO^3),AzH^3$  par l'eau, a obtenu un nouveau sulfate  $(ZnO)^6,SO^3,10HO$ .

Lorsqu'on verse goutte à goutte la solution du sel bibasique dans l'eau distillée, en agitant la liqueur, il se précipite une poudre blanche volumineuse, qui aurait pour composition, d'après M. Schindler,  $(ZnO)^8,SO^3,2HO$ .

HYPOSULFATE DE ZINC.  $\text{ZnO}, \text{S}^2\text{O}^5, 6\text{HO}$ .

L'hyposulfate de zinc est tellement soluble dans l'eau, qu'il est difficile de l'obtenir cristallisé. On le prépare, en décomposant l'hyposulfate de baryte par le sulfate de zinc. Il se transforme en sulfate quand on fait bouillir sa dissolution. (M. HEEREN.)

Ce sel dissous à chaud dans l'ammoniaque caustique, se combine avec 2 équivalents de cette base. En laissant refroidir la liqueur, le nouveau composé se dépose sous forme de petits prismes, que l'eau décompose en laissant de l'oxyde de zinc pour résidu insoluble. (M. RAMMELSBURG.)

## SULFITE DE ZINC.

L'acide sulfureux dissous dans l'eau attaque rapidement le zinc sans dégager de gaz, et donne naissance à un mélange de sulfite et d'hyposulfite.

On croyait, avant les recherches de MM. Fordos et Gélis, que dans cette réaction une partie de l'acide sulfureux était décomposée, et cédait son oxygène au métal; mais ces chimistes ont démontré que l'acide sulfureux agit sur le zinc, en présence de l'eau, comme les autres acides: l'eau est décomposée, son oxygène se porte sur le métal pour former de l'oxyde de zinc qui s'unit à l'acide sulfureux; l'hydrogène à l'état naissant réduit l'acide sulfureux en produisant de l'acide sulfhydrique qui, en présence d'un excès d'acide sulfureux, ne peut former de sulfure de zinc, mais qui, en réagissant sur le sulfite, donne naissance à de l'hyposulfite de zinc.

Pour prouver l'exactitude de cette explication, MM. Fordos et Gélis ont démontré d'abord que l'hydrogène à l'état naissant transforme facilement l'acide sulfureux en acide sulfhydrique, et que dans la réaction de l'acide sulfureux sur le zinc, lorsque les liqueurs cessent d'être acides, il se forme toujours du sulfure de zinc.

Le sulfite de zinc est peu soluble dans l'eau, il cristallise facilement. Sa formule est :  $\text{ZnO}, \text{SO}^2, 2\text{HO}$ .

Il se dissout facilement dans un excès d'acide sulfureux, et se dépose de nouveau de cette solution, quand on l'évapore dans une cornue ou dans le vide. Il est précipité par l'alcool en aiguilles déliées, et s'oxyde facilement à l'air en se changeant en sulfate de zinc.

HYPOSULFITE DE ZINC.  $\text{ZnO}, \text{S}^3\text{O}^2$ .

L'hyposulfite de zinc est très-peu stable; sa solution ne peut être évaporée même dans le vide, sans que le sel se décompose en sulfure et en *trithionate de zinc* :  $2(\text{ZnO}, \text{S}^3\text{O}^2) = \text{ZnS} + \text{ZnO}, \text{S}^3\text{O}^5$ ; ce dernier sel n'a pas non plus été obtenu à l'état solide.

On prépare une dissolution d'hyposulfite de zinc, en dissolvant du zinc

dans l'acide sulfureux liquide. La liqueur se colore d'abord en jaune brunâtre ; mais elle devient incolore quand elle est saturée. Elle contient de l'hyposulfite mêlé de sulfite de zinc, qui, par la digestion avec du soufre précipité dans un flacon plein et bouché, se transforme en hyposulfite.

On connaît aussi un hyposulfite de zinc ammoniacal ( $ZnO, S^2O^2$ ),  $AzH^3$ . Ce sel forme des cristaux blancs et déliés, qui prennent naissance quand on traite l'hyposulfite neutre par de l'ammoniaque caustique en excès.

(M. RAMMELSBURG.)

#### SÉLÉNATE DE ZINC. $ZnO, SeO^2$ .

La dissolution de séléniate de zinc donne des cristaux de trois formes différentes, suivant les circonstances dans lesquelles s'opère la cristallisation. Si la température du liquide est supérieure à  $20^\circ$ , le sel cristallise avec 3 équivalents d'eau. Entre  $20$  et  $15^\circ$ , il cristallise en octaèdres à base carrée, contenant 6 équivalents d'eau. Au-dessous de  $15^\circ$ , il affecte la forme prismatique, et contient alors 7 équivalents d'eau.

(M. MITSCHERLICH.)

Le séléniate de zinc ressemble parfaitement au sulfate.

#### SÉLÉNITE DE ZINC. $ZnO, SeO^3$ .

Le sélénite de zinc se présente sous la forme d'une poudre cristalline, blanche, insoluble dans l'eau. Ce sel chauffé abandonne d'abord son eau de cristallisation, et se fond ensuite en un liquide transparent, qui forme, après le refroidissement, une masse blanche à cassure cristalline. La masse fondue et portée au rouge vif se fige : une partie de l'acide se sublime. Dans cet état le sel ne s'altère plus, et consiste en un *sous-sélénite de zinc*.

Le sel neutre, dissous dans un excès d'acide, donne un sel acide, qui se dessèche, après l'évaporation, en une masse gommeuse, fendillée.

Le zinc que l'on dissout dans l'acide sélénieux s'oxyde et précipite du sélénium. La dissolution filtrée, lorsqu'elle ne dissout plus de zinc avec le concours d'une douce chaleur, et abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer de grands cristaux brillants, d'un beau jaune citron, qui ne s'altèrent pas à l'air et se dissolvent facilement dans l'eau.

Leur composition est représentée par  $ZnO, (SeO^3)^4, 3HO$ . (M. WÖHLER.)

Le *tellurite de zinc*,  $ZnO, TeO^3$ , est un précipité blanc, floconneux.

#### PHOSPHATES DE ZINC.

Le phosphate de zinc ( $ZnO$ )<sup>2</sup>,  $PhO^5$ , obtenu en précipitant un sel de zinc par le phosphate neutre de soude, est blanc, léger, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide phosphorique.

Cette dissolution donne par l'évaporation une masse gommeuse qui se

fond au chalumeau en une perle limpide. On prépare le même sel en dissolvant du zinc dans de l'acide phosphorique liquide : le gaz hydrogène qui se dégage dans cette circonstance a une odeur particulière qui annonce la présence du phosphore. En faisant fondre du zinc avec de l'acide phosphorique solide, on obtient un mélange de phosphore et de phosphate de zinc, et le phosphore se volatilise sous forme de bulles de gaz, qui brûlent à la surface de la masse.

Le phosphate de zinc tribasique  $(ZnO)^3, PhO^5$ , est un précipité blanc, gélatineux, qui devient peu à peu grenu.

Ces deux phosphates de zinc se combinent avec l'ammoniaque. On obtient ces composés en précipitant par un phosphate soluble une dissolution de chlorure de zinc ammoniacal contenant un excès d'ammoniaque. (M. BETTE.)

Lorsqu'on verse un phosphate soluble dans un mélange d'un sel de zinc et d'un sel de cobalt, il se forme des phosphates doubles, d'un rose pur ou d'un beau bleu, en petits cristaux brillants, soyeux et doux au toucher. Lesel rose a pour formule :  $(ZnO)^2, CoO, (PhO^5)^2, 6HO$ .

(M. F. DOMONTE.)

#### PHOSPHITE ET HYPOPHOSPHITE DE ZINC.

Le phosphite de zinc  $(ZnO)^2, PhO^3$ , est légèrement soluble dans l'eau, et se précipite en partie, sous forme d'une poudre blanche dont la quantité augmente sous l'action de la chaleur. Il renferme 6 équivalents d'eau.

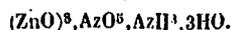
L'hypophosphite  $ZnO, PhO$ , est tellement soluble qu'on a de la peine à le faire cristalliser.

#### ARSÉNIATE DE ZINC. $(ZnO)^3, AsO^5$ .

L'arséniate de zinc se présente sous la forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau, qui se dissout dans l'acide arsénique, et cristallise de cette dissolution à l'état de sel acide. On obtient le même sel en faisant digérer du zinc avec de l'acide arsénique liquide. Dans cette circonstance, il se dégage de l'hydrogène arsénié, et il se précipite une poudre brune d'une autre combinaison d'hydrogène et d'arsenic.

Lorsqu'on fait fondre ensemble du zinc et de l'acide arsénique, le métal s'oxyde à la chaleur rouge, avec une légère détonation, et la plus grande partie de l'acide est réduit.

D'après M. Bette, on obtient une combinaison d'un sous-arséniate de zinc avec l'ammoniaque, en mêlant une solution d'arséniate de soude avec l'ammoniaque caustique, et précipitant la liqueur par le sulfate de zinc. Le précipité blanc floconneux ne tarde pas à prendre un aspect cristallin dans la liqueur, et renferme 3 équivalents d'eau, qui peuvent être éliminés par une douce chaleur, en entraînant une petite quantité d'ammoniaque. Ce composé est représenté par la formule :



CARBONATE NEUTRE DE ZINC.  $C^2O, ZnO$ .

ZnO.....	506,50	64,81
CO <sup>2</sup> .....	275,00	35,19
	781,50	100,00

Ce sel se rencontre dans la nature en petits cristaux et plus souvent sous des formes épigéniques, empruntées à la chaux carbonatée ; on le trouve aussi en stalactites et en masses amorphes.

Il est connu des minéralogistes sous les noms de *smithsonite*, *calamine*, *zinconite*.

Le carbonate de zinc naturel est souvent mélangé au silicate de zinc, aux carbonates de fer, de cuivre et à la galène. Sa composition est représentée par  $ZnO, CO^2$ .

Le carbonate neutre de zinc peut être préparé en décomposant à la température de 150° le chlorure de zinc par le carbonate de chaux ou le bicarbonate de soude. On obtient ainsi une poudre blanche anhydre, composée de cristaux extrêmement petits et facilement décomposable par les acides.

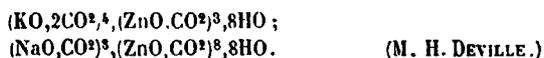
(M. DE SÉNARMONT.)

Quand on fait digérer un carbonate de zinc avec une dissolution de bicarbonate d'ammoniaque, on obtient un carbonate neutre hydraté  $(ZnO, CO^2)^2, HO$  qui est très-dense et n'a plus l'aspect gélatineux du carbonate basique.

(M. DEVILLE.)

Le carbonate de zinc récemment précipité se dissout dans une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque ; la liqueur laisse déposer peu à peu des cristaux incolores formés de 2 équivalents de carbonate neutre de zinc et de 1 équivalent d'ammoniaque :  $(ZnO, CO^2)^2, AzH^3$ . (M. FAYRE.)

Le carbonate de zinc forme avec les carbonates de potasse et de soude les sels doubles cristallisés :



CARBONATES DE ZINC BASIQUES.

Le précipité qui se forme lorsqu'on verse un carbonate alcalin dans une dissolution de zinc a pour formule :  $(ZnO)^3, (CO^2)^2, 3HO$ . (BERZELIUS.)

Ce carbonate basique est insoluble dans l'eau pure, mais il est légèrement soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. Sa composition permet de le considérer comme résultant de l'union de 2 équivalents de carbonate neutre de zinc avec 3 équivalents d'hydrate d'oxyde de zinc :  $(ZnO, CO^2)^2, (ZnO, HO)^3$ .

Du reste, le précipité que l'on obtient en décomposant un sel de zinc par un carbonate soluble n'a pas toujours la même composition : on a analysé un précipité ayant pour formule :  $(ZnO)^3, CO^2, 4HO$  (M. WACKENRODEN); le carbonate de zinc obtenu par précipitation peut ne renfermer que 3 équivalents d'eau :  $(ZnO)^3, CO^2, 3HO$  (M. WITTSTEIN). Il est à présu-

mer que l'oxyde et le carbonate de zinc peuvent se combiner entre eux en plusieurs proportions.

On a préparé un carbonate de zinc cristallisé en dissolvant de l'oxyde de zinc dans la potasse ou la soude, et en abandonnant la dissolution à elle-même au contact de l'air ; elle absorbe ainsi peu à peu de l'acide carbonique. (M. WÖHLER.)

Le carbonate de zinc, soumis à l'action de la chaleur, perd son eau en même temps que son acide carbonique, et laisse un résidu d'oxyde de zinc.

M. Kane a décrit le carbonate double  $(\text{KO}, \text{CO}^2), (\text{ZnO})^3, \text{CO}^2, 2\text{HO}$ , obtenu sous forme d'une poudre blanche, en saturant par l'oxyde de zinc une solution de potasse, et laissant la liqueur absorber l'acide carbonique de l'air.

#### BORATE DE ZINC. $\text{ZnO}, (\text{BoO}^3)^2$ .

Le zinc traité par l'acide borique n'est pas attaqué d'une manière sensible.

Le borate de zinc n'est pas soluble dans l'eau ; il le devient un peu cependant lorsqu'on ajoute un excès d'acide. Au feu, il se fond en un verre de couleur jaune.

#### SILICATE DE ZINC. $2[(\text{ZnO})^2, \text{SiO}^2], 3\text{HO}$ .

Le silicate de zinc se rencontre sous la forme cristalline dans le règne minéral. Il a reçu le nom de *zincglas*, et il acquiert un haut degré de polarité électrique quand on le chauffe. Exposé à l'action de la chaleur, il donne de l'eau, et laisse une masse d'un blanc de lait, qui conserve la forme des cristaux.

#### ALUMINATE DE ZINC. $\text{ZnO}, \text{Al}^2\text{O}^3$ .

Le minéral qui porte le nom de *gahnite* est un aluminate de zinc cristallisé en octaèdres verts très-durs. Cette couleur verte provient de ce qu'une partie de l'oxyde de zinc est remplacée par de l'oxyde de fer.

Ebelmen a préparé un aluminate de zinc de la manière suivante :

On fond dans les mouffles des fours à porcelaine, et pendant dix-huit heures :

Alumine.....	6 gr.
Oxyde de zinc.....	5
Acide borique fondu.....	6

Après refroidissement, la masse se trouve transformée en une agrégation de petits octaèdres réguliers, transparents et incolores, rayant le quartz sans difficulté. L'addition d'une petite portion de bichromate de potasse dans le mélange précédent donne à ces cristaux une magnifique couleur de rubis.

On connaît un *permanganate de zinc*  $ZnO, Mn^{2}O^{7}$ ; c'est un sel déliquescent.

## FERRITE DE ZINC

Le ferrite de zinc forme de petits cristaux noirs très-brillants. On le prépare comme nous le verrons plus loin, pour le chromite de zinc.

Ce sel n'est que faiblement attirable à l'aimant; il raye le feldspath, mais avec difficulté. L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dissout d'une manière complète. (EBELMEN.)

## CHROMATES DE ZINC.

Le chromate neutre de zinc est soluble dans l'eau. On obtient des cristaux jaunes, isomorphes avec ceux du sulfate de zinc à 7 équivalents d'eau et représentés par  $ZnO, CrO^{3}, 7HO$ , en saturant une dissolution d'acide chromique avec du carbonate de zinc et évaporant la liqueur. Les cristaux ainsi préparés perdent complètement leur eau par l'action de la chaleur.

Le chromate de zinc quadribasique est obtenu en faisant bouillir le chromate neutre de zinc avec un excès de carbonate de zinc. La liqueur laisse déposer une poudre jaune cristalline dont la composition est représentée par  $(ZnO)^{4}, CrO^{3}, 5HO$ .

Quand on fait digérer pendant longtemps ce dernier sel avec un excès d'ammoniaque caustique et qu'on ajoute de l'alcool au mélange, de manière à produire un précipité permanent, on obtient de petits cristaux cubiques d'un sel neutre ammonié:  $ZnO, CrO^{3}, 2AzH^{3}, 5HO$ .

Le chromate neutre de zinc se combine avec les chromates de potasse et d'ammoniaque.

Quand on verse du sulfate de zinc dans une dissolution de chromate neutre de potasse, il se forme un précipité floconneux, jaune orangé, qui se transforme peu à peu en une poudre cristalline d'une teinte plus claire. La liqueur reste jaune, même quand on ajoute un grand excès de zinc. Le précipité est un chromate double de zinc et de potasse qui se dissout partiellement dans l'eau froide, et surtout dans l'eau bouillante, en se changeant en un sel basique d'un jaune moins foncé, qui est insoluble dans l'eau. Chauffé au rouge, le chromate double de zinc et de potasse donne du chromate de potasse et une combinaison d'oxyde de chrome et d'oxyde de zinc d'un brun violacé. (M. WÖHLER.)

On prépare le chromate double de zinc et d'ammoniaque en saturant avec l'ammoniaque le chromate neutre de zinc, de manière à redissoudre le précipité qui s'est d'abord formé. En versant de l'alcool dans la liqueur, on obtient des cristaux jaunes, groupés en feuilles de fougère, qui ont pour formule:  $[(AzH^{3}, HO)^{2}, CrO^{3}], (ZnO, CrO^{3})^{2}, 7HO$ . Ces cristaux sont décomposés par l'eau et transformés en un sel basique insoluble.

(M. MALAGUTI.)

## CHROMITE DE ZINC.

Le chromite de zinc a été préparé en plaçant dans un des mouffles d'un four à boutons le mélange suivant :

Oxyde de chrome vert.....	20 grammes.
Oxyde de zinc.....	35 —
Acide borique fondu.....	40 —

Après cinq jours de chauffe, il restait du chromite de zinc qui se présentait sous forme d'octaèdres réguliers très-brillants. Leur couleur est d'un vert noir; leur dureté est suffisante pour qu'ils rayent le quartz.

(EBELMEN.)

FULMINATE DE ZINC.  $(ZnO)_2, Cy^2O^2$ .

Pour préparer le fulminate de zinc, on forme un amalgame de zinc en agitant 1 partie de mercure avec 2 parties de limaille de zinc et 24 parties d'eau; l'amalgame se dépose quand on abandonne le mélange pendant quelque temps à une température de 25 à 30°. La liqueur claire est évaporée dans le vide et laisse déposer le fulminate de zinc sous la forme de paillettes rhomboïdales incolores qu'on ne peut plus redissoudre dans l'eau, même à l'aide de la chaleur.

Le fulminate de zinc détone quand on le chauffe à 175° en produisant une flamme rouge: il détone aussi par le choc, par le frottement ou par le contact de l'acide sulfurique concentré. Il se dissout dans les acides étendus et dans les alcalis; sa dissolution est décomposée par le chlore et laisse déposer un corps jaune, oléagineux, d'une odeur forte, qui n'est pas explosif. Lorsque, au lieu d'évaporer dans le vide la dissolution du fulminate de zinc, on la soumet à l'action d'une chaleur ménagée, on obtient une masse friable, d'un jaune foncé, qui détone par l'action de la chaleur, mais qui ne fait pas explosion au contact de l'acide sulfurique concentré comme le fulminate cristallisé en paillettes. (ED. DAVY.)

Le fulminate de zinc se combine avec les fulminates alcalins et terreux, et avec les fulminates de manganèse, de cobalt, de nickel, de cadmium; ces sels doubles peuvent cristalliser et sont représentés par la formule générale  $MO, ZnO, Cy^2O^2$ .

## SULFOSELS DE ZINC.

SULFOTELLURATE DE ZINC.  $(ZnS)_2, TeS^2$ .

Ce sel forme un précipité qui est d'abord jaune clair; mais il brunit peu à peu, et finit par prendre la couleur du persulfure de tellure.

HYPOSULFOPHOSPHITE DE ZINC.  $ZnS, PhS$ .

Lorsqu'on chauffe, dans un courant d'hydrogène, un mélange de sulfure de phosphore liquide  $PhS$  et de sulfure de zinc préparé par

voie humide, desséché à une douce chaleur dans l'acide sulfhydrique, et que l'on continue de chauffer jusqu'à ce qu'il ne passe plus de sulfure de phosphore à la distillation, on obtient pour résidu une matière rouge, composée de 1 équivalent de sulfophosphure de zinc et de 1 équivalent d'hyposulfophosphite de zinc :  $ZnS, Ph^2S + ZnS, PhS$ . En traitant la combinaison dont il s'agit par l'acide chlorhydrique, le zinc se dissout avec dégagement d'acide sulfhydrique, et il reste du sulfure de phosphore rouge à l'état pulvérulent.

## SULFARSÉNIATE ET SULFARSÉNITE DE ZINC.

Le sulfarséniate de zinc  $(ZnS)^2, AsS^5$ , se précipite sous la forme d'une poudre volumineuse, d'un jaune clair, qui devient d'un beau jaune orange en se desséchant.

Le sulfarsénite  $(ZnS)^2, AsS^3$ , est obtenu par précipitation. C'est un sel également jaune, qui, desséché, passe à l'orange pâle.

SULFOCARBONATE DE ZINC.  $ZnS, CS^2$ .

Le sulfocarbonate de zinc forme un précipité d'un jaune très-pâle, presque blanc. Quand il est sec, il est jaune ou d'un jaune orange pâle et demi-translucide.

## MINÉRAIS DE ZINC.

Bien que les minéraux qui contiennent du zinc soient nombreux, il n'y en a que trois qui soient assez abondants pour servir de minerais, et encore l'un d'eux, le silicate, étant irréductible par le charbon, ne peut servir à la fabrication du zinc par les procédés actuellement employés; les minerais de zinc se réduisent donc à deux, qui sont la *calamine* et la *blende*.

La *calamine*, carbonate de zinc anhydre, est le plus abondant des minerais de zinc, et jusque dans ces dernières années il a été employé presque exclusivement à la fabrication du zinc métallique et du laiton. Ses cristaux sont blancs ou jaunâtres, d'un éclat vitreux et perlé, transparents ou opaques, et dérivent d'un rhomboèdre dont l'angle est de  $107^{\circ} 40'$ . Souvent la calamine est compacte et mélangée d'oxyde de fer hydraté, qui la colore en jaune, en brun ou en rouge; on est alors exposé à la confondre avec certains minerais de fer; elle contient ordinairement du carbonate de chaux; sa densité est 4,442; elle se dissout avec effervescence dans les acides.

La calamine se trouve toujours en amas à la séparation des terrains de transition et des terrains secondaires, ordinairement dans les calcaires très-magnésiens. Les principaux gîtes de calamine sont situés entre Aix-la-Chapelle et Liège; ils alimentent les usines de la Vieille et de la Nouvelle-Montagne, de Stolberg, etc.; on cite également les gîtes situés près de Tarnowitz, qui alimentent les nombreuses usines de la haute Silésie.

Tantôt on soumet seulement la calamine à un cassage et à un triage à la main (Vieille-Montagne), tantôt on lui fait subir une préparation mécanique complète (haute Silésie).

Avant d'être réduite, la calamine est presque toujours exposée pendant plusieurs mois à l'influence des agents atmosphériques, qui la débarrassent des pyrites et des corps argileux avec lesquels elle se trouve mélangée.

Le zinc se rencontre dans le règne végétal, particulièrement dans une variété de violette (*viola tricolor*) qui croît sur les collines de la Prusse et qui est connue dans le pays sous le nom de *fleur de calamine*. Il paraît que cette variété de violette est propre aux terrains calaminaires. Les mineurs n'en doutent pas, puisqu'ils se laissent guider par elle dans la recherche des minerais de zinc.

L'analyse des cendres de cette plante décèle, en effet, une quantité notable de zinc. (M. BRAUN.)

La *blende*, sulfure de zinc, est un minéral d'un aspect très-varié. La plus pure est transparente et d'un jaune de soufre ; mais le plus souvent elle est d'un brun rouge, ou verdâtre et même noire, tantôt translucide et tantôt opaque, jouissant quelquefois d'un éclat très-vif ; sa cassure est lamelleuse, fibreuse ou grenue ; elle peut être dure ou fragile ; sa densité varie de 3,8 à 4,0 ; elle est souvent cristallisée en tétraèdres, octaèdres ou dodécaèdres rhomboïdaux ; elle est infusible et se transforme en oxyde de zinc par le grillage.

La blende est une substance de filon qui accompagne ordinairement le sulfure de plomb, mais qui se trouve aussi en filons isolés. On l'exploite dans quelques localités pour la fabrication du zinc et du laiton, notamment en Angleterre, sur les bords du Rhin et à Vienne (Isère).

La blende est soumise à une préparation mécanique très-soignée, non-seulement pour enlever les gangues ou matières pierreuses, mais aussi pour la séparer de la galène ou sulfure de plomb qu'elle contient presque toujours, et dont la présence déterminerait rapidement l'usure des pots, des mouffes ou des cornues dans lesquels s'opère la réduction.

Dans certains hauts fourneaux, qui traitent des minerais zincifères, il se forme, près du gueulard, des dépôts verdâtres, connus sous le nom de *tuties* ou *cadmies*, qui sont presque exclusivement composés d'oxyde de zinc coloré par un peu d'oxyde de fer. On s'en sert quelquefois pour la fabrication du zinc et pour celle du laiton.

Voici la composition de plusieurs espèces de minerais de zinc :

	<i>Blendes.</i>				
	Vienne.	Prusse.	Angleterre.	L'Argentière.	Chéronies.
Sulfure de zinc.....	94,5	94,5	92,2	63,5	82,5
Protosulfure de fer.....	3,3	5,4	6,3	11,7	16,2
Gangue.....	»	»	1,5	24,9	

*Composition des principales calamines.*

	Silicate anhydre de New-Jersey.	Silicate anhydre de la Vieille-Montagne.	Calamine ordinaire de la Vieille-Montagne.	Calamine électriq. de Brigaw.
Oxyde de zinc.....	71,3	63,2	5,4	66,4
Silice.....	25,0	25,6	2,0	26,2
Eau.....	»	1,0	0,6	7,4
Oxyde de manganèse..	2,7	»	»	»
Carbonate de zinc.....	»	»	89,0	»
Oxyde de fer.....	0,7	4,8	3,0	»
Argile.....	»	3,4	»	»

La calamine calcinée et blutée contient :

Oxyde de zinc.....	64,7
Oxyde de fer.....	8,3
Acide carbonique et eau.....	7,2
Sable et silice combinés.....	19,5

*Cadmies.*

	Niederbronn.	Namur.	Ancram.
Oxyde de zinc.....	86,6	91,0	93,5
Oxyde de plomb.....	8,8	5,1	»
Protoxyde de fer.....	3,0	1,6	3,5
Sable.....	1,0	1,8	»
Charbon.....	»	1,0	1,0

## EXTRACTION DU ZINC.

Le traitement métallurgique des minerais de zinc comprend deux opérations bien distinctes : la calcination ou le grillage du minerai, et la réduction de l'oxyde par le charbon dans des appareils distillatoires convenablement disposés.

Le zinc est toujours extrait de ses minerais par distillation.

On calcine la calamine pour chasser l'eau et l'acide carbonique qu'elle contient. Cette opération s'exécute, en Belgique, dans des fours coulants analogues aux fours à chaux; en Angleterre, cette calcination se fait dans des fours à réverbère, où l'on brûle de la houille; dans la Silésie et la Carinthie, on calcine les minerais de zinc dans des fours à réverbère chauffés par les flammes perdues des fours de réduction.

Le grillage de la blende a pour but de ramener ce sulfure à l'état d'oxyde; il est très-rare qu'il s'arrête en une seule opération : ordinairement on fait d'abord subir à la blende en morceaux un premier grillage pour la désagréger et chasser la plus grande partie du soufre qu'elle contient. Ce grillage s'exécute, soit dans les fours à réverbère chauffés au bois, à la houille ou à des flammes perdues, soit dans des fours coulants à cuisson continue, soit dans des fourneaux à cuve à courant d'air forcé. Le soufre contenu dans la blende permet de n'user du combustible qu'au commencement de la mise en feu : en chargeant les fours avec de la blende et un peu de nitre, on peut employer le mélange gazeux qui se dégage au gueulard pour la fabrication de l'acide sulfurique. La blende, ainsi grillée une première fois, est finement pulvérisée et grillée

de nouveau dans un four à réverbère, qui est ordinairement chauffé par les flammes perdues du four de réduction.

Le minerai, étant ramené par le grillage ou la calcination à l'état d'oxyde, est mélangé avec son volume d'escarbilles de coke ou de houille sèche grossièrement concassée, puis chargé dans des vases où s'opère la distillation, d'après l'une des méthodes suivantes.

#### *Méthode anglaise.*

En Angleterre, le four de réduction a la forme d'un four de cristallerie circulaire; on charge le minerai dans des pots ou creusets placés sur une banquette au milieu de laquelle se trouve le foyer. La voûte porte des ouvertures qui servent pour l'ensournement des pots. Le fond de chaque pot est percé et traversé par un tube de fer passant par une ouverture pratiquée dans la banquette; ce tube est fermé avant la charge par un tampon de bois qui se carbonise rapidement, et forme une espèce d'éponge qui laisse facilement passer le zinc en vapeur, tandis

qu'il retient les matières chargées dans le pot. La charge terminée, on ferme chaque pot avec un couvercle. Le zinc réduit distille et vient se condenser en grappes dans le tube de fer et dans une allonge verticale de tôle que l'on place au-dessous. On le fait tomber de temps à autre avec une tringle de fer chauffée au rouge. On a renoncé à faire plonger l'extrémité inférieure de l'allonge dans l'eau, parce qu'il se produisait alors une plus grande quantité de poussières zincifères, et surtout parce qu'il en résultait, dans l'intérieur du pot, une pression qui retardait le dégagement des vapeurs de zinc, et tendait à les chasser dans l'intérieur du fourneau par les fissures du pot ou de son couvercle.

Un four de six pots produit 150 kilogrammes de zinc par vingt-quatre heures.

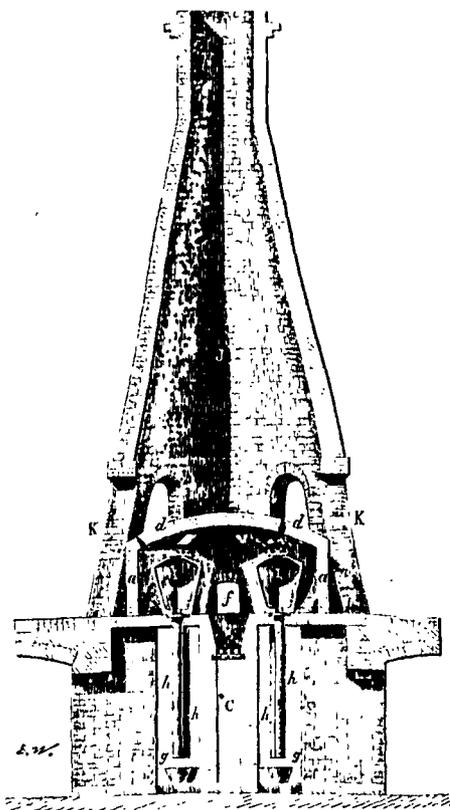


Fig. 24.

Voici la description détaillée du four représenté par la figure 24. *a, a*, petits murs de briques, que l'on détruit à volonté pour introduire

les creusets; C, cendrier; *d, d*, trous pratiqués à la partie supérieure de la voûte, servant à laisser passer la cheminée et à charger les creusets; *g, g*, bassins de réception, de tôle; *h, h*, tubes cylindriques de tôle qui conduisent le zinc dans le bassin de réception; I, I, creusets; J, cône servant de cheminée, percé de portes K, K, qui correspondent aux creusets.

*Méthode belge.*

Les fours de réduction, généralement usités en Belgique, ont la forme d'un parallépipède rectangle B surmonté d'un berceau cylindrique (fig. 25). Ils renferment ordinairement huit rangées de cornues cylindriques; les sept premières rangées sont de six cornues, et la dernière est de quatre, en tout quarante-six cornues par four. Les cornues sont placées dans le four de manière à présenter une inclinaison de  $1/5$  à  $1/6$  de l'arrière à l'avant. On ferme l'ouverture des cornues, d'abord par des tubes coniques de fonte, puis par des allonges de tôle que l'on emmanche sur l'ex-

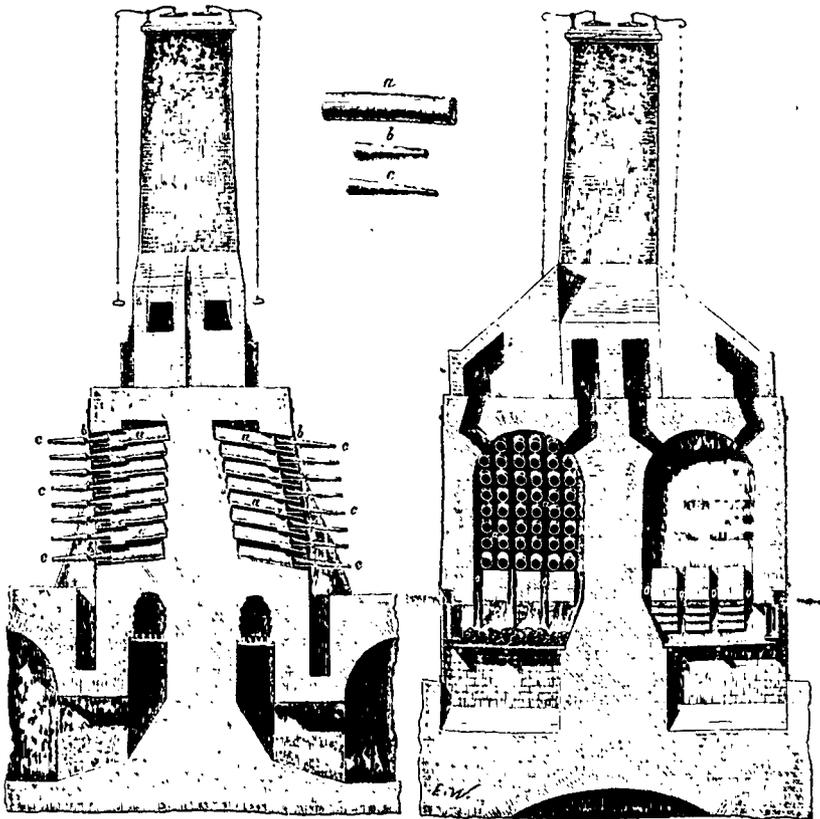


Fig. 25.

trémité des tubes de fonte. Chaque opération dure vingt-quatre heures; pendant ce temps on fait quatre coulées en enlevant seulement les al-

longes, et raclant avec une curette les tubes de fonte, pour faire tomber dans des poches de tôle le zinc qui s'est condensé à la base des tubes de fonte, et que l'on coule dans des lingotières. Plus la température est élevée, plus le rendement en zinc est considérable, toutes choses égales d'ailleurs. Chaque four produit moyennement, par vingt-quatre heures, 300 kilogrammes de zinc et 25 kilogrammes de poussières zincifères. Une charge se compose de 500 kilogrammes de calamine et de 250 kilogrammes de charbon, ce qui fait à peu près un volume égal des deux matières.

La casse des cornues est toujours considérable ; un fourneau marche bien quand il ne consomme que quatre ou cinq cornues par vingt-quatre heures. La confection des cornues doit être très-soignée : leur pâte se compose de parties égales d'argile cuite et d'argile crue ; un mélange inégal, une dessiccation trop rapide, rendent les cornues poreuses, et font qu'elles se recouvrent extérieurement, pendant l'opération, d'une croûte cristalline d'oxyde de zinc qui intercepte en quelques points le passage de la flamme : on dit alors que les cornues *fleurissent*. Ces cornues produisent peu de zinc et nuisent au travail des autres ; on doit s'empresse de les remplacer.

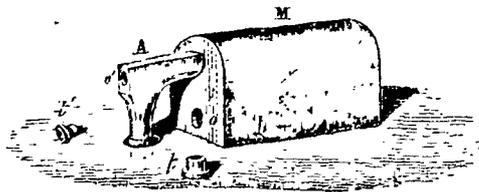
Voici la description détaillée du fourneau belge :

*f*, foyer : la flamme pénètre dans le four par des ouvreaux *o*, *o* ; *e*, *e*, carneaux placés au sommet de la voûte, débouchant dans la cheminée, qui sert pour quatre fours : cette cheminée est divisée en quatre compartiments, portant chacun un registre particulier *d*, *d*, qui sert à régler le tirage ; *a*, *a*, cornues de terre dans lesquelles on introduit le mélange de calamine et de charbon ; *b*, *b*, tubes coniques de fonte qui sont réunis aux cornues au moyen d'un mélange de terre et d'argile ; *c*, *c*, allonges de tôle qui sont emmanchées sur l'extrémité des tubes de fonte.

Le zinc se condense dans les tubes *b* et les allonges *c*.

#### Méthode silésienne.

En Silésie, la réduction du minerai de zinc s'opère dans des espèces de mouffles *M* (*fig. 26*), reposant à plat sur les deux côtés du four de réduction,



*Fig. 26.*

dont le milieu est occupé par le foyer. Ces mouffles sont accolés deux par deux, et placés sous de petites voûtes qui coupent à angle droit la voûte qui règne sur le foyer (*fig. 27*). Près de la partie antérieure

de chacune de ces voûtes secondaires, se trouve une ouverture communiquant avec les cheminées *H*, *H*, qui permet de régulariser l'appel, et ; par suite, de distribuer la chaleur dans l'intérieur du four.

Les fours de réduction renferment, en général, cinq mouffles, et sont accolés deux par deux ; les flammes perdues sont utilisées pour la refonte du zinc, la calcination ou le grillage du minerai et la cuisson des mouffles.

La partie antérieure de chaque moufle est fermée par une plaque d'argile cuite présentant deux ouvertures : l'une, inférieure *o*, par laquelle on enlève les résidus, et que l'on tient habituellement bouchée avec une petite plaque d'argile *t* ; l'autre, supérieure *A*, qui reçoit une allonge horizontale de terre ou *botte*, à laquelle on adapte ensuite une seconde allonge verticale nommée *pot*. On a obtenu il y a quelques années un rendement plus considérable en adaptant aux fours silésiens le mode de condensation des fours belges.

La charge est opérée au moyen d'une cuiller demi-cylindrique qu'on introduit par l'allonge horizontale dans le moufle ; aussitôt après, on bouche l'ouverture *o*' de cette allonge avec une plaque de terre cuite *t*' qui est lutée avec de l'argile ; on ferme ensuite le devant des embrasures avec une porte mobile formée d'un châssis de fonte et d'un treillis de fil de fer, que l'on garnit de petits morceaux de briques et d'argile ; au milieu de cette porte s'en trouve une autre plus petite *p*, qui sert à introduire un ringard pour déboucher l'allonge horizontale quand elle est obstruée (ce qui arrive rarement), et surtout à refroidir les allonges quand elles sont

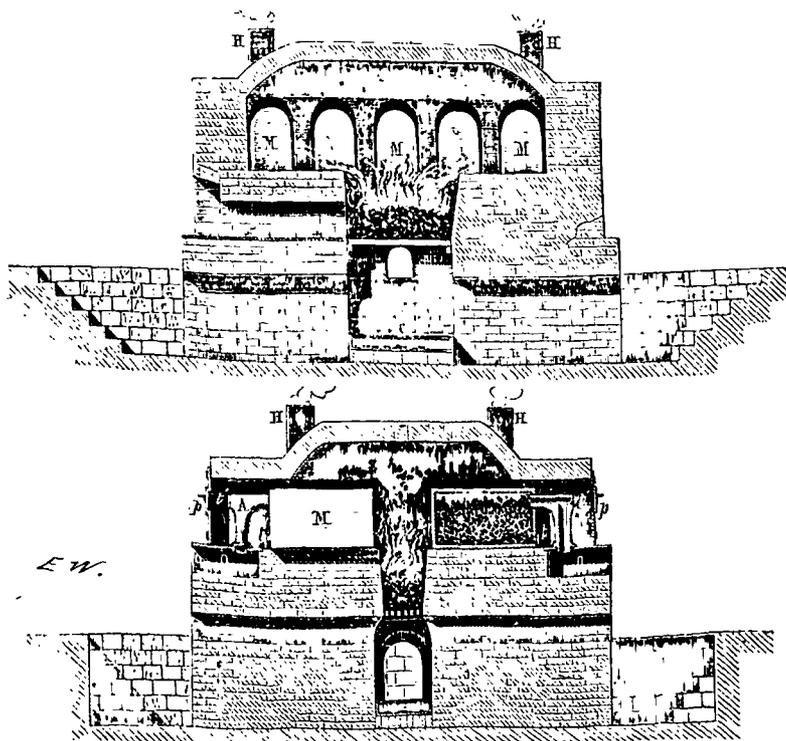


Fig. 27.

trop chaudes. Une heure après le chargement, le zinc commence à tomber

en gouttelettes dans un récipient inférieur O, et il se dégage d'abondantes vapeurs que les ouvriers enflamment au moyen d'une barre de fer chauffée au rouge; il en résulte une certaine perte en zinc; mais, sans cette précaution, la seconde allonge resterait froide et s'obstruerait très-facilement; et encore il est nécessaire de déboucher de temps en temps l'allonge au moyen d'une tige de fer recourbée à angle droit. Chaque opération dure vingt-quatre heures, et produit, par four de vingt mouffles, 180 kilogrammes de zinc environ. On n'enlève les résidus que tous les trois jours.

Le zinc brut ainsi obtenu est refondu dans des pots de terre chauffés à flammes perdues, et coulé en lingots.

Quelle que soit la méthode employée pour réduire les minerais de zinc, on consomme de 6 à 8 parties de houille pour une partie de zinc brut produit avec des minerais rendant de 25 à 30 pour 100 de zinc.

#### LAMINAGE DU ZINC.

Le zinc destiné au laminage est d'abord purifié par une fusion; on le puise ensuite avec une poche et on le coule dans des lingotières. Les couches supérieures sont les plus pures; les couches inférieures où le plomb et le fer se sont rassemblés sont impropres au laminage, et donnent du zinc qui est employé au moulage, à la fabrication des couleurs à base de zinc, etc. La refonte du zinc se fait quelquefois dans des chaudières de fonte, mais le zinc se combine alors avec une petite quantité de fer; il est mieux d'opérer la fusion dans des fours à réverbère, dont la sole est d'argile réfractaire. Ces fours n'ont qu'une porte placée sous la cheminée et à l'opposé de la grille; on charge les lingots de zinc brut près de l'autel, et le zinc, au fur et à mesure qu'il fond, coule sur la sole et vient se rassembler dans le bassin de réception placé devant la porte de travail; on le puise dans ce bassin pour le couler dans les lingotières; la température doit être aussi basse que possible.

Le réchauffage des lingots et des feuilles de zinc s'exécute, soit dans des fours dormants analogues à ceux qu'on emploie pour la tôle, soit dans des fours à réverbère chauffés par les flammes perdues du four à refondre le zinc. Le laminage ne peut se faire qu'à une température dont les limites, très-rapprochées, sont comprises entre 120° et 150°. En deçà et au delà de ces limites, le zinc devient cassant.

#### FABRICATION ET USAGES DU BLANC DE ZINC.

La fabrication du blanc de zinc est fondée sur un principe fort simple; elle consiste à brûler des vapeurs de zinc dans un courant d'air chaud et à recueillir l'oxyde ainsi formé.

La figure 28 représente les appareils employés à l'usine du Pont d'Asnières, près Paris, appartenant à la Société de la Vieille-Montagne.

Le zinc est introduit dans des cornues de terre réfractaire C, C, qui

ont la forme de demi-cylindres très-aplatis ; ces cornues portent près de leur embouchure un rebord saillant de plusieurs centimètres qui empêche le zinc fondu de s'écouler. Le four dans lequel on chauffe les cornues est disposé comme un four silésien ; il contient vingt cornues placées à droite et à gauche sur deux rangs superposés. Un même foyer F, dans lequel on brûle de la houille, chauffe les deux séries de dix cornues. La figure 28 ne représente qu'une seule de ces deux séries avec l'appareil de condensation où l'oxyde de zinc vient se déposer.

La température étant portée au rouge blanc, le zinc distille et ses vapeurs se rendent dans une série de petites chambres de maçonnerie G... appelées *guérites*. Dans chacune de ces guérites viennent s'ouvrir deux cornues placées l'une au-dessus de l'autre ; dans la paroi antérieure de la guérite sont pratiquées deux portes qu'on ouvre pour charger le zinc dans les cornues : ces portes sont percées d'orifices par lesquels on introduit de temps en temps des ringards afin de dégager les embouchures des cornues des flocons d'oxyde de zinc qui les obstruent. Un courant d'air pénètre dans la guérite par un conduit incliné *a* qui débouche à sa partie inférieure ; le zinc réduit en vapeurs brûle au contact de l'air et l'oxyde est entraîné par le courant d'air dans une série de chambres de condensation. Une certaine quantité de zinc échappe à l'oxydation : elle retombe en gouttelettes dans le conduit *a*, à l'extrémité duquel on la recueille mélangée d'oxyde de zinc. La guérite est recouverte d'une sorte d'entonnoir de tôle AB dont les parois sont inclinées du côté d'un conduit *b* pratiqué dans l'épaisseur des murs de séparation des guérites et dans lequel vient tomber une partie de l'oxyde de zinc formé ; le reste se rend par un tuyau BE dans une

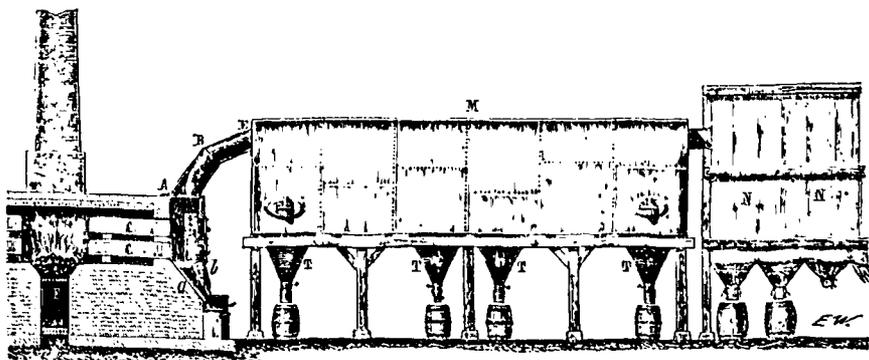


Fig. 28.

grande chambre M construite avec des feuilles de tôle clouées à plats joints ; cette chambre est munie à sa partie inférieure de trémies T, T... dans lesquelles l'oxyde de zinc se rassemble. L'air qui sort de la chambre M entraîne encore de l'oxyde de zinc qu'il dépose dans une série de

chambres N, N... construites avec de la toile d'un tissu serré et qui se terminent par des trémies également de toile. Enfin l'air qui sort des chambres de toile se rend dans une cheminée qui détermine un tirage dans tout l'appareil. L'air qui entre dans la chambre M est à la température de 150°; quand il passe dans les chambre de toile N, N..., sa température s'est abaissée jusqu'à 50°; il parcourt ainsi un espace de 1 200 mètres environ. Dans l'intérieur des chambres sont placées des cloisons attachées à la partie supérieure et à la partie inférieure alternativement, de manière que le trajet du courant d'air soit aussi long que possible.

Les produits sont de qualité variable suivant les points où on les recueille. A l'extrémité du conduit *a* vient tomber un mélange de gouttelettes de zinc, d'oxyde grenu et aggloméré et d'oxyde pulvérulent imprégné de zinc métallique. Le poids de ce mélange représente le cinquième environ du produit total; on le lave à grande eau de manière à séparer par lévigation l'oxyde pulvérulent. Le résidu est broyé sous des meules verticales et soumis à un nouveau lavage; l'eau entraîne un produit grisâtre qu'on vend sous le nom de *gris-pierre*; le résidu de ce dernier lavage est refondu pour zinc ou transformé en sulfate de zinc.

L'oxyde qu'on recueille à l'extrémité du conduit *b* peut être employé immédiatement pour la peinture, de même que l'oxyde qui se rassemble dans les trémies des chambres de condensation. Mais les blancs récoltés près des guérites ou dans la première chambre sont plus lourds, plus blancs, ont plus d'éclat, et *couvrent* mieux que les blancs recueillis dans les dernières chambres qui sont plus légers. On assortit ces différents produits de manière à former des mélanges qui présentent toujours, comme couleurs, les mêmes propriétés.

Le blanc de zinc de première qualité est vendu sous le nom de *blanc n° 1*; le *blanc n° 2* est d'une qualité inférieure. Enfin, le *blanc de neige* est un blanc de qualité supérieure à celle du blanc n° 1, qu'on prépare avec des zincs plus purs que les zincs ordinaires du commerce.

On fabrique aussi le blanc de zinc par l'oxydation directe du métal fondu. Ce procédé paraît réaliser une notable économie sur le combustible. Il consiste à chauffer, dans des mouffles de grandes dimensions, du zinc jusqu'à la fusion et à l'enflammer à l'aide d'un courant d'air; ce courant entraîne avec lui, dans des chambres en communication avec les mouffles, de l'oxyde de zinc floconneux consistant uniquement en *blanc de neige*. Une très-grande partie du produit reste à la surface du bain métallique, d'où on l'enlève constamment avec un râteau. L'oxyde qui se forme ainsi est éliminé des mouffles par un agitateur mécanique. Ce blanc, nommé improprement *blanc de trémie*, ne possède jamais la blancheur de l'oxyde entraîné par le courant gazeux.

Au lieu de placer le métal dans des mouffles, quelques industriels le brûlent directement sur une plaque en terre réfractaire, munie d'un rebord et placée sur la sole même d'un fourneau chauffé au rouge.

USAGES (1). — Dans les applications que l'on fait des couleurs minérales à la peinture, on délaie ces matières avec une huile grasse siccativ, huile de pavot ou de lin, bouillie préalablement sur de la litharge. Mais comme le blanc de zinc, traité ainsi, donne une peinture qui sèche fort lentement, et que d'ailleurs l'huile lithargyrée lui communique des propriétés insalubres ainsi que l'inconvénient de pousser au noir par les émanations sulfureuses, on le réduit en pâte avec de l'huile de lin ordinaire, et à cette pâte on ajoute 3 à 5 pour 100 d'huile de lin qui a été chauffée à 200° pendant 6 à 8 heures sur du peroxyde de manganèse en poudre grenue. Tous les sels de manganèse jouiraient, d'après M. Sorel, de la propriété d'exalter la siccativité des huiles.

Le siccatif que vend la société de la Vieille-Montagne se compose de :

Sulfate de manganèse sec.....	6,66
Acétate de manganèse sec.....	6,66
Sulfate de zinc sec.....	6,68
Blanc de zinc ordinaire.....	980,00
	1000,00

2 à 3 pour 100 de ce mélange ajoutés au blanc de zinc, suffisent pour rendre la peinture éminemment siccativ, brillante, avec des tons aussi beaux et aussi frais que ceux produits par la plus belle céruse ; mais elle couvre moins que la peinture au plomb.

L'expérience a démontré que pour l'intérieur des bâtiments et pour la peinture artistique, la peinture au blanc de zinc peut remplacer en tous points la peinture à la céruse ; mais que pour l'extérieur des bâtiments, exposés au soleil et à l'humidité, elle offre moins de résistance aux causes de destruction de la peinture en général.

Une nouvelle peinture à base de zinc, sans l'emploi de l'huile, de l'essence de térébenthine, a été indiquée par M. Sorel. On délaie le blanc de zinc, au moment d'en faire usage, dans une solution de chlorure de zinc à 58°, additionnée d'un peu de carbonate de soude. On applique ce mélange sur les surfaces à recouvrir, et en moins de quelques heures il est déjà adhérent et dur. Cette peinture est mate, d'un beau blanc ; elle couvre autant que la peinture à l'huile, acquiert une très-grande solidité avec le temps ; elle est sans odeur et d'un emploi très-économique. L'addition de carbonate de soude a pour but d'empêcher le mélange de durcir trop promptement.

M. Sorel a tiré un parti très-avantageux de cette propriété qu'a le chlorure de zinc de durcir immédiatement les substances pulvérulentes auxquelles on le mêle, pour composer, avec la fécule de pommes de terre et le blanc de zinc ou le sulfate de baryte, une espèce de stuc, qui peut remplacer, dans plusieurs circonstances, le plâtre, le marbre, l'ivoire, la corne, les os ou le bois.

(1) Les considérations que nous donnons ici sur les usages du blanc de zinc sont empruntées aux *Leçons de chimie élémentaire appliquée aux arts industriels* de M. J. Girardin.

Pour compléter l'exposé des nombreuses applications du zinc à la peinture, nous rappellerons la composition du *vert de Rihmann*, qui est une combinaison ou un mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde de cobalt.

Le blanc de zinc est encore employé dans la fabrication de la carte de visite dite *carte porcelaine*, où il tend à remplacer la céruse dont le travail est plus dispendieux et si insalubre.

#### ESSAI D'UN MINÉRAI DE ZINC.

Les minerais de zinc, dont il est utile de faire l'essai, peuvent être divisés en trois classes :

1° Les minerais de zinc dans lesquels l'oxyde de zinc n'est pas combiné avec la silice : la *brucite*, la *franklinite*, le *carbonate de zinc anhydre*, l'*hydrocarbonate de zinc*, les *cadmies* ;

2° Les minerais de zinc dans lesquels le zinc est oxydé et uni en tout ou en partie à la silice : la *calamine électrique*, le *silicate de zinc anhydre*, les *calamines communes* ;

3° Les minerais dans lesquels le zinc est combiné en tout ou en partie avec du soufre : les *blendes*, les *mattes très-zincifères*, les *oxysulfures*.

Les minerais oxydés sont réduits par le charbon dans une cornue de terre dont le col communique avec une allonge de verre, dans laquelle vient se condenser une partie des vapeurs de zinc ; la cornue doit être maintenue à la température d'un rouge très-vif. Pour apprécier la quantité de zinc qui s'est produite, on casse la cornue et l'on détache le métal qui adhère aux parois ; on le traite par l'acide azotique, ainsi que les fragments de la cornue qui peuvent contenir du zinc ou de l'oxyde ; on dissout également dans l'acide azotique le zinc qui s'est condensé dans l'allonge de verre ; on évapore à sec l'azotate de zinc, et le résidu calciné au rouge donne de l'oxyde de zinc. Le poids de cet oxyde fait connaître la proportion de zinc métallique contenue dans le minerai.

Ce mode d'essai est assez long et ne présente pas une grande exactitude. L'essai d'un minerai de zinc se fait avec plus de facilité par la méthode suivante, dans laquelle le zinc est dosé par différence.

On mélange le minerai préalablement grillé avec 25 ou 30 pour 100 de charbon ; on introduit le mélange dans un creuset de terre que l'on chauffe rapidement au blanc. Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs de zinc, on laisse refroidir le creuset et l'on grille le résidu pour brûler l'excès de charbon et pour peroxyder le fer ; on en détermine ensuite le poids. La différence entre le poids du résidu et celui du minerai grillé représente la quantité de zinc.

Lorsque le minerai est un silicate de zinc, comme ce sel n'est pas réductible par le charbon, il convient de le mélanger à la fois avec un réductif et un fondant ; on le chauffe avec un mélange de 1 partie de flux noir et 1/6 de charbon : les moyens d'essais que nous avons donnés pour les oxydes s'appliquent alors au silicate.

Les matières zincifères sulfurées sont d'abord soumises à un grillage complet et réduites ensuite par le charbon.

Le grillage de la blende demande d'abord une chaleur ménagée, afin de ne pas agglomérer la masse ; on doit, vers la fin, donner un coup de feu pour décomposer le sulfate qui a pu se former.

Nous venons de faire connaître les procédés que l'on emploie ordinairement pour faire l'essai d'un minéral de zinc par la voie sèche ; mais nous devons ajouter que ces méthodes ne comportent pas une grande précision, et que, lorsqu'on veut déterminer exactement la quantité de zinc contenue dans un minéral, on doit doser ce métal par la voie humide.

---

## CADMIUM.

---

ÉQUIVALENT : Cd = 696,77, adopté par Stromeyer ; depuis, M. Dumas l'a fixé à 700, et ce nombre a été confirmé par les expériences de MM. Hauer et Lenssen.

HISTORIQUE. — Le cadmium a été signalé en 1817 par Stromeyer dans plusieurs minerais de zinc, et décrit comme un métal nouveau par Hermann, qui le trouva en 1818 dans un échantillon d'oxyde de zinc de Silésie :

PROPRIÉTÉS. — Le cadmium est d'un blanc légèrement bleuâtre ; il ressemble beaucoup à l'étain ; il est brillant et peut prendre un très-beau poli ; il est mou, très-flexible, se laisse limer et couper facilement. Quand on le frotte sur du papier, il laisse des traces grises, comme le plomb. Il paraît plus tenace que l'étain, et fait entendre, comme ce métal, un cri particulier quand on le ploie ; il est malléable et ductile : on peut le réduire en feuilles minces et en fils très-déliés. Si les minerais de cadmium étaient plus abondants, ils donneraient un métal dont l'industrie tirerait un parti fort avantageux.

Le cadmium est très-fusible ; il fond bien au-dessous du rouge, et distille à une température moins élevée que le zinc. Ses vapeurs oranges sont suffocantes ; respirées en certaine quantité, elles produisent une sensation désagréable, douceâtre et styptique sur les lèvres et une saveur de laiton persistante et répugnante dans l'arrière-bouche ; elles occasionnent en même temps des maux de tête, une constriction dans la poitrine et des nausées. (M. B. Wood.)

Il cristallise facilement en octaèdres réguliers ; lorsqu'on le fond et qu'on le laisse refroidir lentement, il présente à sa surface l'apparence de feuilles de fougère. Sa densité est représentée par 8,604 : quand le cadmium a été écroui, sa densité s'élève à 8,69.

Ce métal est aussi oxydable que l'étain : quand on le chauffe à l'air, il brûle et se transforme en un oxyde qui est d'un jaune brun. L'oxydabilité du cadmium étant beaucoup plus grande que celle du zinc, on comprend que l'oxyde de cadmium doive se concentrer dans les premiers produits qu'on obtient en calcinant à l'air du zinc contenant du cadmium.

Les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, acétique, dissolvent le cadmium, dégagent de l'hydrogène et produisent des sels incolores qui ne sont pas décomposés par l'eau.

L'acide sulfureux en dissolution dans l'eau attaque rapidement le cadmium, sans produire de dégagement de gaz ; il se forme dans cette réaction un mélange de sulfate et de sulfure de cadmium.

(MM. FORDOS ET GÉLIS.)

Les alcalis oxydent facilement le cadmium sous l'influence de la chaleur.

On ne connaît qu'un seul minéral de cadmium, c'est le sulfure, qui accompagne ordinairement les minerais de zinc.

Le cadmium existe dans les poussières blanches (*cadmies*) qui s'attachent à la partie supérieure de certains hauts fourneaux où l'on traite des minerais zincifères, et qui sont un mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde de cadmium.

OXYDE DE CADMIUM. CdO.

Cd.....	700,00		87,50
O.....	100,00		12,50
	800,00		100,00

Quelques chimistes pensent que la pellicule grise qui se forme à la surface du cadmium exposé à l'air humide est un sous-oxyde qui aurait pour formule : Cd<sup>2</sup>O ; mais le seul oxyde de cadmium qui puisse se combiner avec les acides est le protoxyde CdO. On l'obtient à l'état d'hydrate blanc et gélatineux en décomposant un sel de cadmium par un excès de potasse ou de soude. Cet hydrate perd facilement son eau lorsqu'on le chauffe et devient brun. Le monohydrate d'oxyde de cadmium, CdO,HO, peut être préparé par une méthode semblable à celle qui a été décrite pour la préparation de l'hydrate de zinc cristallisé.

Il est peu stable, et se décompose partiellement dans le sein même du liquide où il a pris naissance. En abandonnant les eaux-mères ammoniacales à elles-mêmes, il se dépose une nouvelle quantité d'hydrate. Si la surface d'évaporation est grande, ce corps se précipite en flocons.

(M. NICKLÈS.)

On obtient l'oxyde de cadmium anhydre en chauffant le cadmium dans l'air ou dans l'oxygène. Cet oxyde est jaune, brun ou noir, selon qu'il a été plus ou moins calciné. Il est quelquefois cristallisé en aiguilles purpurines, opaques et groupées en forme de rayons. Sa densité est 8,43. Il est infusible et fixe ; il est réduit par le charbon à une température élevée ainsi que par l'hydrogène. L'oxyde de zinc, au contraire, n'est pas réduit par l'hydrogène. Ce fait permet de reconnaître facilement la présence du cadmium dans les minerais de zinc et dans le blanc de zinc. Sur l'oxyde chauffé au rouge dans un tube de verre, on fait passer un courant d'hydrogène pur et sec : le cadmium réduit vient former, dans la partie froide du tube, un anneau miroitant. (M. BARRESWIL.)

On peut préparer facilement le cadmium par la distillation d'un mélange de cet oxyde et de charbon.

L'oxyde de cadmium anhydre sur lequel on verse de l'ammoniaque devient d'abord blanc, et se dissout ensuite. Si l'on chasse l'ammoniaque par l'évaporation, l'oxyde se dépose à l'état d'hydrate mucilagineux. Le carbonate d'ammoniaque ne le dissout pas : aussi se sert-on de ce sel

pour débarrasser facilement l'oxyde de cadmium de l'oxyde de zinc qu'il peut contenir, et qui reste dans la dissolution.

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE CADMIUM.

La plupart des sels de cadmium sont solubles dans l'eau ; ils sont incolores. Leur saveur est métallique et désagréable. Une lame de zinc plongée dans leur dissolution en précipite le cadmium. Ces sels se reconnaissent aux caractères suivants :

*Potasse et soude.* — Précipité blanc d'oxyde hydraté, insoluble dans un excès de réactif.

*Ammoniaque.* — Précipité blanc d'oxyde hydraté, très-soluble dans un excès de réactif.

*Carbonate de potasse, de soude, ou d'ammoniaque.* — Précipité blanc insoluble dans un excès de réactif, se formant même dans une liqueur qui contient beaucoup de chlorhydrate d'ammoniaque.

*Bicarbonate de potasse.* — Précipité blanc accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

*Phosphate de soude.* — Précipité blanc de phosphate de cadmium.

*Acide oxalique.* — Précipité blanc qui se forme immédiatement : ce précipité est soluble dans l'ammoniaque.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc faiblement jaunâtre de cyanoferrure de cadmium, soluble dans l'acide chlorhydrique.

*Cyanoferride de potassium.* — Précipité jaune, soluble dans l'acide chlorhydrique.

*Infusion de noix de galle.* — Pas de précipité.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité jaune de sulfure de cadmium, insoluble dans un excès de réactif et inaltérable à l'air.

*Acide sulfhydrique.* — Précipité jaune de sulfure de cadmium, quel que soit l'état de la dissolution. Ce caractère est l'un des plus importants.

Les sels de cadmium sont très-faciles à reconnaître au chalumeau. Lorsqu'on les chauffe à la flamme intérieure, avec du carbonate de soude, l'oxyde se réduit, le métal se vaporise et s'oxyde de nouveau à l'air en déposant sur le charbon un anneau rougeâtre.

On reconnaît ainsi la présence d'un ou de deux centièmes de cadmium.

Le cadmium étant beaucoup plus volatil que le zinc, le plomb, l'antimoine et le bismuth, si l'on chauffe modérément la substance à analyser, on aperçoit au bout de peu de temps l'anneau rouge sur le charbon.

Le borax dissout une très-grande quantité d'oxyde de cadmium, et produit un verre transparent dont la couleur jaunâtre disparaît en grande partie par le refroidissement.

Dans le sel de phosphore, la perle est claire. Si la quantité de substance ajoutée est considérable, la perle paraît jaunâtre à chaud dans la flamme extérieure et devient incolore par le refroidissement. Dans la flamme intérieure avec le sel de phosphore, l'oxyde de cadmium est ré-

duit complètement, mais avec lenteur. Une addition d'étain accélère la réduction du cadmium. (MM. BERZELIUS ET PLATTNER.)

## DOSAGE DU CADMIUM ET DE L'OXYDE DE CADMIUM.

Le cadmium est toujours dosé à l'état d'oxyde anhydre. On le précipite de ses dissolutions par le carbonate de potasse; on obtient ainsi du carbonate de cadmium hydraté qu'on transforme en oxyde anhydre par la calcination. Cet oxyde étant très-facile à réduire par le charbon et les matières organiques, et le cadmium étant volatil, il faut avoir soin que le précipité de carbonate de cadmium ne soit pas mélangé de papier à filtre.

On détermine aussi l'oxyde de cadmium à l'état de sulfate de cadmium anhydre, en opérant comme pour la magnésie (page 609, tome II). Le sulfate de cadmium peut supporter une température assez élevée sans se décomposer. (M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'OXYDE DE CADMIUM DES OXYDES DU ZINC, DE L'URANIUM, DU COBALT, DU NICKEL, DU CHRÔME, DU FER, DU MANGANÈSE, DES OXYDES TERREUX ET DES OXYDES ALGALINS.

On sépare l'oxyde de cadmium des oxydes de tous les métaux précédents, en ajoutant un acide à la dissolution convenablement étendue d'eau, et en y faisant passer un courant d'acide sulfhydrique. Le cadmium seul est précipité à l'état de sulfure, on lave le précipité avec soin; puis on le pèse, après l'avoir desséché. Cependant, comme il pourrait contenir du soufre provenant de la décomposition de l'acide sulfhydrique, il vaut mieux le redissoudre dans l'acide chlorhydrique et précipiter le cadmium par le carbonate de potasse.

Si l'on veut séparer de cette manière l'oxyde de zinc de l'oxyde de cadmium, on doit ajouter à la dissolution une quantité d'acide plus grande que celle qui est nécessaire pour séparer les oxydes du nickel, du cobalt, du fer et du manganèse de l'oxyde de cadmium; les deux derniers oxydes sont ceux qui exigent, pour rester en dissolution, la quantité d'acide libre la plus faible.

Le procédé suivant peut encore être employé pour séparer l'oxyde de cadmium de l'oxyde de zinc.

Les deux métaux étant dissous dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide nitrique, et la solution étant aussi neutre que possible, on y ajoute de l'acide tartrique et une quantité de potasse ou de soude suffisante pour rendre la liqueur franchement alcaline. Après l'avoir étendue avec de l'eau, on fait bouillir; l'oxyde de cadmium se précipite entièrement, l'oxyde de zinc reste en dissolution. La séparation est plus complète dans ce cas que lorsqu'on emploie l'hydrogène sulfuré.

(MM. AUBEL ET RANDOHR.)

Comme dans la plupart des cas, les dissolutions des oxydes terreux et

des oxydes alcalins ne sont pas non plus modifiées par l'hydrogène sulfuré, on peut facilement séparer ces oxydes de l'oxyde de cadmium au moyen de ce même gaz.

Dans une dissolution neutre ou ammoniacale, l'oxyde de cadmium est encore précipité d'une manière complète par le sulfure d'ammonium; mais il est nécessaire de traiter ensuite par l'acide chlorhydrique le dépôt ainsi formé, et de précipiter de la dissolution l'oxyde de cadmium par le carbonate de potasse.

Comme l'oxyde de cadmium est entièrement précipité de ses dissolutions par le carbonate de baryte, on pourrait, au moyen de ce réactif, le séparer des oxydes du zinc, du nickel, du cobalt, du manganèse, et des autres oxydes. Dans quelques cas cependant, on n'obtient pas ainsi une séparation complète; en effet, quelques-uns de ces oxydes sont précipités en petite quantité par le carbonate de baryte, même à la température ordinaire. (M. H. ROSE.)

CHLORURE DE CADMIUM. CdCl.

Cd.....	700,00		61,23
Cl.....	443,20		38,77
	1143,20		100,00

Le chlorure de cadmium, préparé en dissolvant le cadmium dans l'acide chlorhydrique, cristallise en petits prismes rectangulaires à quatre pans qui sont hydratés, solubles dans l'eau, et efflorescents dans un air sec. Ce sel perd son eau de cristallisation par l'action de la chaleur, entre en fusion un peu au-dessous du rouge, et se sublime, à une température élevée, sous la forme de paillettes brillantes.

Le chlorure de cadmium anhydre absorbe le gaz ammoniac avec dégagement d'eau, et se réduit en une poudre blanche, volumineuse :  $\text{CdCl}_2 \cdot 3\text{AzH}_3$ . Exposée à l'air, elle ne tarde pas à perdre 2 équivalents d'ammoniaque.

Une dissolution de chlorure de cadmium dans de l'ammoniaque concentrée donne, par le refroidissement, des cristaux auxquels M. Croft assigne la composition :  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{AzH}_3$ .

Le chlorure de cadmium forme des sels doubles avec les chlorures des autres métaux et principalement des métaux alcalins et alcalino-terreux. Les formules de ces composés sont, abstraction faite de l'eau qu'ils peuvent contenir :



On les obtient en évaporant le mélange des différents chlorures qui les composent. •

Le chlorure double de cadmium et de potassium forme des aiguilles brillantes et soyeuses, qui disparaissent peu à peu quand on les laisse dans la liqueur, et sont remplacées par des cristaux rhomboédriques du

même sel, mais anhydre. A l'état d'hydrate, il renferme 1 équivalent d'eau. (M. CROFT.)

M. Hauer n'a pu parvenir à reproduire ce sel. D'après ce chimiste, par l'évaporation du mélange on obtiendrait un sel  $2\text{CdCl}, \text{KCl}, \text{HO}$ , et les eaux-mères évaporées fourniraient encore le composé  $\text{CdCl}, 2\text{KCl}$ . Ces derniers cristaux se déposent immédiatement dans une dissolution formée par 3 équivalents de chlorure de potassium et 1 équivalent de chlorure de cadmium.

Le chlorure double de sodium et de cadmium cristallise en masses mamelonnées, renfermant 3 équivalents d'eau de cristallisation et très-solubles.

Le chlorhydrate d'ammoniaque s'unit aussi au chlorure de cadmium pour former les composés  $\text{CdCl}, 2(\text{AzH}^3, \text{HCl})$  et  $2\text{CdCl}, (\text{AzH}^3, \text{HCl}), \text{HO}$ . Le second peut s'obtenir en faisant chauffer une dissolution de sel ammoniac avec de l'oxyde et du carbonate de cobalt; par le refroidissement, les cristaux se déposent au fond du vase.

Le chlorure de cadmium forme avec les chlorures des autres métaux les combinaisons suivantes :

$\text{CdCl}, \text{BaCl}, 4\text{HO};$	$2\text{CdCl}, \text{MnCl}, 12\text{HO};$
$2\text{CdCl}, \text{BaCl}, 5\text{HO};$	$2\text{CdCl}, \text{FeCl}, 12\text{HO};$
$2\text{CdCl}, \text{SrCl}, 7\text{HO};$	$2\text{CdCl}, \text{NiCl}, 12\text{HO};$
$2\text{CdCl}, \text{CaCl}, 7\text{HO};$	$\text{CdCl}, 2\text{NiCl}, 12\text{HO};$
$\text{CdCl}, 2\text{CaCl}, 12\text{HO};$	$2\text{CdCl}, \text{CbCl}, 12\text{HO};$
$2\text{CdCl}, \text{MgCl}, 12\text{HO};$	$2\text{CdCl}, \text{CuCl}, 4\text{HO}.$
$\text{CdCl}, \text{MgCl}, 12\text{HO};$	

M. Reinsch a obtenu un composé de chlorure et de sulfure de cadmium de couleur blanche, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution chlorhydrique de chlorure de cadmium. Le sel se dépose à la longue; il est décomposé par l'eau qui dissout le chlorure de cadmium et laisse un résidu jaune de sulfure du même métal.

#### BROMURE DE CADMIUM. $\text{CdBr}$ .

La dissolution du bromure de cadmium est facilement obtenue en faisant digérer dans l'eau du brome et du cadmium. Par l'évaporation, il se forme de longues aiguilles efflorescentes renfermant 4 équivalents d'eau, dont 2 s'en vont à la température de  $100^\circ$ . Les 2 équivalents restants sont éliminés à  $260^\circ$ . (M. RAMMELSBURG.)

Quand la température s'élève davantage, le sel se sublime sans résidu. L'alcool et l'éther le dissolvent.

Le bromure de cadmium anhydre absorbe 2 équivalents de gaz ammoniac, il se gonfle alors et se réduit en une poudre blanche.

Dissous dans l'ammoniaque chaude et concentrée, il dépose par l'évaporation de petits cristaux incolores et anhydres :  $\text{CdBr}, \text{AzH}^3$ .

(M. CROFT.)

Le bromure de potassium forme avec le bromure de cadmium deux

sels doubles analogues aux chlorures correspondants. Ils sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. (M. HAUER.)

On connaît encore les deux bromures doubles



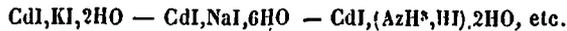
#### . IODURE DE CADMIUM. CdI.

L'iodure de cadmium prend naissance lorsqu'on traite le cadmium par l'iode, soit par la voie sèche, soit par la voie humide. Le sel se dissout aisément dans l'eau et dans l'alcool. Il forme de grandes tables hexagonales, incolores, transparentes, qui ne s'altèrent pas à l'air et sont douées d'un vif éclat nacré. Elles entrent facilement en fusion, et reprennent leur forme cristalline, pendant que l'eau de cristallisation se vaporise.

L'iodure de cadmium anhydre absorbe le gaz ammoniac dans lequel on le chauffe doucement, et se transforme ainsi en une poudre blanche, qui, complètement saturée, a pour formule :  $\text{CdI}, 3\text{AzH}^3$ .

Une solution chaude d'iodure de cadmium dans l'ammoniaque caustique laisse déposer une poudre cristalline blanche :  $\text{CdI}, \text{AzH}^3$ .

L'iodure de cadmium forme encore les composés suivants :



#### FLUORURE DE CADMIUM. CdFl.

Le fluorure de cadmium est peu soluble dans l'eau; il se dissout dans l'acide fluorhydrique étendu.

On connaît un fluorure double de cadmium et de silicium  $3\text{CdFl}, 2\text{SiFl}^3$ , très-soluble dans l'eau, et cristallisé, après l'évaporation, en longs prismes incolores, qui s'effleurissent quand on les chauffe.

#### CYANURE DE CADMIUM. CdCy.

Le cyanure de cadmium est soluble dans l'eau; ses cristaux sont anhydres; on l'obtient en dissolvant l'oxyde de cadmium hydraté dans l'acide cyanhydrique.

Le cyanure de cadmium forme avec le cyanure de potassium un composé cristallisé en octaèdres incolores,  $\text{KCy}, \text{CdCy}$ , qu'on produit facilement en évaporant un mélange d'acétate de cadmium et de cyanure de potassium. Il se dissout dans 3 parties d'eau froide et dans son volume d'eau bouillante; il est insoluble dans l'alcool.

Lorsqu'on fait fondre ces octaèdres, ils donnent un liquide clair, incolore, qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement. A une température plus élevée, ils se décomposent, ainsi que sous l'action des acides. L'hydrogène sulfuré en précipite le sulfure de cadmium.

(M. RAMMELSBERG.)

On connaît des combinaisons formées par le cyanure de cadmium avec les cyanures de fer, de nickel, de plomb, de cuivre, d'argent.

Le cyanoferrure de cadmium est un dépôt blanc, formé par le ferro-

cyanure de potassium dans les dissolutions des sels de cadmium ; il a pour formule  $2\text{CdCy}, \text{FeCy}$ .

Le composé  $3\text{CdCy}, \text{Fe}^2\text{Cy}^3$ , ou ferricyanure de cadmium, est un précipité jaune pâle, qu'on obtient par la réaction du ferricyanure de potassium sur une dissolution d'un sel de cadmium. (M. WITTSTEIN.)

Quand on traite le carbonate de cadmium par l'acide sulfocyanhydrique, il se dépose, par l'évaporation de la liqueur, de petits cristaux brillants de *sulfocyanure de cadmium*  $\text{CdCyS}^2$ .

Ce sel se dissout dans l'ammoniaque, et fournit alors le sulfocyanure ammoniacal  $\text{CdCyS}^2, \text{AzH}^3$ . (M. MEITZENLORFF.)

#### SULFURE DE CADMIUM. $\text{CdS}$ .

On obtient le sulfure de cadmium en précipitant un sel de cadmium par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure soluble. Il présente une belle couleur jaune qui le fait employer dans la peinture à l'huile. Il est pulvérulent, insoluble, insipide, fusible au rouge vif, et cristallise par le refroidissement en lames micacées d'une couleur citrine. Lorsqu'on le chauffe, il prend une couleur rouge cramoisi et redevient jaune à mesure qu'il se refroidit.

Les acides faibles n'attaquent pas sensiblement le sulfure de cadmium ; l'acide chlorhydrique concentré le dissout avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de cadmium natif se présente en prismes à base hexagonale terminés par des pyramides. Sa couleur est d'un jaune clair ; sa densité est égale à 4,8. Il n'est pas volatil. On peut préparer un sulfure de cadmium semblable au sulfure natif, en fondant un mélange de soufre et d'oxyde de cadmium :  $2\text{CdO} + 3\text{S} = \text{SO}^2 + 2\text{CdS}$ .

#### SÉLÉNIURE DE CADMIUM. $\text{CdSe}$ .

Lorsqu'on fond le cadmium dans une atmosphère de vapeurs de sélénium, ces deux corps se combinent avec dégagement de chaleur et d'une vive lumière. La masse jaunâtre qui en résulte, fondue sous une couche de borax, laisse un régule gris noir, cristallin, ayant l'aspect de la blende et 8,79 pour densité. (M. LITTLE.)

#### PHOSPHURE DE CADMIUM.

Le phosphore se combine facilement avec le cadmium ; ce phosphore est gris, doué d'un faible éclat métallique, cassant et très-peu fusible. Chauffé en vases ouverts, il brûle avec une flamme très-vive, et se transforme en phosphate de cadmium. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement de gaz hydrogène phosphoré.

#### ALLIAGES DU CADMIUM.

On admet généralement que le cadmium, quoique lui-même ductile et

malléable, donne naissance à des alliages cassants. Cela est vrai pour les alliages du cadmium avec l'or, le platine, le cuivre, et dans certaines proportions, avec le mercure; c'est ainsi que M. Berthier (*Traité des essais*, t. II, page 530) a décrit un amalgame de cadmium, fusible à 75°, renfermant 21,7 pour 100 de cadmium, d'un blanc d'argent, cristallisable en octaèdres et extrêmement dur et fragile.

Les alliages du cadmium avec le plomb, l'étain, et, dans certaines proportions, avec l'argent et le mercure, sont, au contraire, très-ductiles.

Un alliage de 2 parties d'argent et 1 partie de cadmium, est parfaitement malléable, très-dur et très-tenace. Parties égales d'argent et de cadmium forment un alliage également malléable, mais moins tenace; au contraire, un alliage de 2 parties de cadmium et de 1 partie d'argent est cassant.

Parties égales de cadmium et de mercure constituent un amalgame très-plastique, cohérent et très-malléable; avec 2 de mercure et 1 de cadmium, l'amalgame est presque aussi malléable, mais moins cohérent. Ces alliages sont très-remarquables sous ce rapport, puisque la plupart des amalgames avec d'autres métaux sont excessivement fragiles et cassants.

On connaît certains alliages dans lesquels le cadmium montre des propriétés fluidifiantes remarquables. Ainsi l'alliage formé de 2 parties de cadmium, 2 parties de plomb, et 4 parties d'étain, connu sous le nom d'*alliage de Wood*, est plus fusible que l'alliage correspondant avec le bismuth (alliage fusible de d'Arcet). Dans les alliages avec l'argent et l'antimoine, le cadmium n'augmente nullement la fusibilité.

(M. B. Wood.)

Si les alliages du cadmium et des autres métaux sont exposés à une très-haute température, le cadmium se volatilise.

#### AZOTATE DE CADMIUM. $\text{CdO}, \text{AzO}^5$ .

Ce sel est blanc, très-soluble dans l'eau et même déliquescent; il cristallise en petits prismes qui contiennent 4 équivalents d'eau. On le prépare en traitant le cadmium par l'acide azotique, qui attaque ce métal avec une grande énergie.

#### AZOTITE DE CADMIUM.

L'azotite de cadmium  $\text{CdO}, \text{AzO}^3, \text{HO}$ , forme une masse indistinctement cristalline et déliquescente; on peut le préparer en décomposant l'azotite d'argent par le chlorure de cadmium.

En mélangeant de l'azotite de potasse avec de l'azotate ou de l'acétate de cadmium, on obtient deux sels doubles qui cristallisent successivement, le premier,  $(\text{KO}, \text{AzO}^3), (\text{CdO}, \text{AzO}^3)$ , en prismes quadrangulaires obliques; le second,  $2(\text{KO}, \text{AzO}^3), (\text{CdO}, \text{AzO}^3)$ , en tables très-solubles présentant une réaction alcaline.

(M. J. LANG.)

L'azotite double  $(KO, AzO^3), 2(CdO, AzO^3)$ , cristallisé en cubes, a encore été obtenu par M. Stampe, en évaporant le mélange des deux sels qui le constituent.

PERCHLORATE DE CADMIUM.  $CdO, ClO^7$ .

Le perchlorate de cadmium, quoique déliquescent, peut être obtenu sous la forme de cristaux, en faisant évaporer sa dissolution par la chaleur. Il est soluble dans l'alcool.

CHLORATE DE CADMIUM.  $CdO, ClO^5$ .

Le chlorate de cadmium résulte de la précipitation exacte du chlorate de baryte par le sulfate de cadmium. La liqueur donne, par l'évaporation dans le dessiccateur, des cristaux prismatiques contenant 2 équivalents d'eau. (M. WÆCHTER.)

Le chlorate de cadmium est déliquescent et très-soluble dans l'alcool. Il fond à  $80^\circ$ , et commence à dégager de l'oxygène, en même temps que de l'eau, qui entraîne aussi du chlore. Après la calcination, il reste un mélange d'oxyde et de chlorure de cadmium; ce dernier peut être en grande partie enlevé par l'eau.

BROMATE DE CADMIUM.  $CdO, BrO^5$ .

On obtient le bromate de cadmium en traitant le bromate de baryte par le sulfate de cadmium.

Le bromate neutre bien sec, dissous dans une petite quantité d'ammoniaque concentrée, laisse déposer, par l'évaporation dans le dessiccateur sur de la chaux vive, une poudre blanche cristalline d'un bromate ammoniacal :  $(CdO, BrO^5)^2, 3AzH^3$ .

Ce nouveau sel se décompose sous l'action de la chaleur, ainsi que par une addition d'eau. (M. RAMMELSBERG.)

IODATE DE CADMIUM.  $CdO, IO^5$ .

On prépare l'iodate de cadmium par double décomposition, en traitant l'acétate de cadmium par l'iodate de soude. Si une dissolution d'iodate de soude est versée goutte à goutte dans l'acétate de cadmium, le précipité qui devrait se produire, reste longtemps redissous; mais il finit par se déposer sous forme d'une poudre cristalline anhydre, soluble dans l'acide nitrique aussi bien que dans l'ammoniaque.

SULFATE DE CADMIUM.  $CdO, SO^3$ .

Ce sel est incolore, très-soluble dans l'eau; il cristallise en gros prismes droits rectangulaires, contenant 25,5 pour 100 d'eau ou 4 équivalents. Soumis à l'action de la chaleur, il perd toute son eau de cristal-

lisation sans entrer en fusion, dégage une partie de son acide, et se transforme en un sous-sulfate qu'une température rouge décompose complètement en acide sulfureux, en oxygène et en oxyde de cadmium.

On prépare le sulfate de cadmium en dissolvant le cadmium métallique, l'oxyde ou le carbonate de cadmium dans l'acide sulfurique.

Quand on emploie le cadmium métallique, on ajoute, pour accélérer la réaction, un peu d'acide azotique qui est chassé ensuite par l'évaporation.

M. Hauer a obtenu un sel analogue au précédent par l'évaporation spontanée de la dissolution; mais il renfermerait une quantité d'eau différente et serait représenté par  $3(\text{CdO}, \text{SO}_3), 8\text{HO}$ . Ce sel cristallisé perd 3 équivalents d'eau en devenant opaque, et abandonne le reste à la température du rouge sombre.

Le sulfate précédent est sans doute celui que M. H. Rose a retiré d'une dissolution chaude, et auquel il donne la formule :  $(\text{CdO}, \text{SO}_3)^2, 5\text{HO}$ .

Le sel de M. Hauer a la même composition que le sulfate de didyme avec lequel il est isomorphe.

• Une dissolution acide de sulfate de cadmium concentrée par la chaleur produit une cristallisation mamelonnée d'un sel  $\text{CdO}, \text{SO}_3, \text{HO}$ , qui prend aussi naissance, sous la forme d'une poudre cristalline, quand on ajoute de l'acide sulfurique concentré à une dissolution saturée de sulfate de cadmium. A  $100^\circ$ , ce sel abandonne son eau et devient anhydre.

(MM. KUHN ET HAUER.)

M. Kühn a encore préparé le sulfate  $2(\text{CdO}, \text{SO}_3), \text{HO}$ .

Le sulfate de cadmium anhydre absorbe directement 3 équivalents de gaz ammoniac.

(M. H. ROSE.)

Il forme avec les sulfates alcalins, les sulfates d'ammoniaque et de magnésie les sels doubles suivants :

Le sel  $(\text{KO}, \text{SO}_3), (\text{CdO}, \text{SO}_3), 6\text{HO}$ , d'une préparation assez difficile, et qu'on obtient le mieux en saturant une dissolution acide de bisulfate de potasse par le carbonate de cadmium, et en abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée. Les cristaux se décomposent facilement, même dans leur eau-mère; à l'air, ils deviennent bientôt opaques et efflorescents.

Le sulfate double de cadmium et de soude  $(\text{NaO}, \text{SO}_3), (\text{CdO}, \text{SO}_3), 2\text{HO}$ , obtenu en mêlant à équivalents égaux, les dissolutions des sels qui le constituent, il forme de petits cristaux mamelonnés.

Le sulfate double de cadmium et d'ammoniaque, inaltérable à l'air, brillant et gras au toucher. Il faut le dessécher avec soin pour trouver la véritable quantité d'eau qu'il renferme; car les cristaux en retiennent toujours mécaniquement. A  $100^\circ$ , il perd ses 6 équivalents d'eau.

Et enfin, le sulfate double de cadmium et de magnésie  $(\text{MgO}, \text{SO}_3), (\text{CdO}, \text{SO}_3), 6\text{HO}$ , préparé par M. Schiff, en saturant par de l'acide sulfurique une dissolution formée par moitié des carbonates de cadmium et de magnésie, et en évaporant la liqueur.

Le sulfate de cadmium a été employé comme remède pour les maladies des yeux.

SULFITE DE CADMIUM.  $\text{CdO}, \text{SO}^2$ .

La dissolution du carbonate de cadmium dans l'acide sulfureux étendu donne, par l'évaporation, du sulfite cristallisé et anhydre. Ce sel s'oxyde lentement à l'air, et se dissout difficilement dans l'eau. Chauffé, il dégage de l'acide sulfureux et abandonne de l'oxyde, du sulfure et du sulfate de cadmium.

On obtient encore le sulfite de cadmium en dissolvant l'oxyde de ce métal dans l'acide sulfureux liquide, ou bien par la dissolution du cadmium métallique dans ce même acide, mais alors il se forme en même temps du sulfure de cadmium. Après l'expulsion de l'acide sulfureux en excès, le sel se dépose en petits cristaux blancs, contenant 2 équivalents d'eau, peu solubles dans ce liquide.

Le sulfite de cadmium se combine à l'ammoniaque pour former le composé  $2(\text{CdO}, \text{SO}^2), \text{AzH}^3$ . (M. RAMMELSBURG.)

Un sulfite double d'ammoniaque et de cadmium a été préparé par M. Schüler.

## HYPOSULFATE ET HYPOSULFITE DE CADMIUM.

L'hyposulfate  $\text{CdO}, \text{S}^2\text{O}^5$ , se présente sous la forme d'une croûte saline, imparfaitement cristallisée, d'une saveur très-astringente, et qui se liquéfie rapidement à l'air humide. On l'obtient en dissolvant le carbonate de cadmium dans l'acide hyposulfurique, et en abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée. (M. HEEREN.)

Une dissolution de l'hyposulfate neutre dans l'ammoniaque concentrée, dépose à la longue une poudre blanche cristalline :  $\text{CdO}, \text{S}^2\text{O}^5, 2\text{AzH}^3$ , souvent mêlée d'un sous-sel ; ce composé est détruit par l'alcool ou par l'évaporation à chaud. (M. RAMMELSBURG.)

On prépare l'hyposulfite de cadmium  $\text{CdO}, \text{S}^2\text{O}^2$ , en précipitant l'hyposulfite de baryte par le sulfate de cadmium. Ce sel est tellement soluble dans l'eau et dans l'alcool, qu'on ne peut l'obtenir sous forme solide.

## PHOSPHATES DE CADMIUM.

On prépare le phosphate de cadmium par double décomposition du phosphate de soude ordinaire et d'un sel de cadmium. Il se présente sous la forme d'un dépôt blanc, presque insoluble.

Le pyrophosphate est obtenu d'une manière analogue ; c'est une poudre blanche, soluble dans l'acide sulfureux. En chauffant la dissolution, il se forme au fond du vase des tablettes nacrées.

(M. SCHWARZENBERG.)

## PHOSPHITE ET HYPOPHOSPHITE DE CADMIUM.

Le phosphite de cadmium  $(\text{CdO})^2, \text{PhO}^3$ , se précipite sous forme d'une

poudre blanche, quand on mêle les dissolutions de phosphite d'ammoniaque et de sulfate de cadmium. Chauffé au rouge, il se transforme en phosphate et donne un peu de cadmium réduit.

L'hypophosphite  $\text{CdO}, \text{PhO}$ , est très-soluble, et se dépose en petits cristaux de forme confuse, quand on dissout le carbonate de cadmium dans l'acide hypophosphoreux hydraté. (M. H. ROSE.)

#### CARBONATE DE CADMIUM. $\text{CdO}, \text{CO}^2$ .

Ce corps est blanc, pulvérulent, anhydre, facilement décomposable par la chaleur; on l'obtient par double décomposition en traitant par un carbonate soluble un sel de cadmium en dissolution dans l'eau.

L'oxyde de cadmium attire l'acide carbonique de l'air et se change peu à peu en carbonate.

Une solution de borax versée dans une dissolution de sulfate de cadmium, précipite une poudre blanche de *borate de cadmium*, presque insoluble dans l'eau.

#### CHROMATE DE CADMIUM.

Le chromate neutre de cadmium n'est pas connu.

En saturant l'acide chromique par le carbonate de cadmium, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz acide carbonique, il se forme un sel qui n'a pu être amené à cristallisation.

Quand on précipite une dissolution bouillante de chromate de potasse par une dissolution de sulfate de cadmium, on obtient une poudre cristalline, d'un jaune orangé, qui est un chromate basique  $(\text{CdO})^5, \text{CrO}^3, 8\text{HO}$ . Ce sel, traité par l'ammoniaque, se change en un composé représenté par :  $\text{CdO}, \text{CrO}^3, 2\text{AzH}^3$ . (MM. MALAGUTI ET SARZEAUD.)

#### FULMINATE DE ZINC ET DE CADMIUM.

Le zinco-fulminate de cadmium se produit lorsqu'on décompose le zinco-fulminate de baryte par le sulfate de cadmium, en évaporant la liqueur sur l'acide sulfurique. Il cristallise par l'évaporation spontanée en aiguilles déliées, blanches, opaques, qui tournent au rouge sur-le-champ quand on les fait chauffer. Ce sel est très-peu soluble, une fois qu'il est déposé. Il fait explosion comme les autres fulminates. (M. ED. DAVY.)

#### SULFOSELS DE CADMIUM.

*Sulfotellurite de cadmium.*  $(\text{CdS})^3, \text{TeS}^2$ . — Le sulfotellurite de cadmium se précipite à l'état de poudre jaune, qui, peu à peu, passe au brun foncé.

*Sulfarséniate et sulfarsénite de cadmium.* — Le sulfarséniate de cadmium  $(\text{CdS})^2, \text{AsS}^3$ , forme un précipité jaune clair.

Le sulfarsénite  $(\text{CdS})^2, \text{AsS}^3$ , est aussi d'un jaune pâle, quand il se dépose; mais il devient d'un beau jaune orange en se desséchant. Il fond à

de mi par l'action de la chaleur, et abandonne à la distillation une partie de son sulfure d'arsenic; après quoi, il reste une substance grise, boursofflée, douée de l'éclat métallique, qui se réduit en poudre d'un jaune foncé.

*Sulfocarbonate de cadmium.*  $CdS, CS^2$ . — Le sulfocarbonate de cadmium est jaune-citron; il est soluble dans l'eau.

## EXTRACTION DU CADMIUM.

Lorsqu'on soumet à la distillation un minerai de zinc cadmifère mélangé de charbon, le cadmium, étant plus volatil que le zinc, distille le premier et se rend dans les appareils condensateurs. En fractionnant les produits de cette distillation, on peut obtenir un alliage très-riche en cadmium. Pour retirer ensuite ce dernier métal, on dissout l'alliage de zinc et de cadmium, qui contient presque toujours du cuivre, dans l'acide sulfurique ou dans l'acide chlorhydrique, et l'on-en précipite le cadmium par un excès d'acide sulfhydrique. Le sulfure de cadmium est lavé et repris par l'acide chlorhydrique concentré qui le dissout. Après avoir chassé l'excès de cet acide par l'évaporation, on verse dans la dissolution du carbonate d'ammoniaque en excès; ce réactif forme du carbonate de cadmium insoluble, et redissout, à l'état de carbonates, le cuivre et même le zinc qui ont été précipités par l'hydrogène sulfuré. Le carbonate de cadmium est calciné, puis mêlé à du noir de fumée; on porte le mélange au rouge dans une cornue de grès ou de porcelaine, et il se dégage des vapeurs de cadmium qui se condensent dans le col de la cornue.

Les dissolutions de cadmium précipitées par le zinc donnent un dépôt cristallin de cadmium métallique; mais le métal ainsi préparé retient toujours du zinc.

La plus grande partie du cadmium qu'on trouve dans le commerce des produits chimiques vient des usines de zinc et de la Silésie. On le retire des poussières brunes qui se condensent pendant les quatre premières heures dans les allonges adaptées aux appareils de distillation; ces poussières sont très-riche en oxyde de cadmium; on les mélange avec du charbon en poudre, et on les soumet à une distillation ménagée dans une cornue de fonte.

## TANTALE.

ÉQUIVALENT : Ta = 860,26. (M. H. ROSE.)

---

**HISTORIQUE.** — Ce métal fut découvert en 1801 par M. Hatchett, dans un minéral venant d'Amérique ; on lui donna le nom de *columbium*.

L'année suivante, M. Ekeberg retira de minéraux très-rares provenant de Suède, un métal qu'il crut être nouveau, et auquel il donna, par allusion à la fable de Tantale, le nom de *Tantale*, tiré de la propriété qu'a l'oxyde de ce métal de ne pas se dissoudre dans les acides.

En 1809, M. Wollaston démontra que le tantale et le columbium étaient identiques.

**PROPRIÉTÉS.** — Le tantale, lorsqu'il a été obtenu par la réduction, au moyen du sodium, de la combinaison du fluorure de tantale et du fluorure de sodium, se présente sous la forme d'une poudre noire, ordinairement mélangée avec du tantalate acide de soude. Néanmoins il conduit bien l'électricité. Sa densité est alors comprise entre 10,08 et 10,78. Chauffé à l'air, il brûle avec un vil éclat, en se transformant en acide tantalique. Les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique, et même l'eau régale ne l'attaquent pas, comme Berzelius l'avait déjà remarqué. L'acide fluorhydrique le dissout incomplètement avec dégagement de gaz. Lorsqu'on le traite par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique, il se dissout rapidement, à chaud, en dégageant des vapeurs rougeâtres. Fondu avec du bisulfate de potasse, le tantale métallique se transforme en acide tantalique.

Lorsqu'on chauffe le tantale métallique dans un courant de chlore, il devient incandescent et se convertit en chlorure de tantale qui distille.

(M. H. ROSE.)

**PRÉPARATION.** — On peut préparer le tantale métallique en soumettant le fluorure de tantale et de sodium à une douce chaleur, pour le débarrasser de son humidité, et en le traitant ensuite par le sodium. Au rouge sombre la réaction s'accomplit, avec dégagement de lumière. On obtient, par le refroidissement une masse noire qu'on épuise par l'eau, afin de dissoudre le fluorure de sodium. Il reste du tantale sous forme d'une poudre noire qu'on lave à l'eau et finalement à l'alcool très-faible. Sous le brunissoir, cette poudre prend l'éclat métallique et une teinte gris de fer.

Plusieurs circonstances semblent démontrer que le tantale possède des modifications allotropiques différentes. (BERZELIUS.)

Le tantale existe à l'état d'acide tantalique, et se trouve combiné avec les oxydes de fer, de manganèse, d'yttrium, d'uranium, de tungstène,

dans les minéraux très-rares qui portent les noms de *tantalite* (tantalate de fer et de manganèse), *d'ytrotantalite* (combinaison des acides tantalique et tungstique avec l'yttria et les oxydes de fer et d'uranium).

Le tantale a été trouvé en petites quantités en Finlande, en Bavière, et, il y a quelques années, aux environs de Limoges.

#### COMBINAISON DU TANTALE AVEC L'OXYGÈNE.

On connaît deux degrés d'oxydation du tantale : l'oxyde de tantale et l'acide tantalique.

#### OXYDE DE TANTALE. $Ta_2O_5$ (?).

On a obtenu l'oxyde de tantale en exposant dans un creuset de charbon l'acide tantalique à l'action d'un feu de forge. (BERZELIUS.) Il se présente sous la forme d'une substance gris foncé qui, frottée à l'état pulvérulent, ne possède pas l'éclat métallique, mais dont les plus petites parties sont si dures qu'elles rayent le verre. La poudre n'est attaquée ni par les acides chlorhydrique et azotique, ni même par l'eau régale, ni par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique. L'oxyde de tantale chauffé au rouge, devient incandescent ; mais lorsqu'on le refroidit, il prend une couleur gris-blanchâtre et se transforme en acide tantalique. Mélangé avec le salpêtre, il détone faiblement, lorsqu'on le projette dans un creuset rouge. Fondu avec l'hydrate de potasse, il s'oxyde et se change en acide tantalique qui se combine avec la potasse.

(M. H. ROSE.)

L'oxyde de tantale se rencontre à Kimito, en Finlande, dans une espèce de tantalite qui se distingue des autres en ce que son poids spécifique est plus grand, 7,9 environ, et en ce qu'elle donne, par la trituration une poudre couleur cannelle. C'est un composé d'oxyde de tantale, de fer et de manganèse.

(BERZELIUS.)

On ne connaît pas de combinaison de l'oxyde de tantale avec les acides ; dans les tantalites qui renferment ce corps, il est toujours combiné avec une base ; aussi Berzelius préfère-t-il l'appeler *acide tantaleux*.

#### ACIDE TANTALIQUE. $TaO_5$ .

L'acide tantalique est une poudre blanche qui conserve sa couleur lorsqu'on la chauffe, ou qui prend une très-légère teinte jaunâtre. On l'extrait de la tantalite de Finlande par la méthode indiquée par Berzelius. — On fond le minerai bien porphyrisé avec le bisulfate de potasse ; on traite ensuite et successivement par l'eau, par le sulfure d'ammonium et par l'acide chlorhydrique étendu. L'acide tantalique reste insoluble et combiné avec l'acide sulfurique ; mais il n'est pas pur et retient encore une certaine proportion d'oxyde d'étain. Sa purification est assez pénible ; il faut le faire fondre avec un mélange de carbonate de soude et de soufre, laver pendant très-longtemps à l'eau chaude et achever le lavage avec

de l'eau chargée d'acide chlorhydrique; enfin, pour enlever l'acide tantalique à l'alcali, on doit encore faire fondre avec du bisulfate d'ammoniaque, laver à l'eau chaude et calciner très-lentement dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque.

Pour obtenir l'acide tantalique en dissolution, on le fait fondre avec 10 parties de bisulfate d'ammoniaque; quand l'acide n'a pas été trop fortement calciné, la fusion réussit très-bien dans un vase de verre, et produit une liqueur parfaitement limpide; on traite, après refroidissement, par une grande quantité d'eau froide, de manière à éviter toute élévation de température. La matière se dissout entièrement, et la dissolution est très-claire. Si, au contraire, l'acide a été fortement calciné, une seule fusion avec le bisulfate ne suffit pas pour le rendre soluble en entier; il faut fondre de nouveau la partie non dissoute, et répéter cette opération cinq ou six fois.

Dans tous les cas, on peut précipiter l'acide tantalique obtenu en dissolution, en chauffant la liqueur jusqu'à 40 ou 50°. Le précipité retient toujours de l'acide sulfurique, qu'on ne peut lui enlever que par une très-forte calcination.

L'acide tantalique est obtenu à l'état d'hydrate en décomposant par l'eau le chlorure de tantale: cet hydrate est amorphe quand l'eau est en excès; il présente une forme cristalline dans le cas contraire. Sous ces deux états, il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans l'ammoniaque. Sa composition doit répondre à la formule:  $3\text{TaO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . A 100° il paraît perdre une partie de son eau de combinaison, qu'il abandonne entièrement au rouge sombre, en produisant une vive lumière.

L'acide tantalique anhydre présente de grandes variations dans sa densité, suivant la température à laquelle il a été soumis: M. Rose a déterminé cette densité pour l'acide tantalique obtenu en décomposant le chlorure par l'eau, et qu'il a chauffé progressivement plus fort et plus longtemps. Le tableau suivant présente les résultats trouvés: l'acide déshydraté au rouge sombre avait pour densité 7,109.

	Densité.
Le même acide chauffé au rouge pendant 1 heure.....	7,274
— — — — — 3 1/2.....	7,383
— — — — — 5.....	7,529
— — — — — 6.....	7,536
— — — — — 7.....	7,914
— — — — — au four à vent.....	7,994
— — — — — au four à porcelaine.....	7,652

L'acide chauffé pendant une heure et pendant trois heures et demie est resté amorphe: chauffé pendant cinq, six et onze heures et au four à vent, il est devenu cristallin. L'acide retiré du four à porcelaine et amorphe est d'une densité notablement moindre que celle de l'acide chauffé au four à vent. Cependant, M. H. Rose a produit, au four à

porcelaine, de l'acide tantalique cristallisé, dont la densité était 8,257.

Au chalumeau, l'acide tantalique n'est pas modifié. Il se dissout très-bien dans le sel de phosphore, et forme une perle incolore, qui n'éprouve aucun changement dans la flamme intérieure. Avec un fort excès d'acide, elle prend une faible couleur jaune qui disparaît par le refroidissement. Sur le fil de platine, avec le borax en petite quantité, l'acide tantalique donne une perle claire et incolore.

L'acide tantalique fondu avec la soude, sur le charbon, produit une effervescence, mais il ne donne pas de perle, et n'est pas réduit.

## TANTALATES DE POTASSE.

L'acide tantalique est un acide très-faible qui ne déplace pas l'acide carbonique par voie humide; par voie sèche, il décompose assez facilement les carbonates alcalins, et se dissout rapidement dans les alcalis caustiques en fusion. Les tantalates de potasse sont solubles dans l'eau; mais il est impossible de les obtenir cristallisés et de déterminer leur composition exacte, à cause de la forte proportion d'alcali et de carbonate alcalin qu'ils renferment toujours.

En traitant pendant longtemps par l'alcool le produit de la fusion de l'acide tantalique avec la potasse, on laisse insoluble un tantalate dont la composition se rapproche de la formule :  $\text{KO}, (\text{TaO}^2)^2 + \text{Aq}$ .

M. H. Rose considère cette matière comme un mélange de tantalate neutre de potasse avec une petite quantité de carbonate alcalin, que l'alcool ne peut dissoudre.

Lorsqu'on fait fondre le composé précédent avec du carbonate d'ammoniaque et du sel ammoniac, on enlève à l'acide tantalique une forte proportion de potasse, et, en traitant par l'eau, on laisse insoluble un tantalate acide, auquel M. H. Rose attribue la formule :  $\text{KO}, (\text{TaO}^2)^6$ .

Le tantalate neutre ne se dissout qu'en partie dans l'eau; la solution se trouble par l'ébullition et laisse déposer un tantalate acide qui contient :

Acide tantalique.....	84,70
Potasse.....	8,05
Eau.....	7,25
	<hr/>
	100,00

Ces nombres conduisent à la formule :  $\text{KO}, (\text{TaO}^2)^6, 3\text{HO}$ .

On ne peut obtenir le tantalate de potasse en dissolution claire et stable qu'en présence d'un excès d'alcali.

M. H. Rose a encore découvert et analysé plusieurs tantalates de potasse auxquels il donne les formules suivantes :

$5\text{KO}, 4\text{TaO}^2$ ;	$\text{KO}, 4\text{TaO}^2, 3\text{HO}$ ;
$2\text{KO}, \text{TaO}^2 + 5(\text{KO}, \text{CO}^2)$ ;	$2\text{KO}, 9\text{TaO}^2$ ;
$\text{KO}, 4\text{TaO}^2$ ;	$\text{KO}, 5\text{TaO}^2$ .

## TANTALATES DE SOUDE.

Le tantalate de soude peut être obtenu plus aisément que celui de potasse, parce qu'il est insoluble dans les dissolutions de soude et de carbonate de soude. A cet effet, on fond au rouge 1 partie d'acide tantalique avec 2 parties de soude hydratée, et on dissout dans l'eau bouillante la masse saline refroidie. La liqueur laisse déposer, par l'évaporation, de petites tables hexagonales de tantalate neutre; leur composition est la suivante :

Acide tantalique.....	63,11
Soude.....	11,74
Eau.....	25,15
	100,00

Elle est représentée très-exactement par la formule :  $\text{NaO}, (\text{TaO}^2)^2, 8\text{HO}$ . Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau froide, un peu plus solubles dans l'eau bouillante. A la température de  $13^{\circ},5$ , il faut 493 parties d'eau pour dissoudre 1 partie de tantalate; à l'ébullition, il suffit de 162 parties d'eau. Quand on les chauffe, ils perdent leur eau de cristallisation sans fondre. Par la calcination, ils deviennent insolubles.

(M. R. HERMANN.)

Le tantalate de soude est réduit partiellement par la vapeur de phosphore à une haute température. En épuisant le produit de la réaction par l'eau, on obtient une masse noire qui renferme 6 à 7 pour 100 de tantale métallique.

(M. H. ROSE.)

Les sels suivants ont encore été étudiés par M. H. Rose :

$2\text{NaO}, \text{TaO}^2;$	$4\text{NaO}, 9\text{TaO}^2;$
$\text{NaO}, \text{TaO}^2;$	$\text{NaO}, 9\text{TaO}^2;$
$2\text{NaO}, 5\text{TaO}^2;$	$\text{NaO}, 12\text{TaO}^2.$
$\text{NaO}, 3\text{TaO}^2;$	

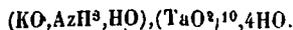
Les quatre dernières combinaisons sont hydratées.

Le tantalate  $\text{NaO}, 16\text{TaO}^2$ , a aussi été décrit par M. ØEsten.

## TANTALATES D'AMMONIAQUE.

L'acide tantalique ne se combine pas directement avec l'ammoniaque, qui le précipite de ses dissolutions acides. En décomposant un tantalate neutre par du sel ammoniac, on obtient un précipité de tantalate acide d'ammoniaque presque entièrement insoluble dans l'eau : sa composition paraît se rapprocher de la formule :  $(\text{AzH}^3, \text{HO}), (\text{TaO}^2)^2, 6\text{HO}$ .

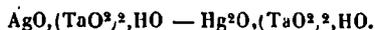
Quand on mélange les dissolutions de chlorure d'ammonium et de tantalate de potasse, on obtient un sel double :



Le *tantalaté de baryte*, préparé par double décomposition, paraît avoir pour formule :  $(\text{BaO})^2, (\text{TaO}^2)^3, 3\text{HO}$ .

Le *tantalaté de magnésie*, produit de la même manière, a pour composition :  $\text{MgO}, (\text{TaO}^2)^2, \frac{5}{2}\text{HO}$ ,

Par double décomposition, on peut obtenir également des *tantalatés neutres d'argent et d'oxydure de mercure* :



CARACTÈRES DISTINCTIFS DES TANTALATES ALCALINS.

Les dissolutions des tantalates alcalins donnent des précipités dans presque toutes les dissolutions des sels neutres métalliques. La plupart de ces précipités sont des tantalates neutres, ce qui rapproche les combinaisons de l'acide tantalique de celles de l'acide antimonique (voir plus loin).

Les acides les plus faibles déplacent partiellement ou en totalité l'acide tantalique de ses combinaisons avec la potasse.

Le tantalaté de soude est précipité par les sels neutres alcalins, azotates, sulfates et chlorures; dans ces réactions, il y a toujours séparation partielle de l'alcali : les précipités sont des tantalatés acides. Avec les sels ammoniacaux, on obtient un précipité de tantalaté acide d'ammoniaque.

Ces actions sont très-lentes; les précipités ne sont bien rassemblés qu'au bout d'un temps assez long.

Les tantalates alcalins présentent avec les réactifs les caractères suivants :

*Acide sulfurique.* — Précipité d'acide tantalique, insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans un grand excès d'acide chlorhydrique.

*Acide chlorhydrique.* — Précipité soluble en entier dans un excès d'acide.

*Acide azotique.* — Même réaction.

*Acide phosphorique.* — Le précipité se produit toujours, même dans les liqueurs très-étendues.

*Acides arsénique et arsénieux.* — Ces deux acides n'occasionnent qu'un léger trouble.

*Acides acétique et oxalique.* — Précipité lent, qui peut se redissoudre par l'ébullition dans un excès d'acide oxalique.

*Acides tartrique et citrique.* — Pas de précipité, même si la liqueur est ammoniacale.

*Acide cyanhydrique et cyanures solubles.* — Aucune réaction n'est produite.

*Prussiates.* — Dans la dissolution de tantalaté de soude, le prussiate jaune donne un précipité jaune, seulement quand on ajoute un petit excès d'acide : la réaction n'a pas lieu en présence de l'acide tartrique.

Le prussiate rouge se comporte à peu près de la même manière.

*Acides tannique et gallique.* — La teinture de noix de galle ne donne

Aucun précipité; si l'on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique, on obtient un précipité jaune.

L'acide tantalique précipité d'abord par un acide est encore coloré en jaune par ces agents chimiques. L'acide tartrique empêche ou du moins retarde beaucoup cette coloration.

L'acide tantalique se colore très-légèrement en bleu par le contact prolongé du zinc en présence de l'acide sulfurique. Avec l'acide chlorhydrique la coloration n'a pas lieu.

En traitant par le zinc la dissolution obtenue en fondant l'acide tantalique avec du bisulfate d'ammoniaque, on a une teinte bleue plus prononcée, surtout quand on ajoute un peu d'acide chlorhydrique. Cette teinte bleue serait due, d'après Berzelius, à la formation d'un *tantalate d'oxyde de tantale*.

#### DOSAGE DE L'ACIDE TANTALIQUE.

L'acide tantalique peut être séparé de la plupart de ses combinaisons au moyen de l'acide sulfurique, avec lequel il forme un composé insoluble; on le sépare surtout facilement par ce moyen, de la plupart des bases qui forment avec l'acide sulfurique des sels solubles dans l'eau. Après avoir lavé le sulfate d'acide tantalique, ce qui lui fait perdre une partie de son acide sulfurique, on le calcine afin d'en séparer entièrement ce dernier acide, et on détermine son poids. Pour accélérer la volatilisation de l'acide sulfurique, on introduit dans le creuset, avant la calcination, un peu de carbonate d'ammoniaque.

L'acide tantalique, récemment préparé, se dissout dans les autres acides, et peut en être précipité par l'acide sulfurique étendu, en faisant bouillir la dissolution. Cependant, s'il y a de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique, la totalité de l'acide tantalique n'est pas précipitée.

La précipitation s'effectue complètement dans les dissolutions acides, au moyen de l'ammoniaque. Si donc, dans une liqueur acide, l'acide tantalique n'a pas été entièrement précipité par l'acide sulfurique, les dernières traces restées dissoutes peuvent être séparées complètement par l'ammoniaque.

Les combinaisons naturelles de l'acide tantalique, ou *tantalites*, résistent à l'action dissolvante des acides; pour en opérer la décomposition on les calcine au rouge avec du carbonate de potasse ou de la potasse hydratée.

On fait fondre avec du carbonate de potasse, dans un creuset de platine, la tantalite réduite en poudre fine, qui contient, outre l'acide tantalique, du protoxyde de fer, de manganèse et de petites quantités d'acide tungstique et de bioxyde d'étain, et l'on traite la masse fondue par l'eau qui dissout le tantalate et le manganate vert de potasse, tandis que le résidu contient surtout du sesquioxyde de fer et une grande quantité de tantalate acide de potasse. En faisant bouillir la dissolution verte avec un excès d'acide sulfurique étendu, l'acide tantalique

qu'elle renferme s'en sépare à un état de très-grande pureté. Mais si on traite de la même façon le résidu insoluble dans l'eau, l'acide tantalique qui se sépare n'est pas pur de toute trace de potasse. Il faut, après l'avoir bien lavé, le faire fondre avec du sulfate d'ammoniaque, traiter par l'eau la masse fondue et faire bouillir le tout, filtrer, laver et calciner. — Dans les liqueurs filtrées, on détermine les oxydes du fer et du manganèse par les procédés connus.

La meilleure méthode, pour décomposer les combinaisons de l'acide tantalique, est la fusion avec le bisulfate de potasse, que Berzelius a recommandé le premier, et qui a été employée pour la préparation de cet acide. Le produit obtenu n'est cependant pas aussi pur que celui qui est précipité par l'acide sulfurique des dissolutions des tantalates alcalins. On le purifie comme il a été dit lors de sa préparation.

Lorsque l'acide tantalique a été séparé des substances étrangères qui l'accompagnaient et lorsqu'on en a déterminé la quantité, il est nécessaire de vérifier d'abord, par une analyse qualitative; si l'acide obtenu est réellement de l'acide tantalique, puis de s'assurer s'il est pur. Le meilleur moyen est de transformer l'acide tantalique en chlorure de tantale, par la méthode qui sera décrite plus loin. Lorsqu'on n'a pas fait fondre l'acide tantalique avec un mélange de carbonate de soude et de soufre, et lorsqu'on l'a traité seulement à l'état humide par le sulfure d'ammonium, le chlorure obtenu contient ordinairement des traces de chlorure rouge de tungstène; il est, en outre, mélangé quelquefois de très-petites quantités de chlorure d'étain et de chlorure de titane. On peut également reconnaître, au chalumeau, la présence d'une légère trace de bioxyde d'étain.

#### SÉPARATION DE L'ACIDE TANTALIQUE DES OXYDES MÉTALLIQUES ET DES OXYDES TERREUX.

Comme l'acide tantalique est, avec l'acide silicique et les acides du niobium, du petit nombre des corps qui ne sont pas dissous par l'acide sulfurique, on peut, au moyen de ce dernier, séparer l'acide tantalique de presque tous les autres oxydes, lorsqu'ils se trouvent dans des combinaisons qui peuvent être décomposées par l'acide sulfurique.

On peut aussi employer la fusion avec le bisulfate de potasse, et cette méthode doit même être préférée à tous les autres modes de décomposition des tantalates.

Les bases avec lesquelles l'acide tantalique se rencontre dans la nature, tant dans les tantalites que dans les yttrotalantites, sont la chaux, l'yttria, l'oxyde d'uranium, la magnésie, les protoxydes de fer et de manganèse, ainsi que de très-petites quantités d'acide tungstique, de bioxyde d'étain, de sesquioxyde de baryum, de bioxyde de cuivre et de bioxyde de plomb. Pour en séparer l'acide tantalique, on fait fondre la combinaison avec six ou huit fois son poids de bisulfate de potasse; et on obtient, comme on le sait, de l'acide tantalique impur, que l'on purifie du

bioxyde d'étain et de l'acide tungstique au moyen du carbonate de soude et du soufre.

La liqueur obtenue en traitant par l'eau le produit de la fusion du minéral avec le bisulfate de potasse, est soumise à l'action de l'hydrogène sulfuré, qui en précipite du sulfure de cuivre et du sulfure de plomb en quantité peu considérable, que l'on pèse, après les avoir grillés dans un petit creuset de porcelaine.

La liqueur filtrée est additionnée d'un excès d'ammoniaque, après en avoir chassé l'hydrogène sulfuré, et avoir transformé le protoxyde de fer en sesquioxyde; on filtre à l'abri de l'air et sans avoir chauffé. Le précipité, qui est composé d'yttria, de sesquioxyde de cérium, de sesquioxyde d'uranium et de sesquioxyde de fer, est dissous, toujours sans être chauffé, dans l'acide chlorhydrique; on ajoute un excès de carbonate de baryte et on laisse digérer le tout pendant plusieurs heures à la température ordinaire, en ayant soin d'agiter fréquemment.

Le résidu insoluble est composé de sesquioxyde d'uranium et de sesquioxyde de fer, plus de l'excès de carbonate de baryte. Pour séparer les deux oxydes du carbonate, on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique; la baryte est séparée par l'acide sulfurique, et, dans la liqueur filtrée, on précipite les oxydes par l'ammoniaque. On sépare ensuite ces deux corps en les calcinant dans une atmosphère de gaz hydrogène. — Les oxydes non précipités par le baryte sont l'yttria et le protoxyde de cérium. Après avoir séparé la baryte par l'acide sulfurique, on les précipite par l'ammoniaque, et on les sépare par le sulfate de potasse.

Dans la liqueur filtrée après addition de l'ammoniaque, il se trouve encore des traces de chaux et de magnésie que l'on peut déterminer par les méthodes connues.

L'analyse est beaucoup plus facile lorsque la combinaison se décompose complètement par la digestion avec l'acide sulfurique concentré. L'acide tantalique obtenu est alors exempt de fer, mais il contient du bioxyde d'étain et de l'acide tungstique qu'on lui enlève par le carbonate de soude et le soufre. On traite la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré qui en précipite des sulfures de cuivre, de plomb et de tungstène.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'ACIDE TANTALIQUE ET DES OXYDES DU FER ET DU MANGANÈSE.

On peut effectuer cette séparation en faisant chauffer la combinaison avec de l'acide sulfurique concentré, ou en la faisant fondre avec du bisulfate de potasse. Dans les deux cas, l'acide tantalique reste insoluble quand on traite par l'eau la masse fondue.

L'acide tantalique peut encore être séparé du sesquioxyde de fer, en calcinant le composé dans une atmosphère d'hydrogène, et en séparant le fer réduit de l'acide au moyen de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique étendus.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'ACIDE TANTALIQUE ET DE LA ZIRCONÉ.

Dans l'analyse d'une tantalite qui renferme une petite quantité de zircone, on ne peut chauffer avec l'acide sulfurique concentré qui dissoudrait cette dernière. On ne doit pas non plus faire fondre avec du bisulfate de potasse.

En employant ce dernier moyen, on peut cependant obtenir la zircone en trois fractions, quand la matière à analyser ne contient qu'une petite quantité de cette base. Après la fusion, on traite la masse par l'eau, et dans la liqueur filtrée, on trouve la première fraction. On précipite, par l'hydrogène sulfuré, les traces de cuivre, et le fer et le manganèse à l'état de sulfures au moyen de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium. Ces sulfures sont dissous dans l'acide chlorhydrique, et le fer, après sa transformation en sesquioxyde, est précipité par le succinate d'ammoniaque. C'est alors que, dans la liqueur filtrée, l'ammoniaque précipite une seconde et très-petite fraction de la zircone. La troisième fraction se sépare lorsqu'on dissout, dans l'acide chlorhydrique, le sesquioxyde de fer calciné. (M. CHANDLER.)

## SÉPARATION DE L'ACIDE TANTALIQUE, DE LA GLUCINE, DE L'ALUMINE, DE LA MAGNÉSIE ET DE LA CHAUX.

On opère ces séparations au moyen de l'acide sulfurique. Si la combinaison de l'acide tantalique et de la magnésie a été calcinée, on emploie la fusion avec le bisulfate de potasse.

## SÉPARATION DE L'ACIDE TANTALIQUE ET DE LA BARYTE.

Cette opération est très-difficile. Lorsque la combinaison n'a pas été calcinée, on doit la traiter par l'acide azotique, qui précipite la baryte à l'état d'azotate. On dessèche et on dissout dans l'eau, ce qui donne, comme résidu, un peu d'acide tantalique. En recommençant plusieurs fois, on peut complètement séparer cet acide.

Au lieu d'acide azotique, on peut employer de l'acide chlorhydrique, en évitant, toutefois, un excès d'acide.

La décomposition du tantalate de baryte s'effectue bien mieux lorsqu'on le mélange avec du chlorure d'ammonium. On calcine le mélange jusqu'à volatilisation du chlorure, et on répète cette opération jusqu'à ce que le poids de la masse calcinée ne se modifie plus. Le résidu est formé d'acide tantalique, mélangé de chlorure de baryum, qu'on sépare ensuite en traitant par l'eau. (M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'ACIDE TANTALIQUE ET DES OXYDES ALCALINS.

Si la combinaison est neutre, ou même formée d'acide tantalique et d'oxydes alcalins renfermant un excès de potasse hydratée, elle est complètement soluble dans l'eau, et on peut opérer sa décomposition par

l'acide sulfurique. En faisant bouillir, l'acide tantalique se sépare complètement à l'état de sulfate qu'on dessèche et qu'on calcine avec un peu de carbonate d'ammoniaque.

Si le tantalate est acide et n'a pas été fortement calciné, on le fait fondre avec du bisulfate d'ammoniaque. La masse fondue, traitée par l'eau, donne un précipité d'acide tantalique sous l'action de la chaleur.

Lorsque, au contraire, le tantalate a été soumis à une chaleur intense, il ne se dissout pas complètement dans le bisulfate d'ammoniaque. On doit alors, après avoir dissous dans l'eau la masse fondue, séparer par décantation la liqueur du sel resté insoluble, et le faire fondre de nouveau avec une plus grande proportion de bisulfate.

Lorsque le tantalate alcalin est complètement soluble dans l'eau, on peut le décomposer en le faisant bouillir avec du chlorure d'ammonium, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Cette méthode est surtout applicable au tantalate neutre de soude.

Une très-bonne méthode de séparation, dans les combinaisons solubles et par conséquent neutres, est celle qui consiste à précipiter l'acide tantalique, au moyen du nitrate de protoxyde de mercure, à l'état de tantalate de mercure. Le précipité est calciné fortement et donne pour résidu, de l'acide tantalique très-pur. (M. H. ROSE.)

#### CHLORURE DE TANTALE. $TaCl_3$ .

Le chlorure de tantale, correspondant à l'acide tantalique, lorsqu'il est pur de toute trace de bichlorure d'étain et de chlorure rouge de tungstène, est solide, jaunâtre, volatil, et forme, par la fusion, une liqueur jaune. Il paraît souvent blanchâtre lorsqu'il contient une petite quantité d'oxychlorure et lorsqu'on n'a pas eu soin, dans sa préparation, de se mettre à l'abri de l'eau et de l'air atmosphérique.

On n'obtient le chlorure exempt d'oxychlorure qu'en le faisant passer d'une place à une autre dans une atmosphère de chlore. Dans ce cas, il doit se volatiliser complètement dans cette atmosphère sans laisser le plus petit résidu d'acide blanc non volatil.

Exposé à l'air, le chlorure de tantale donne des vapeurs d'acide chlorhydrique, mais il n'est pas déliquescant. Lorsqu'il est récemment préparé, il fait entendre un sifflement quand on le verse dans l'eau; il se décompose en hydraté d'acide tantalique qui se précipité et en acide chlorhydrique qui, vu sa petite quantité, ne dissout pas sensiblement d'acide tantalique, mais forme une liqueur opaline.

Si l'on verse de l'acide chlorhydrique sur le chlorure de tantale, il se dissout, même à froid, et forme une liqueur trouble qui se prend, au bout de quelque temps, en une gelée opaline assez épaisse. Quand l'acide chlorhydrique est bouillant, le chlorure ne s'y dissout pas en entier, et, après refroidissement, la dissolution ne se coagule pas.

L'acide sulfurique ajouté à la liqueur précédente étendue d'eau, y produit un précipité volumineux. Le même acide concentré, versé sur le

chlorure de tantale, dégage de l'acide chlorhydrique sans qu'il se produise de chaleur, et le chlorure se dissout à froid ou avec l'aide d'une très-faible chaleur en produisant une liqueur parfaitement claire. Elle se prend, par le refroidissement, en une gelée blanche opaline, quand on l'a fait bouillir.

On peut préparer le chlorure de tantale en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange d'acide tantalique et de charbon chauffé au rouge. Il est indispensable, pour obtenir un produit pur, d'opérer sur de l'acide tantalique soigneusement débarrassé d'acide stannique.

Les analyses du chlorure de tantale n'ont pas donné des résultats aussi concordants que l'exigent les déterminations des poids atomiques. Ce chlorure solide; volatil, volumineux, difficilement cristallisable, condense un léger excès de chlore et renferme toujours un peu d'oxychlorure.

Les expériences les plus concluantes ont donné pour la composition moyenne du chlorure de tantale les nombres suivants :

Tantale.....	81,14
Chlore.....	50,75

D'après cela l'acide tantalique renfermerait :

Tantale.....	81,14
Oxygène.....	18,86

Ces résultats diffèrent notablement de ceux qu'avait obtenus Berzelius, et d'après lesquels l'acide tantalique ne contiendrait que 11,51 pour 100 d'oxygène.

Le bromure de tantale, préparé comme le chlorure, et débarrassé de l'excès de brome, est une substance jaunâtre.

L'iodure de tantale n'a pas encore été obtenu.

#### FLUORURE DE TANTALE.

On obtient le fluorure de tantale en traitant l'acide tantalique hydraté par l'acide fluorhydrique, qui, comme on sait, le dissout même à la température ordinaire. En chauffant la dissolution, le fluorure de tantale se précipite.

Ce corps n'est ni décomposé, ni volatilisé par l'action de la chaleur rouge; il faut l'exposer pendant longtemps à une atmosphère d'ammoniacque pour qu'il abandonne tout son fluor. Il se dissout dans l'eau sans la colorer. Évaporée à 30°, la dissolution laisse déposer des cristaux qui paraissent être une combinaison d'acide fluorhydrique et de fluorure de tantale, c'est-à-dire de l'acide *hydrofluotantalique*. (BERZELIUS.)

M. Rose a confirmé les observations de Berzelius sur la tendance du

fluorure de tantale à se combiner aux autres fluorures. Il regarde le fluorure double de tantale et de potassium comme une combinaison des fluorures  $TaFl^2, KFl$  et  $(TaFl^2)^2, KFl$ .

Le fluorure double de tantale et de sodium est représenté par la formule  $TaFl^2, NaFl$ .

#### SULFURE DE TANTALE.

On obtient une combinaison du tantale avec le soufre en réduisant, au rouge-blanc, l'acide tantalique par le sulfure de carbone. Le sulfure de tantale, ainsi préparé, est gris-noir, mais il prend l'éclat métallique et la couleur du laiton quand on le frotte dans un mortier d'agate. C'est un bon conducteur de l'électricité. Le chlore ne l'attaque que faiblement à la température ordinaire. Lorsqu'on le chauffe, il se forme du chlorure de soufre et du chlorure de tantale volatil, et il reste un produit noir formé par du sulfure de tantale fortement agrégé.

Le sulfure de tantale ne correspond pas, par sa composition, à l'acide tantalique, mais il renferme probablement 2 équivalents de tantale et 3 équivalents de soufre.

Lorsqu'on réduit le chlorure de tantale par l'hydrogène sulfuré à une température rouge, on obtient un sulfure d'une densité moindre que celle du précédent. Il est noir, et se présente quelquefois sous la forme de croûtes cristallines jaunes qui ressemblent assez au sulfure de fer.

Il conduit bien l'électricité; le chlore l'attaque à la température ordinaire. Sa composition est représentée, comme celle du premier sulfure, par la formule  $Ta^2S^3$ . (M. H. ROSE.)

---

Lorsqu'on fait passer du cyanogène sur de l'acide tantalique, il se forme de l'azoture de tantale mélangé de *cyanure de tantale*. Cette dernière combinaison n'a pas encore été étudiée.

#### AZOTURE DE TANTALE. $Ta^3Az^2$ .

L'azoture de tantale est une poudre noire qui, par le frottement avec un corps dur, prend l'éclat métallique. Cette poudre conduit bien l'électricité et brûle à l'air quand on la chauffe jusqu'au rouge. L'azoture de tantale fondu avec la potasse hydratée, s'oxyde et forme du tantalate de potasse : il se produit un abondant dégagement d'ammoniaque.

De même que le tantale métallique, l'azoture de tantale n'est pour ainsi dire pas attaqué par l'acide azotique, ni même par l'eau régale à la température de l'ébullition; mais il se dissout, à la température ordinaire, dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique avec production de vapeurs rougeâtres.

On l'obtient en très-petite quantité en faisant passer, au rouge intense, du gaz ammoniac sur l'acide tantalique. Il se forme en plus grande pro-

portion, quand on fait passer du cyanogène sur le même acide; mais il est alors mélangé de cyanure de tantale.

Le meilleur moyen d'avoir l'azoture de tantale à l'état de pureté, est de faire réagir à chaud le gaz ammoniac sur le chlorure de tantale.

(M. H. ROSE.)

#### ALLIAGES DE TANTALE.

On connaît peu de combinaisons du tantale avec d'autres métaux. On parvient à l'allier avec le fer et le manganèse au moyen du charbon. Quand on traite ces composés par l'acide chlorhydrique, le tantale reste insoluble, et se sépare à mesure que l'autre métal se dissout, sous forme d'une poudre noire qui contient probablement du charbon.

(BERZELIUS.)

#### SULFATES D'ACIDE TANTALIQUE.

On obtient les combinaisons de l'acide sulfurique avec l'acide tantanique, en fondant celui-ci avec du sulfate acide de potasse, et en épuisant la masse par l'eau bouillante, ou en fondant le tantalate de soude avec du sulfate acide de potasse. Dans ce dernier cas, il se produit une masse entièrement soluble dans l'eau et qui laisse déposer, par l'ébullition, un précipité gélatineux, qui n'est autre que du sulfate d'acide tantanique.

(M. R. HERMANN.)

## NIOBIUM.

ÉQUIVALENT : Nb = 610,26. (M. H. ROSE.)

---

HISTORIQUE. — Il y a quelques années, M. H. Rose constata dans la columbite de Bodenmais (Bavière), la présence de deux acides tout à fait analogues à l'acide tantalique; il les regarda d'abord comme ayant pour radicaux deux métaux différents et nouveaux, qu'il nomma *niobium* et *pélopium*, de Niobé et de Pélops, afin de rappeler la grande ressemblance de ces corps avec le tantale.

M. H. Rose a reconnu récemment que les acides *niobique* et *pélopique* étaient les résultats de deux degrés d'oxydation du même métal, auquel il a conservé le nom de niobium.

Depuis cette époque, le niobium a été rencontré dans un grand nombre de minéraux; M. H. Rose l'a trouvé dans la columbite de l'Amérique du Nord et dans la samarskite; d'après M. Weber, il existerait dans la fergusonite, et M. Forbes, dans ses analyses de l'euxénite de Tromœ et de la tyrite, l'aurait obtenu en proportions notables.

PROPRIÉTÉS. — Le niobium métallique constitue une poudre noire; il conduit l'électricité; sa densité est d'environ 6,30 à 6,67. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il en absorbe l'oxygène avec une vive incandescence et se transforme en acide hyponiobique ( $\text{Nb}^2\text{O}^3$ ). L'augmentation de poids qu'il subit pendant cette oxydation (20,61 à 22,16 p. 100), n'est pas aussi considérable que l'exigerait la formule précédente, par la raison que le niobium métallique n'a pas été obtenu à l'état de pureté parfaite.

Lorsqu'on chauffe le niobium dans un courant de chlore, il se transforme, avec un vif dégagement de chaleur et de lumière, en deux chlorures. A l'état sec, il ne se dissout que partiellement et lentement dans l'acide chlorhydrique; mais lorsqu'on le chauffe encore humide avec cet acide étendu, il se dissout complètement avec dégagement de chaleur. La solution incolore donne avec l'ammoniaque un abondant et volumineux précipité brun qui s'oxyde par le lavage sur le filtre, et finit par se transformer en un acide parfaitement blanc. Ce précipité brun paraît être un degré d'oxydation inférieur à l'acide hyponiobique.

L'acide nitrique ne dissout pas le niobium; l'acide sulfurique en grand excès le dissout à chaud, en formant une solution brune.

Fondu avec du bisulfate de potasse, le niobium s'oxyde et se transforme en acide hyponiobique.

L'acide fluorhydrique le dissout à chaud en dégageant de l'hydrogène.

La dissolution est très-rapide lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à l'acide fluorhydrique.

Par l'ébullition avec la potasse caustique, le niobium se dissout peu à peu en formant de l'hyponiobate de potasse. Cette oxydation se fait rapidement quand on fond le métal avec du carbonate de potasse.

(M. H. ROSE.)

PRÉPARATION. — On décompose par le sodium les combinaisons que forment le fluorure et le sesquifluorure de niobium avec les fluorures alcalins. L'opération s'exécute dans un petit creuset en fer dans lequel on dépose, par couches alternatives, le fluorure double et le sodium réduit en plaques minces. On expose le creuset pendant dix minutes à une chaleur rouge intense. Après le refroidissement, on obtient une masse noire que l'on traite avec précaution par l'eau froide. Il reste une poudre noire qu'on lave à l'eau bouillante, puis à l'alcool étendu.

Pour préserver le sodium et le fluorure de l'oxydation, il est bon de disposer une couche de chlorure de potassium sur le mélange dans le creuset.

M. H. Rose a aussi préparé le niobium en réduisant, par la vapeur de phosphore, de l'hyponiobate de soude chauffé au rouge dans un tube. La masse, épuisée par l'eau, laisse le métal sous la forme d'une poudre noire. Le produit obtenu n'est pas pur, car il ne renferme en réalité que 62,55 p. 100 de niobium.

#### COMBINAISONS DU NIOBIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Comme on l'a déjà dit, M. H. Rose a trouvé deux degrés d'oxydation du niobium, l'acide hyponiobique  $Nb^2O^3$ , qu'il avait d'abord appelé *acide niobique*, et l'acide niobique  $NbO^2$ , nommé d'abord par lui *acide pélopique*.

#### ACIDE HYPONIOBIQUE. $Nb^2O^3$ .

L'acide hyponiobique offre beaucoup de ressemblance avec l'acide niobique de sorte qu'il est facile de les confondre. On ne peut transformer par aucun moyen d'oxydation l'acide hyponiobique en acide niobique, et l'on en connaît très-peu qui permettent de réduire ce dernier acide en acide hyponiobique; encore n'y réussit-on que très-incomplètement. Voici les procédés à l'aide desquels on prépare l'acide hyponiobique :

1° On dissout le chlorure blanc ou *chloride hyponiobique*, comme l'appelle M. H. Rose, dans l'acide sulfurique concentré; on chauffe la solution additionnée d'eau froide, et à l'ébullition l'acide se précipite.

2° On fond avec du bisulfate de potasse les minéraux qui contiennent l'acide niobique, savoir : les columbités de Bodenmais et celles de l'Amérique septentrionale, la samarskite, l'euxénite, la fergusonite, la tyrite, etc., et l'on traite la masse fondue par l'eau. Dans les columbités,

l'acide se trouve combiné avec des bases et y constitue le seul élément électro-négatif; dans les autres minéraux cités, on rencontre, indépendamment, de l'acide hyponiobique, d'autres acides ou des oxydes capables de se combiner aux bases. Il est donc plus difficile de préparer l'acide hyponiobique avec ces derniers minéraux qu'avec les columbites, et c'est aussi la raison pour laquelle on a pris un acide hyponiobique impur, qui en avait été extrait, pour l'oxyde d'un nouveau métal (1).

(M. H. ROSE.)

3° L'acide hyponiobique est encore obtenu en fondant l'acide niobique pendant longtemps avec du bisulfate d'ammoniaque. Cependant on ne parvient guère à réduire par ce moyen plus d'un tiers de l'acide niobique. Les autres sels ammoniacaux exercent un pouvoir réducteur plus faible encore.

Le seul moyen de transformer l'un dans l'autre les deux acides du niobium consiste à les mélanger avec du charbon et à traiter le mélange par le chlore. On obtient alors le chlorure  $NbCl_2$  ou l'*hypochlorure*  $Nb^2Cl_3$ , et, en décomposant ceux-ci par l'eau, on produit les acides correspondants.

L'acide hyponiobique, de quelque manière qu'il soit préparé, est toujours blanc, et devient jaune quand on le chauffe. Précipité par l'ammoniaque et chauffé au rouge, il forme des morceaux cohérents d'un grand éclat, et ressemble alors beaucoup à l'acide titanique préparé de la même manière. Il se comporte envers les alcalis et les acides presque exactement comme l'acide tantalique.

Si l'acide hyponiobique a été obtenu par la décomposition de l'hypochlorure de niobium au moyen de l'eau, l'hydrate blanc auquel on parvient présente un phénomène de lumière intense lorsqu'on le calcine. Il en est de même lorsque l'hydrate d'acide hyponiobique a été séparé, au moyen de l'acide chlorhydrique, des dissolutions d'hyponiobates alcalins. Par la calcination de la combinaison sulfurique, le même phénomène n'a pas lieu.

Le poids spécifique de l'acide hyponiobique est variable comme celui de l'acide tantalique. Si cet acide résulte de la décomposition de l'hypochlorure, il est amorphe et a pour densité 5,25; mais si l'hypochlorure de niobium a été exposé pendant longtemps à l'air, on obtient, par l'action de l'eau, un acide cristallin d'une densité plus faible, de 4,6 à 4,7 environ. En exposant l'acide amorphe à une température rouge longtemps

(1) M. F. de Kobel a extrait des minéraux cités plus haut un acide dont la propriété caractéristique est de produire la couleur bleu-saphir, lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique et l'étain. Ce chimiste le regarde comme un acide particulier ayant pour radical un métal nouveau qu'il appelle *danium*. D'après M. Hermann, d'accord en cela avec MM. Damour et H. Sainte-Claire Deville, cet acide *danique* n'est autre chose que de l'acide hyponiobique impur. Et, en effet, celui-ci reproduit cette coloration bleue quand on le dissout dans l'acide chlorhydrique additionné d'étain; mais il est nécessaire que l'acide hyponiobique soit à un état moléculaire tel, qu'il puisse se dissoudre partiellement dans l'acide chlorhydrique, et il faut opérer à froid.

soutenue, il a encore cette densité. L'acide hyponiobique résultant de la fusion avec le bisulfate de potasse des minéraux qui le contiennent, a une densité qui peut varier de 5,208 à 6,13 et même 6,5. Plus il a été calciné fortement, plus sa densité est faible.

On ne peut pas découvrir dans ce corps une structure cristalline bien nette.

A la flamme intérieure du chalumeau, l'acide hyponiobique devient jaune verdâtre; mais il reprend sa couleur quand l'insufflation cesse. Avec le sel de phosphore, à la flamme réduisante, il se dissout en grande quantité et donne une perle claire incolore. Si l'acide est en proportion considérable, la perle est violette, et, lorsqu'on ajoute une très-grande quantité d'acide, elle devient d'un beau bleu pur, si toutefois celui-ci provient de la décomposition de l'hypochlorure de niobium; dans le cas contraire la perle est brune.

Avec la soude, l'acide hyponiobique se comporte comme l'acide tantalique. Dissous dans le borax, il donne une perle claire. (M. H. ROSE.)

#### HYPONILOBATES.

Les combinaisons de l'acide hyponiobique avec les bases présentent en général les mêmes caractères que les tantalates.

#### HYPONILOBATE DE POTASSE. $3\text{KO}, \text{Nb}^2\text{O}^5$ .

Ce sel est obtenu en fondant de l'acide hyponiobique avec du carbonate de potasse. Il est soluble dans un excès d'hydrate ou de carbonate de potasse, ce qui rend la préparation du sel neutre difficile.

Les dissolutions d'hyponiobate de potasse, quel que soit leur degré de concentration, peuvent être soumises à l'ébullition sans qu'il se sépare de sel acide insoluble; on peut même évaporer la dissolution à siccité. En traitant ensuite par l'eau, on obtient de nouveau une dissolution complète.

Si l'on fait passer de l'acide carbonique dans les dissolutions d'hyponiobate de potasse, on obtient enfin, lorsque le courant de gaz a été prolongé pendant quelque temps; un précipité volumineux, qui se redissout quand on le lave; il est formé d'une combinaison du bicarbonate de potasse avec l'hyponiobate de potasse basique.

#### HYPONILOBATE DE SOUDE.

L'hyponiobate de soude est plus soluble dans l'eau que le tantalate ou le niobate, et peut être obtenu en cristaux plus gros et plus nets. Il cristallise avec 5 ou avec 7 équivalents d'eau. Il possède toujours les mêmes propriétés, soit qu'il ait été préparé avec de l'acide dérivant du chlorure hyponiobique, soit qu'il ait été obtenu directement par décomposition de la columbite. Quoique sa solubilité dans l'hydrate et dans le carbonate de soude ne soit pas considérable, on peut cependant profiter de

cette propriété pour le séparer du tantalate et du niobate de soude, qui y sont presque insolubles.

L'hyponiobate de soude perd à 100° la plus grande partie de son eau de cristallisation; il se redissout alors complètement dans l'eau; il se distingue sous ce rapport essentiellement du niobate et surtout du tantalate de soude. A la calcination, il se dédouble en sel acide et en hydrate de soude; mais ce dédoublement a lieu à une température plus élevée que pour le tantalate et le niobate.

La composition de l'hyponiobate neutre de soude est exprimée par la formule  $\text{NaO}, \text{Nb}^2\text{O}^3$ . On connaît aussi des sels basiques et des sels acides. Si l'on maintient en fusion un mélange d'acide hyponiobique et de carbonate de soude jusqu'à ce que le poids ne diminue plus, il se forme un sel  $3\text{NaO}, \text{Nb}^2\text{O}^3$ , qui, traité par l'eau, se décompose en sel neutre et en hydrate de soude.

Lorsqu'on fait passer de l'acide carbonique dans une dissolution d'hyponiobate de soude, il se produit, seulement au bout d'un temps très-long, un précipité de sel acide. La dissolution du sel neutre reste donc inaltérable à l'air et n'est pas modifiée davantage lorsqu'on la fait bouillir, ce qui constitue une différence marquée entre ce sel et le tantalate correspondant.

Le chlorhydrate d'ammoniaque forme, dans une dissolution du sel de soude, un précipité d'hyponiobate acide d'ammoniaque, qui apparaît seulement après quelque temps. Si l'on ajoute de l'hyponiobate neutre de soude à un excès d'un sel neutre à base non alcaline, on obtient, dans le précipité, une combinaison neutre de cette base avec l'acide hyponiobique.

L'analyse des hyponiobates de magnésie, d'oxyde d'argent, de protoxyde de mercure et d'oxyde de cuivre, a montré que, dans tous ces composés, le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide est comme 1 : 3.

(M. H. ROSE.)

#### HYPONILOBATE DE PEROXYDE DE FER.

En mélangeant une solution d'hyponiobate de soude avec une solution de perchlorure de fer cristallisé en excès, on obtient une liqueur jaune-brun passant trouble à travers le filtre, et un précipité qui, après dessiccation, se présente en fragments amorphes, à cassure vitreuse, d'une couleur brune, renfermant :  $2\text{Fe}^2\text{O}^3, 2\text{Nb}^2\text{O}^3$ , avec une certaine quantité d'eau.

#### ACIDE NIOBIQUE. $\text{NbO}^3$ .

L'acide niobique présente les plus grandes analogies avec l'acide tantalique, de sorte qu'il est difficile de les distinguer. Cette circonstance conduit à admettre qu'il renferme, comme celui-ci, deux équivalents d'oxygène pour un de métal.

L'acide niobique est blanc après la calcination; pendant qu'il est encore chaud, il offre une teinte jaunâtre. Il se comporte vis-à-vis des acides et des alcalis comme l'acide tantalique et l'acide hyponiobique; mais il se distingue du premier, surtout par sa plus facile réductibilité et par son poids spécifique moindre. Quand il est sec, il conduit très-peu l'électricité.

L'acide niobique se dissout entièrement dans le sulfate acide de potasse sans changer de composition. Le sulfate acide d'ammoniaque le dissout aussi, mais en l'altérant. Lorsqu'on lave à l'eau bouillante la masse fondue, l'acide qui reste contient de l'acide sulfurique, qu'on ne peut chasser que par calcination dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque, ou par un traitement au carbonate de soude et à l'acide chlorhydrique étendu.

Au chalumeau, l'acide niobique devient grisâtre, mais pour reprendre à froid sa couleur blanche. Il se dissout en grande quantité dans le sel de phosphore, au feu d'oxydation, et donne un verre incolore. Au feu de réduction, le verre devient brun, mais reste transparent.

Avec le borax et la soude, l'acide niobique se comporte comme l'acide tantalique.

On retrouve pour l'acide niobique les mêmes différences de densité que pour l'acide tantalique et l'acide hyponiobique; elles proviennent de la manière dont l'acide a été préparé et de la température qu'il a subie. L'acide préparé par le chlorure et exposé pendant longtemps à la température d'un four à porcelaine, devient cristallin et prend une densité qui se rapproche de 5,79. M. H. Rose a observé des densités variant depuis 6,725 jusqu'à 5,514.

L'acide niobique est obtenu en décomposant par l'eau le chlorure jaune de niobium. Il ne se trouve pas tout formé dans les minéraux niobifères.

Si l'on traite le chlorure de niobium immédiatement après sa préparation et subitement par l'eau, on obtient un acide niobique amorphe; si, au lieu de faire l'opération rapidement, on abandonne pendant longtemps le chlorure à l'humidité, en se contentant d'achever la réaction par l'addition d'un peu d'eau, l'acide qui prend naissance est cristallin et conserve sa structure cristalline après la calcination.

Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution d'un niobate alcalin, il se produit, à la température ordinaire, un épais précipité d'acide niobique, mais la liqueur renferme encore de l'acide, surtout si la solution a été faite à chaud et si on a laissé le liquide se refroidir complètement.

(M. H. Rose.)

L'acide niobique forme avec les bases alcalines plusieurs sels neutres ou acides. Lorsqu'on chauffe, par exemple, un mélange de cet acide avec

du carbonate de potasse, les composés  $6\text{KO}, 5\text{NbO}^2$  et  $7\text{KO}, 5\text{NbO}^2$  prennent naissance, et la quantité d'acide carbonique qui se dégage augmente avec la durée de la fusion.

En fondant de l'acide niobique avec de la potasse hydratée, on n'obtient pas un niobate de potasse, car, de même que le tantalate, ce sel est soluble dans l'hydrate alcalin.

Si on fait passer du gaz acide carbonique dans la dissolution de niobate de potasse, ce n'est qu'au bout de plusieurs jours que l'acide niobique se sépare à l'état de sel acide.

Le sel de soude est le plus important des niobates. On l'obtient à l'état neutre, de la même manière que le tantalate neutre, en faisant fondre de l'acide niobique avec de la soude hydratée. Il se produit une vive lumière ; la masse fondue est traitée par l'eau qui dissout l'excès de soude. Ce sel a pour formule  $\text{NaO}, 2\text{NbO}^2$ . Il cristallise avec 7 et quelquefois avec 5 équivalents d'eau.

Outre le sel neutre, on obtient encore des sels acides par la fusion de l'acide niobique avec le carbonate de soude, ou la décomposition du sel neutre par l'acide carbonique.

Lorsqu'on fait fondre ensemble de l'acide niobique et du carbonate de soude, il se dégage assez d'acide carbonique, quand la chaleur n'est pas trop intense, pour qu'il se forme le niobate  $\text{NaO}, \text{NbO}^2$  ; quand la chaleur s'élève, le dégagement d'acide carbonique augmente.

Si, à la dissolution d'un niobate de soude, on ajoute un sel neutre à base non alcaline, il se forme un sel niobique analogue, par la composition, au niobate neutre de soude.

M. H. Rose a étudié les combinaisons neutres de l'acide niobique avec la magnésie, l'oxyde de zinc, l'oxyde d'argent, le sous-oxyde de mercure et l'oxyde de cuivre. Dans ces composés l'oxygène de l'acide est quadruple de celui de la base.

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES HYPONIOBATES.

Les dissolutions de presque tous les sels neutres formés par les oxydes non alcalins produisent, dans celles des hyponiobates alcalins neutres, surtout dans le sel à base de soude, des précipités pour la plupart insolubles dans l'eau. Ces précipités sont neutres lorsqu'on a employé un excès du précipitant ; ils sont, au contraire, un peu acides lorsqu'on a employé un excès d'hyponiobate. Ils contiennent de l'eau de cristallisation, et deviennent très-difficiles à décomposer par les acides quand on les a calcinés.

Des dissolutions des hyponiobates alcalins colorent le papier de curcuma en brun ou en rouge-brun ; il en est de même de celles de l'hypochlorure de niobium additionnées d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique étendu.

En général, l'acide hyponiobique et ses combinaisons salines, après avoir été calcinés, se dissolvent bien plus facilement, par la fusion, dans

les bisulfates alcalins que les combinaisons correspondantes de l'acide tantalique.

Les hyponiobates alcalins présentent avec les réactifs les caractères qui suivent :

*Acide sulfurique.* — L'acide hyponiobique est entièrement précipité par l'acide sulfurique étendu, et plus complètement que l'acide tantalique.

*Acide chlorhydrique.* — Précipité volumineux, épais, soluble dans un excès de dissolution de potasse ; cette réaction distingue l'acide hyponiobique des acides tantalique et niobique.

*Acide azotique.* — Précipité abondant, insoluble par l'ébullition, même quand on ajoute de l'eau.

*Acide phosphorique.* — Dans les dissolutions concentrées d'hyponiobate de soude, on obtient un précipité ; si elles sont étendues, il ne s'en produit pas.

*Acides arsénique et arsénieux.* — Pas de précipité, même par l'ébullition.

*Acide cyanhydrique.* — Précipité immédiat, si le réactif est étendu.

*Chlorure d'ammonium.* — Précipité assez lent et incomplet d'acide hyponiobique, si le tout est resté longtemps en contact avec un excès du sel ammoniacal.

*Sulfure d'ammonium.* — Pas de précipité.

*Chlorure de baryum et chlorure de calcium.* — Précipités blancs, insolubles dans l'eau et dans les dissolutions de sels ammoniacaux.

*Nitrate d'argent.* — Dans la dissolution d'hyponiobate de soude, ce réactif produit un précipité blanc jaunâtre, soluble en partie par l'ébullition.

*Nitrate de protoxyde de mercure.* — Précipité jaune verdâtre dans la dissolution d'hyponiobate de soude. Si l'on ajoute un excès du réactif, le précipité se rassemble au fond du vase.

*Bichlorure de mercure.* — Pas de précipité.

*Ferrocyanure de potassium.* — Dans la dissolution de l'hyponiobate neutre de soude, il ne se forme aucun précipité ; si la liqueur est cependant un peu acide, il s'en produit un brun foncé.

*Cyanure de potassium.* — Précipité blanc très-rapide.

*L'infusion de noix de galle* produit un précipité rouge orangé, foncé, volumineux, seulement dans les dissolutions additionnées d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique.

*Acide acétique.* — Précipité abondant.

*Acides tartrique et citrique.* — Pas de réaction.

Si on ajoute à la dissolution d'un hyponiobate alcalin de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique et ensuite une lame de zinc, l'acide hyponiobique, qui se sépare, prend très-rapidement une belle couleur bleu pur. Peu à peu la couleur devient bleu sale et enfin brune.

(M. H. ROSE.)

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES NIOBATES.

L'acide niobique et les niobates, surtout les niobates alcalins calcinés, ne sont pas attaqués lorsqu'on les fait bouillir avec l'acide sulfurique concentré. Leur décomposition ne peut avoir lieu que par la fusion avec le bisulfate de potasse, comme pour les tantalates dans les mêmes circonstances.

Les dissolutions de niobates alcalins neutres se comportent avec presque tous les sels neutres non alcalins, de la même manière que les hyponiobates correspondants.

Les sels neutres alcalins produisent aussi des précipités dans une solution de niobate neutre de soude, excepté toutefois le sulfate de potasse, le chlorure de potassium et le nitrate de potasse, qui ne produisent qu'un léger trouble, et au bout d'un temps très-long. Les sels de soude analogues occasionnent un trouble plus abondant, mais cependant moins accentué que pour les dissolutions de tantalate neutre de soude, et même d'hyponiobate. Les dissolutions des niobates alcalins colorent très-fortement en brun le papier de curcuma, quand on leur a ajouté de l'acide chlorhydrique. Comme pour les hyponiobates, on ne peut bien juger de la couleur qu'après la dessiccation.

Les niobates alcalins se comportent avec les réactifs de la manière suivante :

*Acide sulfurique.* — L'acide niobique est entièrement précipité, surtout à chaud.

*Acide chlorhydrique.* — Précipité abondant.

*Acide azotique.* — A la température ordinaire, il se produit un précipité; les dissolutions étendues deviennent seulement opalines.

*Acide phosphorique.* — Pas de précipité, même par l'ébullition. Ce caractère distingue l'acide niobique de l'acide tantalique.

*Acides arsénique et arsénieux.* — Même réaction.

*Acide cyanhydrique.* — La liqueur devient seulement opaline.

*Ammoniaque.* — Dans la dissolution chlorhydrique des niobates alcalins, l'ammoniaque produit un précipité avant que la liqueur soit devenue alcaline.

*Sels ammoniacaux.* — Pas de réaction si la solution est étendue; si la liqueur est concentrée, le précipité se forme plus tard que pour les tantalates alcalins.

Les autres réactifs se comportent, à l'égard des niobates alcalins, à peu près de la même manière qu'avec les hyponiobates.

Il se produit aussi la même coloration bleue, lorsqu'on sursature par l'acide chlorhydrique une dissolution d'un niobate alcalin, et qu'on y place ensuite un morceau de zinc métallique; mais ici, la couleur bleue apparaît bien moins vite que pour les combinaisons hyponiobiques.

L'acide niobique, l'acide hyponiobique et l'acide tantalique présentent tant de ressemblance, que, pour les distinguer, il faut les essayer avec

soin. Les deux derniers diffèrent l'un de l'autre surtout par la manière dont ils se comportent au chalumeau, et par leurs densités différentes, quoique chacune d'elles soit très-variable. Une autre différence importante consiste dans la manière dont les dissolutions des hyponiobates alcalins se conduisent, à la température ordinaire, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique qui ne dissout pas l'acide hyponiobique précipité, tandis que, dans les solutions des tantalates alcalins, le précipité se dissout dans l'excès d'acide chlorhydrique, et forme une liqueur légèrement opaline.

Les dissolutions des hyponiobates alcalins se distinguent encore de celles des tantalates par les réactions qu'y produisent l'acide carbonique, le chlorure d'ammonium, le ferrocyanure de potassium, l'infusion de noix de galle et le zinc métallique. Enfin, sa propriété d'être réduit facilement par le gaz ammoniac et l'hydrogène sulfuré peut faire reconnaître l'acide hyponiobique.

L'acide niobique est, pour la manière de se comporter avec les réactifs, l'intermédiaire des deux autres. Il se distingue essentiellement de l'acide tantalique par son poids spécifique plus faible et par la réduction qu'il éprouve, à une température élevée, lorsqu'on fait passer sur lui un courant d'hydrogène, de gaz ammoniac, ou d'hydrogène sulfuré. Au chalumeau il peut aussi être reconnu.

Les acides du niobium ont deux caractères qui permettent de les distinguer entre eux : la manière dont les dissolutions des niobates alcalins se conduisent avec l'acide chlorhydrique, et la grande stabilité de l'hyponiobate neutre de soude. L'acide hyponiobique et l'acide niobique ne se comportent du reste sous aucun rapport comme deux degrés d'oxydation d'un même métal ; mais bien plutôt comme les oxydes de deux métaux différents. (M. H. ROSE.)

#### DOSAGE DE L'ACIDE HYPONIOBIQUE.

Les combinaisons de l'acide hyponiobique sont les plus importantes des combinaisons du niobium ; car elles seules se rencontrent dans la nature.

Comme l'acide tantalique, l'acide hyponiobique est séparé au moyen de l'acide sulfurique, avec lequel il forme un composé insoluble.

L'acide chlorhydrique le précipite des dissolutions alcalines, aussi bien que l'acide azotique.

Les columbités résistent, comme les tantalites, à l'action des acides, mais pas aussi énergiquement ; car il se produit une décomposition, incomplète il est vrai, si l'on chauffe, avec de l'acide sulfurique concentré, les columbités réduites en poudre fine.

En général, les combinaisons de l'acide hyponiobique peuvent être décomposées et analysées comme les combinaisons analogues de l'acide tantalique. (M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'ACIDE HYPONIObIQUE ET DE L'ACIDE TANTALIQUE.

Ces deux acides n'ont pas encore été rencontrés ensemble jusqu'ici. Leur séparation présente du reste de grandes difficultés.

Pour les séparer, on n'a que la méthode suivante : on fait fondre le mélange des deux acides avec de l'hydrate de soude dans un creuset d'argent pour les transformer en hyponiobate et en tantalate de soude. On traite par l'eau la masse fondue, pour en séparer la soude en excès, et cette masse est dissoute dans l'eau chaude. A la liqueur refroidie on ajoute une quantité de l'eau mère décantée d'abord, qui soit telle qu'il ne puisse pas encore se séparer d'hyponiobate de soude ni de tantalate ; puis on y fait passer de l'acide carbonique. Les deux acides sont précipités en même temps à l'état de sels acides. Pendant que le précipité est encore humide, on le fait bouillir d'abord dans une capsule de platine avec une dissolution étendue d'hydrate de soude, on décante et on fait de nouveau bouillir le résidu avec une solution très-étendue de carbonate de soude jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne donne plus aucun précipité lorsqu'on la sursature par l'acide sulfurique étendu. L'hyponiobate acide de soude se dissout ainsi, tandis que le tantalate reste insoluble. L'opération s'appuie donc essentiellement sur ce que l'hyponiobate de soude n'est pas aussi insoluble que le tantalate correspondant dans les dissolutions étendues d'hydrate et de carbonate de soude. Après avoir bien lavé le tantalate acide de soude, on doit le faire fondre avec du bisulfate de potasse pour le séparer de sa base. On réunit les dissolutions filtrées, on les sursature par l'acide sulfurique étendu et on précipite l'acide hyponiobique par l'ébullition. (M. H. ROSE.)

SÉPARATION DE L'ACIDE HYPONIObIQUE ET DES OXYDES DES MÉTAUX QUI PRÉCÈ-  
DENT LE TANTALE.

Cette séparation s'opère absolument par les mêmes méthodes que la séparation de l'acide tantalique des oxydes correspondants.

## DOSAGE DE L'ACIDE NIOBIQUE.

On n'a rencontré jusqu'ici l'acide niobique dans aucune combinaison naturelle.

On sépare l'acide niobique des composés qui le renferment, d'une manière analogue à celle par laquelle on sépare les acides hyponiobique et tantalique de leurs combinaisons.

## • HYPOCHLORURE DE NIOBIUM.

Ce composé est le chlorure blanc qui d'abord avait été désigné sous le nom de *chloride niobique*. On l'obtient généralement mélangé avec le chlorure jaune, quand on fait passer un courant de chlore sur du niobium chauffé au rouge. On sépare les deux chlorures en chauffant le

mélange dans le chlore : le chlorure jaune se volatilise avec une portion du chlorure blanc, dont la plus grande partie reste fixe néanmoins. Dans cet état le chlorure blanc conserve une trace d'oxychlorure dont on ne peut le débarrasser.

Sa composition est probablement exprimée par la formule  $Nb^2Cl^3$ .

L'hydrogène et les gaz réducteurs sont sans action sur ce chlorure.

L'acide sulfurique concentré le dissout à la longue en formant une solution trouble et en dégageant du gaz chlorhydrique. Lorsqu'on chauffe, la liqueur s'éclaircit; l'eau froide ne la trouble pas; à l'ébullition, elle en précipite de l'acide hyponiobique.

Le sesquichlorure de niobium ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique ni à froid ni à chaud; mais, si l'on ajoute de l'eau, tout se dissout, et l'ébullition ne produit pas de précipité dans la liqueur.

La potasse caustique dissout à froid le sesquichlorure de niobium.

L'alcool le dissout également avec dégagement de chaleur. En distillant la solution, on obtient un résidu solide, transparent, qui constitue sans doute une combinaison d'acide hyponiobique et d'oxyde d'éthyle. Ce résidu est soluble dans l'eau. (M. H. ROSE.)

#### CHLORURE DE NIOBIUM. $NbCl^3$ .

Le chlorure jaune de niobium ressemble au chlorure de tantale, cependant sa couleur est d'un jaune plus pur et plus intense que celle de ce dernier. Comme lui, il se volatilise, avant de fondre, vers  $125^\circ$ ; il ne fond qu'à  $212^\circ$ . L'eau le décompose en formant de l'acide chlorhydrique et de l'acide niobique dont la presque totalité se précipite. La petite partie qui reste en dissolution ne peut pas être séparée complètement par l'ammoniaque.

De tous les composés du niobium, ce chlorure est celui qui convient le mieux pour la détermination de l'équivalent de ce métal. A cet effet, on le décompose par une solution de carbonate de soude. Il se précipite un sous-niobate alcalin. On chauffe à l'ébullition, puis on acidule par l'acide sulfurique et l'on fait bouillir jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit chassé. L'acide niobique précipité est recueilli sur un filtre. De la solution filtrée, l'ammoniaque précipite encore un peu d'acide niobique. On lave les deux portions d'acide niobique avec de l'eau, et, après le lavage, on les calcine dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque. Le chlore est dosé dans la liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage.

La moyenne de trois analyses a fourni les nombres suivants, pour 100 parties de chlorure :

Niobium.....	40,77
Chlore.....	59,23
	<hr/>
	100,00

D'après cela la composition de l'acide niobique serait de :

Niobium.....	75,32
Oxygène.....	24,68
	<hr/>
	100,00

Ces nombres ne sont pas encore entièrement corrects. En raison de l'analogie que l'on remarque entre les acides tantalique et niobique, M. H. Rose pense qu'on doit représenter ce dernier acide par la formule :  $NbO^2$ , et, par conséquent, le chlorure correspondant par  $NbCl^2$ .

Le chlorure de niobium est soluble dans l'acide sulfurique concentré avec dégagement de gaz chlorhydrique. Par l'ébullition, la solution se trouble et se prend en gelée par le refroidissement. Lorsqu'on y ajoute de l'eau, une partie de l'acide niobique se dissout dans la liqueur acide ; mais quand on fait bouillir, presque tout se précipite.

Le chlorure de niobium se dissout dans l'acide chlorhydrique froid ; la solution se trouble bientôt et se prend en masse. Par l'ébullition, la liqueur ne se prend pas en gelée. Le zinc y développe une couleur bleue.

Lorsqu'on chauffe le chlorure de niobium avec une solution de potasse, il se dissout en grande partie. Il est encore soluble dans l'alcool. (M. H. ROSE.)

#### BROMURES DE NIOBIUM.

Pour préparer les bromures du niobium on décompose par la vapeur de brome, dans une atmosphère d'acide carbonique, un mélange d'un acide du niobium et de charbon, mélange qu'on chauffe dans un tube et jusqu'au rouge. Il se forme, dans cette réaction, un hypobromure jaunâtre, volumineux, moins volatil que l'hypochlorure, ainsi qu'une petite quantité d'un bromure rouge pourpre.

L'hypobromure est transformé par l'eau en acide bromhydrique et en acide hyponiobique. Il est soluble dans les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés. (M. H. ROSE.)

#### SESQUIFLUORURE DE NIOBIUM. $Nb^2F^3$ .

L'hydrate d'acide hyponiobique se dissout facilement à froid dans l'acide fluorhydrique fumant. Lorsqu'on évapore la dissolution à sec, il se dégage d'abord de l'acide fluorhydrique ; puis, lorsqu'on chauffe davantage, des vapeurs blanches de fluorure de niobium ; il reste de l'acide hyponiobique, jaune à chaud et devenant blanc quand il refroidit.

L'acide calciné ne se dissout pas entièrement dans l'acide fluorhydrique. Dans un essai, l'acide hyponiobique perdit par traitement à l'acide fluorhydrique, calcination et traitement par l'acide sulfurique, 3,32 p. 100 de son poids.

L'acide hyponiobique, distillé avec l'acide fluorhydrique dans une cor-

nue de platine, ne se volatilise pas seul ; mais, lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique concentré, il se produit à froid des vapeurs de sesquifluorure de niobium qui se décomposent dans l'eau du récipient en donnant de l'acide hyponiobique. Lorsqu'on chauffe, il ne distille plus que de l'acide fluorhydrique.

Le sesquifluorure de niobium, ou *fluoride hyponiobique*, se combine avec les fluorures métalliques. Toutefois, on n'a pas obtenu de combinaisons de ces sels doubles avec les fluorhydrates de fluorures alcalins.

On connaît une combinaison de sesquifluorure de niobium et de fluorure de potassium ; on l'obtient sous forme de poudre cristalline, d'écaillés ou d'aiguilles. Séchée à 100°, elle se dissout dans très-peu d'eau chaude, mais la solution se trouble au bout de quelques minutes et ne peut être rendue limpide que par l'addition d'une certaine quantité d'acide sulfurique étendu. Lorsque l'excès d'acide sulfurique est chassé, on peut séparer, au moyen de l'eau, le sulfate de potasse de l'acide hyponiobique. Ce fluorure a pour formule :  $2\text{KF1}, \text{Nb}^2\text{F1}^3$ .

Le sel de sodium paraît avoir pour composition :  $\text{NaF1}, \text{Nb}^2\text{F1}^3$ . Il est mélangé avec du fluorhydrate de fluorure de sodium et du fluorure de sodium.

(M. H. ROSE.)

#### FLUORURE DE NIOBIUM. $\text{NbF1}^2$ .

L'acide niobique hydraté se dissout facilement dans l'acide fluorhydrique aqueux. Cette solution forme aussi, avec les fluorures alcalins, des combinaisons cristallisées. M. H. Rose a remarqué que ces fluorures doubles avaient une certaine tendance à se combiner eux-mêmes avec les fluorhydrates de fluorures alcalins.

Lorsqu'on ajoute du carbonate de potasse à la solution de l'acide niobique dans l'acide fluorhydrique, il se forme un précipité volumineux qui diminue à mesure que l'on ajoute du sel alcalin. Lorsqu'on chauffe la dissolution presque neutralisée, tout se dissout, à peu de chose près. La liqueur, filtrée dans un entonnoir en argent et abandonnée à une basse température, laisse déposer une croûte cristalline de fluorure double formé de  $\text{KF1}, \text{NbF1}^2$ . Ce sel rougit le tournesol ; il fond à une douce chaleur ; lorsqu'on le chauffe fortement, il devient infusible et bleuit.

L'eau mère d'où il s'était déposé ayant été évaporée, il s'en sépara des cristaux renfermant :  $4\text{KF1}, 3\text{NbF1}^2$ , qui étaient probablement un mélange du sel précédent avec du fluorure de potassium.

Le fluorure double de potassium et de niobium se combine au fluorhydrate de fluorure de potassium et donne le sel cristallisé :  $\text{KF1}, \text{NbF1}^2, \text{KF1}, \text{HF1}$ .

On prépare le fluorure double de sodium comme le précédent. Il est plus complexe dans sa composition, car il renferme :  $3\text{NaF1}, \text{NbF1}^2, \text{HF1}$ , et on peut l'envisager comme formé de :  $[2\text{NaF1}, \text{NbF1}^2] + [\text{NaF1}, \text{HF1}]$ .

Les eaux mères fournirent encore successivement les deux composés :  $[\text{NaF}, \text{NbF}_2] + [\text{NaF}, \text{HF}]$ , et  $\text{NaF}, \text{NbF}_2$ . (M. H. ROSE.)

#### CYANURES DE NIOBIUM.

Ces corps se forment dans la préparation des azotures de niobium, par l'action du cyanogène sur les acides niobique et hyponiobique.

#### AZOTURE ET HYPÓAZOTURE DE NIOBIUM.

Si l'on fait passer, au rouge intense, du gaz ammoniac sur l'acide niobique ou sur l'acide hyponiobique, il se forme de l'eau et de l'azoture de niobium, ou de l'hypoazoture, suivant l'acide employé.

On obtient ces composés à l'état pur lorsqu'on fait passer à chaud du gaz ammoniac sur le chlorure ou l'hypochlorure de niobium. Tous les deux se présentent sous la forme d'une poudre tout à fait noire. Par le frottement ils ne prennent pas l'éclat métallique; ils sont très-bons conducteurs de l'électricité.

La décomposition des acides du niobium est beaucoup plus rapide quand on les soumet à l'action d'un courant de gaz cyanogène; mais alors les produits ne sont pas purs et contiennent toujours du cyanure de niobium.

Les azotures de niobium, fondus avec l'hydrate de potasse, dégagent une très-grande quantité d'ammoniaque; ils ne sont attaqués ni par l'acide azotique ni par l'eau régale, même à l'ébullition; mais ils le sont par un mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique, même à la température ordinaire. (M. H. ROSE.)

#### SULFATES DE NIOBIUM.

Les acides du niobium, comme l'acide tantanique et dans les mêmes circonstances, forment avec l'acide sulfurique de véritables sulfates.

## TUNGSTÈNE.

ÉQUIVALENT : Tu = 1150.

---

Berzelius avait adopté 1188 pour l'équivalent du tungstène ; mais la plupart des chimistes ont obtenu, dans leurs recherches, des nombres moins élevés : M. Schneider 1150,78, M. Borch 1148,85, MM. Dumas et Marchand 1150,62. D'autre part, M. Persoz, qui regarde le tungstène comme un radical biatomique, lui donne pour équivalent le nombre beaucoup plus grand 1916. L'opinion la plus générale, qui est aussi celle de MM. Lotz, Scheibler et Marignac, fixe à 1150 l'équivalent de ce métal.

HISTORIQUE. — L'acide tungstique a été découvert par Schéele en 1780, dans le minéral appelé depuis *Schéelin calcaire* (tungstate de chaux). Peu de temps après, les frères d'Elhuyart démontrèrent la présence du tungstène dans le wolfram (tungstate de fer et de manganèse), et isolèrent ce métal en réduisant l'acide tungstique.

PROPRIÉTÉS. — Le tungstène, préparé à une température peu élevée, est d'un gris foncé et peut prendre de l'éclat par le frottement ; il est fixe et presque infusible. M. Riche est parvenu, cependant, à le fondre au moyen de 200 éléments Bunsen ordinaires. Dans ces conditions, une portion très-notable du métal s'oxyde et donne une flamme bleu verdâtre qui, projetée dans l'obscurité sur un écran blanc, présente de très-belles teintes se rapprochant de celles que donne le zinc dans les mêmes circonstances. Il fond pareillement et très-vite à la chaleur produite par le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène ; mais là encore la majeure partie du métal s'oxyde et disparaît en fumées d'acide tungstique.

Chauffé à la température de 150° du pyromètre, le tungstène s'agglomère, devient très-dur et se laisse à peine attaquer par la lime.

Sa densité est comprise entre 17,1 et 17,3 pour le métal réduit par le charbon, et entre 17,9 et 18,2 pour le métal réduit par l'hydrogène.

(M. BERNOULLI.)

Le tungstène s'oxyde par le grillage, brûle et se transforme en acide tungstique.

Il ne paraît pas décomposer l'eau. Quand on fait passer de l'eau sur ce métal chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, il est très-rapidement oxydé, et il se forme une matière verdâtre, mélange d'acide tungstique et d'oxyde bleu de tungstène. Si l'on remplace l'eau pure par une eau faiblement alcalisée, le métal ne se ternit pas, et, à la longue, on constate qu'une très-faible quantité de tungstène est entrée en dissolution. Cette action, si lente dans ces conditions, devient assez rapide si l'on em-

ploie une dissolution de potasse concentrée et bouillante, et il se forme bientôt du tungstate de potasse en proportion considérable.

Les acides sulfurique et chlorhydrique ne réagissent sur lui qu'avec lenteur; l'acide azotique ou l'eau régale le transforment en acide tungstique. Les vapeurs de sulfure de carbone l'attaquent faiblement.

L'oxygène sec ou humide est sans action sur le tungstène à la température ordinaire; mais au rouge, il le transforme en acide tungstique.

Le soufre en fusion n'exerce pas sur lui une action très-rapide.

Le tungstène ne brûle pas dans le chlore sec à la température ordinaire, mais la chaleur nécessaire à la combinaison de ces deux corps est bien moindre que celle qu'exige l'oxygène pour s'unir à lui. L'attaque a lieu vers 250 ou 300°.

Le brome produit sur le tungstène des effets analogues.

L'iode se combine encore au tungstène, mais à une température plus élevée.

Le charbon s'unit à lui assez facilement.

M. C. G. Gmélin a constaté que le tungstène, même à l'état d'acide, n'exerce aucune action nuisible sur l'économie animale.

PRÉPARATION. — On prépare le tungstène métallique en réduisant l'acide tungstique par le charbon à une très-haute température; toutefois on n'obtient pas ainsi le métal pur, il contient toujours du carbone.

La réduction de l'acide tungstique par l'hydrogène donne un métal d'une grande pureté, ou bien encore la décomposition du chlorure de tungstène par le sodium, comme l'ont proposé MM. Wöhler et H. Deville; dans ce cas, il est sans éclat et n'offre aucune texture cristalline.

(M. RICHE.)

#### COMBINAISONS DU TUNGSTÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

Le tungstène se combine avec l'oxygène pour former un oxyde  $TuO^2$ , un acide  $TuO^3$ , et un composé intermédiaire  $TuO^2, TuO^3$ .

En prenant le nombre 1916 pour l'équivalent du tungstène, M. Persoz a été conduit à représenter ces trois composés par les formules :



#### OXYDE DE TUNGSTÈNE. $TuO^2$ .

L'oxyde de tungstène se présente sous différents aspects, selon le procédé qui a été suivi pour le préparer; il est d'un brun mat lorsqu'on l'obtient en réduisant l'acide tungstique pulvérulent par l'hydrogène; si l'acide tungstique employé est cristallisé, l'oxyde est d'un rouge de cuivre foncé.

On produit de l'oxyde de tungstène en chauffant au rouge l'acide tungstique dans un creuset brasqué; mais alors il est toujours mélangé avec un oxyde bleu intermédiaire.

Pour le préparer par voie humide, on versait de l'acide chlorhydrique

sur de l'acide tungstique et on introduisait une lame de zinc dans la liqueur ; l'oxyde se précipitait en paillettes brillantes, de couleur rouge cuivré ; mais, en opérant ainsi, l'acide tungstique s'attaque seulement à la surface, et la partie interne reste inaltérée. Il est donc préférable d'employer, au lieu d'acide tungstique, un tungstate dont l'acide est complètement soluble dans l'eau. La liqueur devient d'abord bleue et ensuite brune ; elle laisse enfin déposer l'oxyde brun-rougeâtre. Il faut laver rapidement dans une atmosphère d'hydrogène, car cet oxyde est facilement altérable à l'air et dans l'eau aérée ; mais quand il a été desséché, l'air et l'eau sont sans action sur lui, à la température ordinaire.

L'oxyde de tungstène est soluble dans les acides non oxydants ; les dissolutions sont rouges et bleuissent très-lentement à l'air. L'acide azotique le transforme immédiatement en acide tungstique.

La potasse le dissout en produisant une liqueur rouge ; il se dégage presque immédiatement de l'hydrogène et, par suite, il doit se former de l'acide tungstique. Ce corps est insoluble dans l'ammoniaque.

Avec la plupart des dissolutions métalliques, l'oxyde de tungstène se comporte comme un réductif énergique. (M. RICHE.)

## ACIDE TUNGSTIQUE.

On prépare facilement l'acide tungstique anhydre en chauffant au rouge un de ses hydrates. Il forme alors une poudre non cristalline, d'un jaune clair si l'opération n'a pas été faite en présence de corps réducteurs. On l'obtient cristallisé sous les formes particulières aux tungstates d'ammoniaque par la calcination de ces sels en cristaux.

M. Debray a obtenu des cristaux d'acide tungstique anhydre en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur du tungstate de soude mélangé de carbonate de soude. La matière contenue dans une nacelle de platine est chauffée au rouge vif dans un tube de porcelaine ; l'acide tungstique, mis en liberté par l'acide chlorhydrique, cristallise dans le sel marin sous forme de prismes rectangulaires ou bien en trémies de couleur vert-olive foncé.

Quand on chauffe l'acide tungstique au rouge, il change de teinte, de jaune il devient orangé ; mais par le refroidissement il reprend nuance primitive.

Il fond à la température du feu de forge, et se présente alors en longues plaques cristallisées.

L'oxygène est sans action sur lui.

L'hydrogène le réduit complètement au rouge vif ; à des températures plus basses, l'action est incomplète : à 250° on obtient seulement de l'oxyde bleu ; au rouge sombre on peut obtenir l'oxyde brun  $TuO^2$ .

Chauffé avec du soufre en excès et des alcalis caustiques ou des carbonates alcalins, il est transformé en sulfure qui se combine avec le sulfure alcalin.

Le chlore le transforme en oxychlorure. Le brome et l'iode ne paraissent pas avoir sur lui d'action sensible.

Le charbon le réduit aisément en donnant un composé mal défini de carbone et de métal.

Cet acide fondu avec un excès de borax donne une matière incolore qui est un mélange de tungstate et de borate alcalin; mais si l'acide tungstique domine, il y a production d'une substance opaque bleue ou verte. On a ainsi une espèce d'émail, qu'on obtient mieux encore en remplaçant le borax par de l'acide borique.

L'acide tungstique, même après calcination, est soluble dans les dissolutions alcalines et dans l'ammoniaque; il décompose assez facilement les carbonates alcalins par voie humide, à la température de l'ébullition.

On connaît deux hydrates insolubles d'acide tungstique : le premier  $TuO^3,2HO$ , est blanc, et le second  $TuO^3,HO$ , est jaune; ils ont les compositions suivantes :

		Eau.	Acide tungstique.
Hydrate blanc.	$TuO^3,2HO$	13,94	86,06
— jaune.	$TuO^3,HO$	7,50	92,50

L'hydrate jaune est obtenu en traitant le wolfram par l'eau régale, ou bien en fondant au rouge un mélange de 500 parties de wolfram, 850 parties de carbonate de soude sec et 150 parties d'azotate de soude, reprenant par l'eau et traitant la dissolution par l'acide chlorhydrique à l'ébullition. Il est plus difficile d'avoir l'hydrate pur par le second procédé que par le premier.

On prépare l'hydrate blanc en traitant un tungstate alcalin par l'acide chlorhydrique à froid; il est difficile à laver. (M. RICHE.)

Il se forme quelquefois aussi un acide tungstique blanc quand on décompose les tungstates par l'acide sulfurique concentré, en ne chauffant pas assez pour volatiliser tout l'acide sulfurique; mais ce produit est impur, car, quoiqu'il ait été bien lavé, il dégage, lorsqu'on le calcine, des vapeurs sulfuriques très-prononcées.

En faisant bouillir l'acide tungstique hydraté avec la dissolution d'un tungstate alcalin, pour donner naissance à un métatungstate, jamais on ne parvient à le dissoudre complètement. Une grande partie demeure transformée en un tungstate presque insoluble, blanc, renfermant un grand excès d'acide, probablement analogue aux précipités blancs formés par les acides étendus dans les mêmes dissolutions; ce corps semble avoir pour formule :  $MO,6TuO^3,9HO$ ; mais il est peu probable que cette composition soit bien constante. (M. MARIGNAC.)

Lorsqu'on évapore lentement la dissolution d'acide tungstique dans l'acide fluorhydrique, l'hydrate jaune cristallisé reste comme résidu.

Ces deux hydrates sont insolubles dans les acides autres que l'acide fluorhydrique; traités par les bases, ils donnent tous deux naissance aux mêmes sels. (M. RICHE.)

L'acide tungstique est un colloïde remarquable qu'on ne connaissait, avant les travaux de M. Graham sur ce genre de composés, que sous la forme *pecteuse*. On le prépare à l'état liquide, en ajoutant avec précaution à une solution de tungstate de soude à 5 p. 100, une quantité suffisante d'acide chlorhydrique étendu pour neutraliser l'alcali, et en plaçant le liquide qui en résulte sur le dialyseur. Au bout de trois jours environ on a l'acide pur, avec une perte de 20 pour 100; tandis que les sels se sont entièrement séparés par diffusion.

L'acide tungstique liquide, évaporé à sec, se présente sous la forme d'écaillés vitreuses. On peut le chauffer jusqu'à 200° sans qu'il perde sa solubilité, ou qu'il passe à l'état pecteux; mais, à une température voisine du rouge, il subit un changement moléculaire en perdant 2,42 pour 100 d'eau. Quand on ajoute de l'eau à l'acide tungstique non altéré, il devient pâteux et adhésif comme la gomme, et il forme avec un quart de son poids d'eau, un liquide tellement dense, que le verre nage à la surface.  
(M. GRAHAM.)

## TUNGSTATES.

Berzelius et Anthon avaient établi deux séries de tungstates, les monotungstates et les bitungstates, auxquels M. Margueritte ajouta quatre autres séries de combinaisons renfermant, pour 1 équivalent de base, 3, 4, 5 et même 6 équivalents d'acide tungstique.

En 1847, M. Laurent publia un travail sur les tungstates qu'il essayait de rapporter à six types distincts. Il admettait donc six modifications de l'acide tungstique, différentes les unes des autres par leurs propriétés et leur capacité de saturation. L'acide tungstique, obtenu par l'action de l'eau régale ou de l'acide chlorhydrique sur le wolfram, ayant, pour formule  $TuO^3,HO$ , il représentait ces variétés par les formules suivantes:  $Tu^2O^6$ ,  $Tu^3O^9$ ,  $Tu^4O^{12}$ ,  $Tu^5O^{15}$  et  $Tu^6O^{18}$ . M. Laurent expliquait ainsi les réactions singulières de quelques tungstates. On sait par exemple, que quelques-uns de ces sels laissent précipiter complètement leur acide lorsqu'on les traite par les acides chlorhydrique ou azotique, tandis que d'autres ne donnent pas de précipité, même dans des liqueurs très-concentrées: cette différence tiendrait, d'après M. Laurent, à l'espèce d'acide qui se trouve dans ces tungstates; les tungstates ordinaires  $MO, TuO^3$ , contenant un acide insoluble, et les tungstates  $MO, Tu^2O^6$  et  $MO, Tu^5O^{15}$ , étant formés par un acide qui se dissout dans l'eau.

Voici les formules et les noms qu'il assigna aux divers états de l'acide tungstique, et à quelques-unes de ses combinaisons avec l'eau et avec les bases:

## PREMIER TYPE. — Tungstates.

Acide tungstique anhydre.....	$TuO^3$ ;
Acide tungstique hydraté.....	$TuO^3,HO$ ;

Tungstate d'ammoniaque.....	$AzH^3, TuO^3, HO;$
Tungstate de potasse.....	$KO, TuO^3, 5HO;$
Tungstate de soude.....	$NaO, TuO^3, 2HO.$
Etc.	

DEUXIÈME TYPE. — *Isotungstates.*

Acide isotungstique anhydre.....	$Tu^2O^6;$
Acide isotungstique hydraté.....	$Tu^2O^6, HO.$

TROISIÈME TYPE. — *Métatungstates.*

Acide métatungstique anhydre.....	$Tu^3O^9;$
Acide métatungstique desséché à la température ordinaire.....	$(Tu^3O^9, HO), 2HO.$

QUATRIÈME TYPE. — *Paratungstates.*

Acide anhydre.....	$Tu^4O^{12};$
Acide desséché à 200°.....	$Tu^4O^{12}, 2HO;$
Paratungstate de potasse.....	$(\frac{1}{2} KO, \frac{1}{2} HO, Tu^4O^{12}), 2HO.$

CINQUIÈME TYPE. — *Homotungstates.*

Homotungstate d'ammoniaque.....	$(\frac{1}{2} (AzH^3), \frac{1}{2} HO, Tu^5O^{15}), 8HO.$
---------------------------------	---

SIXIÈME TYPE. — *Polytungstates.*

Acide anhydre.....	$Tu^6O^{18};$
Acide desséché à 200°.....	$Tu^6O^{18}, 3HO;$
Polytungstate d'ammoniaque.....	$(AzH^3)^3, 3HO, Tu^6O^{18}.$

Plusieurs chimistes ont traité depuis la même question, et sont arrivés à des résultats qui ne permettent plus d'admettre la série d'acides tungstiques adoptée par M. Laurent. M. Riche a, le premier, émis l'opinion qu'il n'existait que deux hydrates d'acide tungstique fournissant des sels distincts; M. Scheibler et récemment M. Marignac ont confirmé cette manière de voir.

Voici comment M. Marignac s'exprime à ce sujet :

« Si tous les chimistes sont d'accord pour admettre l'existence de l'acide métatungstique, ils le sont également pour repousser toutes les autres modifications annoncées par Laurent et pour ranger, par conséquent, tous les sels de ce groupe, qui ne sont pas des métatungstates, dans une seule série, celle des tungstates ordinaires à acide insoluble.

« Tous, en effet, ont reconnu comme erroné le fait capital affirmé par Laurent, et qui est la base de toute son argumentation, savoir : que, lorsqu'on décompose par les acides les différents tungstates, on obtient des acides distincts par leur composition et par leurs propriétés, et dont chacun conserve le type du sel d'où il dérive, de sorte que, même après calcination, il tend à le reproduire lorsqu'il rentre en combinaison avec une base. On ne peut que confirmer cette assertion; on a toujours trouvé la même composition et les mêmes propriétés à l'acide tungstique, quel que fût le sel d'où il eût été extrait, ou du moins les différences

« que l'on peut observer n'ont jamais paru dépendre que du degré de concentration des dissolutions salines et de l'acide par lequel on les décompose, de leurs proportions relatives et de la température. Suivant ces circonstances, en effet, on peut obtenir ou l'hydrate à 2 équivalents d'eau, ou le monohydrate, bien souvent aussi un précipité blanc désigné souvent par les auteurs comme un acide tungstique blanc hydraté, mais qui n'est jamais qu'un sel fortement acide, presque insoluble dans l'eau froide.

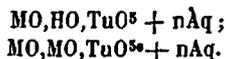
« On ne doit cependant pas perdre de vue deux faits qui ne s'expliquent pas d'une manière satisfaisante dans l'hypothèse d'un seul genre de tungstates.

« Le premier est l'absence de rapports simples entre les divers sels de ce genre. Ainsi, après les tungstates neutres  $\text{MO}$ ,  $\text{TuO}_3$ , les sels qui se forment le plus constamment, ceux qui ont été considérés jadis comme des bitungstates et qui forment en grande partie le genre des paratungstates de Laurent, présentent entre l'acide et la base le rapport singulier de 7 : 3 suivant MM. Lotz et Scheibler, de 12 : 5 d'après M. Laurent (et aussi M. Marignac). Que l'on adopte l'un ou l'autre de ces rapports très-peu éloignés au fond l'un de l'autre, il paraît difficile de les concilier avec celui de 1 : 1 qu'offrent les tungstates neutres.

« L'autre fait signalé par Laurent (et dont M. Marignac a vérifié l'exactitude), est relatif à l'action de l'ammoniaque sur l'acide tungstique. Cet acide hydraté s'y dissout en très-grande quantité, et l'on obtient ainsi, en présence d'un excès d'ammoniaque, une dissolution très-concentrée, renfermant probablement un tungstate neutre d'ammoniaque très-soluble, comme les sels correspondants de potasse et de soude. Ce sel ne peut être isolé; dès qu'on essaye de concentrer sa dissolution, malgré la présence de l'ammoniaque en excès, elle donne bientôt naissance à une masse de cristaux aciculaires de tungstate acide d'ammoniaque, sel très-peu soluble dans l'eau. Or, une fois que ce sel est formé, il est impossible de le redissoudre par un excès d'ammoniaque. Il est alors difficile de comprendre, si ce sel renferme la même modification d'acide que le tungstate neutre, qu'il ne puisse pas le reproduire en présence d'un excès d'ammoniaque, tandis que l'acide tungstique ordinaire l'engendre si facilement. »

Quoi qu'il en soit, vu la variété des combinaisons que forme l'acide tungstique avec les bases et l'impossibilité d'exprimer par des noms les proportions compliquées dans lesquelles elles s'effectuent, M. Marignac conserve la dénomination de *paratungstates* pour ce groupe de tungstates acides de même composition, que caractérisent la facilité avec laquelle ils prennent naissance et la persistance avec laquelle ils se reproduisent par cristallisation, tandis qu'il désigne généralement sous le nom de *tungstates acides* tous les autres sels dont la production est plus accidentelle, et qui le plus souvent se décomposent par dissolution, et repassent, par cristallisation, au type des paratungstates.

M. Persoz regarde l'acide tungstique comme polybasique, et représente ses sels simples ou doubles par les formules générales :



Il admet que cet acide, à la manière des acides phosphorique et antimonique, peut se modifier physiquement par la chaleur, au point que sa capacité de saturation se trouve réduite de moitié ; M. Persoz reconnaît donc aussi l'existence d'un acide métatungstique auquel il donne pour formule  $(\text{TuO}^5)^2$ .

Les tungstates alcalins sont solubles dans l'eau. Les acides chlorhydrique, sulfurique, azotique et phosphorique produisent des précipités blancs dans ces dissolutions. Les acides oxalique, tartrique et citrique n'en donnent aucun, mais l'acide acétique forme un précipité blanc qui ne se dissout pas dans un excès d'acide.

Les combinaisons de l'acide tungstique avec les oxydes terreux et les oxydes métalliques sont, en général, insolubles dans l'eau. Leurs dissolutions forment par suite des précipités dans celles des tungstates alcalins.  
(M. H. ROSE.)

#### TUNGSTATES DE POTASSE.

*Tungstate neutre.*  $\text{KO,TuO}^3$ . — Ce sel obtenu et analysé par M. Anthon, renfermerait, d'après lui, 5 équivalents d'eau. M. Riche ne lui en donne qu'un seul, et pense que le sel à 5 équivalents d'eau n'est autre que celui à un seul équivalent incomplètement purifié.

M. Marignac a obtenu deux sels neutres bien différents : l'un en cristaux aciculaires, qui se forme toujours par le refroidissement d'une dissolution saturée à chaud, ou par l'évaporation à une température modérée : il est tout à fait anhydre ; l'autre, en gros cristaux prismatiques limpides, résulte de l'évaporation de la liqueur sous une cloche, près de l'acide sulfurique, à une température qui ne dépasse pas  $10^\circ$  ; il contient 2 équivalents d'eau.

M. Riche prépare le tungstate neutre de potasse en ajoutant de l'acide tungstique en poudre à une dissolution de carbonate de potasse portée à la température de  $60$  ou  $80^\circ$ .

Après le refroidissement, le sel se précipite de la liqueur filtrée sous la forme de longues aiguilles déliées ou quelquefois en aiguilles pressées les unes contre les autres, et formant par leur agglomération de gros cristaux. On le sèche dans du papier, puis on le fait cristalliser, car il retient toujours du carbonate de potasse qu'il abandonne très-difficilement.

Ces cristaux sont transparents et s'effleurissent dans un air très-sec. Ils renferment 1 équivalent d'eau de cristallisation, qu'on peut leur enlever par une température plus élevée et par la fusion.

Le tungstate neutre de potasse est très-soluble dans l'eau ; l'alcool versé

sur la dissolution concentrée ne s'y mêle pas, même après une longue et vive agitation : les deux liqueurs se troublent bientôt à la surface de séparation, et il s'y produit à la longue des aiguilles de tungstate de potasse d'une grande pureté.

Si l'on fait passer un courant de chlore sur ce sel privé d'eau, on obtient de l'oxychlorure jaune, et du chlorure de potassium prend naissance.

Du soufre chauffé avec le tungstate de potasse s'empare du métal, et donne du sulfotungstate de potasse. Ce sulfosel se forme aussi par l'action de l'hydrogène sulfuré.

Le tungstate de potasse produit un froid notable en se dissolvant dans l'eau.

Les acides minéraux ordinaires, l'acide oxalique, les acides acétique, borique et sulfureux en précipitent l'acide tungstique.

Quand on dirige un courant d'acide carbonique dans une solution saturée de ce tungstate, la liqueur se prend en une masse consistante de petits cristaux nacrés et brillants.

Un mélange d'une dissolution de ce tungstate avec celle d'un bicarbonate ne produit aucun précipité, ni à froid ni à chaud. (M. RICHE.)

Le sel anhydre de M. Marignac conserve toute sa transparence quand on le chauffe. Mais à une température élevée il décrépité assez fortement, et subit une perte de poids de 0,25 à 0,50 pour 100, qui ne peut provenir que de l'eau accidentellement interposée. Il ne fond que très-imparfaitement au rouge vif, sans subir de nouvelle perte de poids, et se redissout d'ailleurs complètement et très-facilement dans l'eau.

L'analyse s'accorde bien avec la composition du tungstate anhydre :

		Calculé.	Trouvé.
TuO <sup>3</sup> .....	1450,00	71,17	70,71
KO.....	587,50	28,83	29,34
	<u>2037,50</u>	<u>100,00</u>	<u>100,05</u>

Souvent les cristaux aciculaires de ce sel sont accompagnés de cristaux lamellaires, extrêmement minces, également déliquescents, dont la composition ne diffère point de la précédente. (M. MARIGNAC.)

*Tungstate acide.*—On connaît depuis longtemps l'existence de ce composé, qu'on obtient en fondant au rouge dans un creuset de terre parties équivalentes d'acide tungstique et de tungstate neutre de potasse, ou, par voie humide, en versant de l'acide tungstique dans une dissolution chauffée de tungstate de potasse neutre.

Les chimistes sont loin d'être d'accord sur la formule de ce tungstate. M. Anthon le représente par KO,2TuO<sup>3</sup>, et lui donne deux équivalents d'eau qu'il perdrait par la dessiccation. M. Riche admet cette formule et la dénomination de bitungstate de potasse, mais M. Laurent lui assigne une composition représentée par 5KO,12TuO<sup>3</sup>,10HO.

M. Marignac, qui, comme ce dernier, le range dans la série des paratungstates, a obtenu par ses analyses les nombres suivants :

Eau par calcination.....	5,51
Acide tungstique.....	80,90
Potasse.....	13,63
	<hr/>
	100,04

Nombres qui le conduisent à la formule :  $5\text{KO}, 12\text{TuO}_3, 11\text{HO}$ .

Enfin, M. Scheibler représente sa composition par  $3\text{KO}, 7\text{TuO}_3, 6\text{HO}$ .

Quoi qu'il en soit, c'est un sel peu soluble dans l'eau, mais dont la solubilité augmente, d'après M. Marignac, avec la durée de l'ébullition.

#### TUNGSTATES DE SOUDE.

*Tungstate neutre.* — Ce sel très-stable au contact de l'air et parfaitement cristallisé, résulte de la dissolution de l'acide tungstique dans la soude caustique ou le carbonate de soude. Il cristallise en lames rhomboédriques.

Le tungstate neutre de soude, comme celui de potasse, est insoluble dans l'alcool ; comme lui, il est décomposé par les acides oxalique, acétique, borique et sulfureux.

Le chlore, au rouge, l'attaque pour donner naissance à de l'oxychlorure jaune. Le soufre réagit sur lui et forme du sulfotungstate de soude.

En un mot, les réactions de ce composé sont les mêmes que celles du tungstate de potasse correspondant. (M. RICHE.)

*Tungstates acides.* — Le paratungstate de soude,  $5\text{NaO}, 12\text{TuO}_3, 28\text{HO}$ , de M. Marignac et de M. Laurent, se présente en beaux cristaux d'un blanc d'émail, appartenant au type du prisme rhomboïdal oblique, inaltérables à l'air ordinaire, efflorescents dans l'air sec, perdant 12 équivalents d'eau à  $100^\circ$ , à peu près toute leur eau à  $300^\circ$ , et restant toujours solubles. Par la calcination, le sel fond et se convertit en une masse cristalline renfermant les deux sels  $2\text{NaO}, 3\text{TuO}_3$  et  $\text{NaO}, 4\text{TuO}_3$ , qui peuvent être séparés à l'aide de l'eau, le premier étant soluble. Le second est insoluble et se présente en lamelles nacrées.

M. Scheibler, qui a étudié sur ce sel les diverses méthodes d'analyse des tungstates, a obtenu en moyenne, pour sa composition :

Acide tungstique.....	77,325
Soude.....	8,632
Eau.....	14,010
	<hr/>
	99,967

Il lui donne pour formule :  $3\text{NaO}, 7\text{TuO}_3, 16\text{Aq}$ .

Ce corps exige environ 12 fois son poids d'eau froide pour se dissoudre.

M. Marignac a décrit plusieurs autres tungstates acides :

1° Le paratungstate de soude,  $5\text{NaO}, 12\text{TuO}_3, 25\text{HO}$ , à cristallisé

60 ou 80°, qui se présente en cristaux assez éclatants, mais striés. On les obtient très-facilement par l'évaporation d'une dissolution de paratungstate.

2° Le paratungstate de soude cristallisé à 100°,  $5\text{NaO}, 12\text{TuO}^3, 21\text{HO}$ , obtenu en desséchant à l'éluve une masse de paratungstate ordinaire encore imprégnée d'eau-mère. Il perdrait 15 équivalents d'eau à 100°.

3° Le tungstate acide de soude prismatique,  $3\text{NaO}, 7\text{TuO}^3, 21\text{HO}$ , qui prend naissance lorsqu'on abandonne à l'air libre une dissolution sursaturée de paratungstate de soude ordinaire. Il se forme au milieu de ce dernier sel des cristaux prismatiques beaucoup plus solubles.

4° Les deux composés qui suivent ont été obtenus accidentellement, mais n'ont pu être reproduits à volonté.

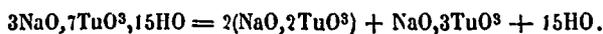
Le tungstate  $2\text{NaO}, 5\text{TuO}^3, 11\text{HO}$ , que M. Marignac regarde comme une variété dimorphe du paratungstate ordinaire, et le sel  $3\text{NaO}, 7\text{TuO}^3, 16\text{HO}$ , qui, à 100°, perd 12 équivalents d'eau, et repasse, par une nouvelle cristallisation, à la forme du paratungstate ordinaire.

Le tungstate neutre de soude dissout de l'acide tungstique et forme un sel qui a pour composition  $2\text{NaO}, 5\text{TuO}^3, 12\text{HO}$ ; on peut le considérer comme formé de :



Il présente de beaux cristaux prismatiques.

On obtient une autre combinaison en dissolvant de l'acide tungstique dans du carbonate de soude jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique; ce sel cristallise en petits rhomboèdres brillants, fusibles et qui deviennent jaunes sous l'action de la chaleur. Il a pour composition :



Un équivalent d'acide tungstique dissous dans le sel neutre fondu, produit encore le composé  $\text{NaO}, 2\text{TuO}^3$ . (M. V. FORCHER.)

#### TUNGSTATES ACIDES DE POTASSE ET DE SOUDE.

En mêlant les paratungstates de potasse et de soude en proportions à peu près équivalentes, et faisant cristalliser par des concentrations successives, M. Marignac a obtenu la série suivante :

1° Du paratungstate de potasse;

2° De petits cristaux grenus ou lamellaires d'un sel double;

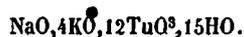
3° Un second sel double en cristaux plus nets, offrant l'apparence de tables rhomboidales à bords biseautés;

4° Du paratungstate de soude ordinaire.

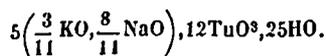
Il a constaté par l'analyse que les premiers cristaux renfermaient seulement des traces de soude, et les derniers des traces de potasse; il

n'y a pas de sel double isomorphe avec les sels simples. M. Marignac n'a jamais obtenu d'autre forme intermédiaire que les deux qui viennent d'être signalées.

*Premier sel double.* — Il se présente sous la forme de petits cristaux en lames rhomboïdales; son analyse conduit à la formule :



*Second sel double.* — Octaèdres obliques non symétriques. La formule fractionnaire qui s'accorderait le mieux avec la moyenne des analyses serait :



#### TUNGSTATES D'AMMONIAQUE.

Le travail récent de M. Marignac sur ces tungstates résumant à peu près tout ce qui avait été publié avant lui sur ce sujet, nous nous contenterons de citer ce chimiste presque textuellement.

Comme nous l'avons dit précédemment, le tungstate neutre d'ammoniaque ne peut être obtenu, bien qu'on puisse admettre l'existence de ce composé dans la dissolution très-concentrée de l'hydrate d'acide tungstique dans l'ammoniaque.

Le plus souvent, lorsqu'on concentre cette dissolution, même par l'évaporation spontanée sous une cloche près de la chaux vive, on n'obtient que le paratungstate d'ammoniaque. Cependant, M. Marignac a réussi une fois, dans ces circonstances, à produire un sel moins acide qui lui paraît être un *sesquitungstate*. Le sel se dépose en cristaux mamelonnés, solubles en grande partie dans l'ammoniaque. Exposé à l'air, il exhale continuellement une faible odeur ammoniacale, et se convertit peu à peu en paratungstate.

Sa formule serait :  $2(\text{AzH}^3, \text{HO}), 3\text{TuO}^3, 3\text{HO}$ .

*Tungstates acides.* — Le sel  $5(\text{AzH}^3, \text{HO}), 12\text{TuO}^3, 11\text{HO}$ , ou paratungstate d'ammoniaque, est celui qui se forme le plus souvent, soit par la dissolution de l'hydrate d'acide tungstique dans l'ammoniaque et l'évaporation, soit par l'addition d'ammoniaque à une dissolution de métatungstate d'ammoniaque.

Comme M. Laurent l'avait déjà indiqué, il est dimorphe. Tantôt il se présente en cristaux aciculaires très-fins, tantôt en prismes aplatis, passant à une variété lamellaire indéterminable. D'ailleurs, lorsqu'on essaye de redissoudre et de faire cristalliser de nouveau l'une de ces variétés, il arrive quelquefois qu'elle se transforme dans l'autre. Toutefois, la forme aciculaire se produit plus habituellement et se maintient avec plus de persistance.

L'une et l'autre sont très-peu solubles dans l'eau froide.

Voici quels sont les résultats des analyses de ce sel, faites par différents chimistes :

	Marignac.	Lotz.	Scheibler.
Acide tungstique.....	86,01	86,00	85,927
Ammoniaque.....	7,95	8,06	8,134
Eau chassée à 100°.....	3,87	3,84	"

Les deux formules suivantes ont été adoptées pour ce tungstate :



La proportion d'eau chassée par la dessiccation à 100° serait de 7 équivalents ou 3,88 p. 100, suivant M. Marignac.

Mais pour juger de la plus ou moins grande concordance de ces formules avec les analyses, il faut faire abstraction de l'eau et ne se fonder que sur le rapport de l'ammoniaque et de l'acide tungstique.

Ce rapport en équivalents est égal à :

D'après les analyses de M. Marignac.....	1 : 2,425
— M. Lotz.....	1 : 2,391
— M. Scheibler.....	1 : 2,368

or,

La formule de M. Laurent exige.....	1 : 2,40
Celle de M. Lotz.....	1 : 2,333

C'est donc la formule de M. Laurent qui s'accorde le mieux avec toutes les analyses. (M. MARIGNAC.)

Toutes les fois qu'on évapore la dissolution du paratungstate d'ammoniaque à une température voisine de l'ébullition, on obtient un sel cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques. Bien qu'il ne paraisse différer du sel précédent que par la proportion d'eau de cristallisation, il ne se comporte cependant pas tout à fait de la même manière. Dissous dans l'eau chaude, il laisse déposer par le refroidissement des cristaux en lamelles octogonales qui seront décrits plus loin sous le nom de *tungstate octogone*. Les analyses de ce sel ont donné les nombres suivants :

	Marignac.	Lotz.	Scheibler.
Acide tungstique.....	88,70	88,53	88,51
Ammoniaque.....	8,27	8,33	"
Eau chassée à 100°.....	1,11	2,15	"

La formule qui paraît représenter le mieux cette composition est :  $5(\text{AzH}^3, \text{HO}), 12\text{TuO}^3, 5\text{HO}$ , contenant 1 équivalent d'eau de plus que M. Laurent n'en avait admis dans ce sel. MM. Lotz et Scheibler ont préféré la formule  $3(\text{AzH}^3, \text{HO}), 7\text{TuO}^3, 3\text{HO}$ .

M. Marignac donne à ce composé le nom de *paratungstate d'ammoniaque cristallisé à chaud*.

Le tungstate octogone du même chimiste lui a donné à l'analyse :

Acide tungstique.....	85,63
Ammoniaque.....	7,73
Eau chassée par dessiccation à 100°.....	4,30 à 4,85

Ces résultats conduisent à la formule :  $2(\text{AzH}^3, \text{HO}), 5\text{TuO}^3, 5\text{HO}$ .

M. Marignac a souvent obtenu ce sel dans les mêmes circonstances que le paratungstate ordinaire, c'est-à-dire en faisant cristalliser une dissolution d'hydrate d'acide tungstique ou de métatungstate d'ammoniaque dans un excès d'ammoniaque. Mais il se forme bien plus souvent comme il a été dit plus haut.

Quand on le fait dissoudre dans l'eau bouillante, il se reproduit en partie par le refroidissement de la dissolution ; mais, en général, on obtient aussi beaucoup de paratungstate aciculaire. Une seule fois, une dissolution a donné des cristaux lamellaires, nacrés, très-minces, indéterminables, puis, par l'évaporation spontanée des eaux-mères, le paratungstate aciculaire ordinaire.

L'analyse de ce tungstate en cristaux lamellaires a fourni des nombres correspondants à la formule :  $3(\text{AzH}^3, \text{HO}), 8\text{TuO}^3, 8\text{HO}$ .

M. Laurent avait déjà signalé, dans son genre des paratungstates, un sel auquel il attribue la formule :  $3(\text{AzH}^3, \text{HO}), 8\text{TuO}^3, 9\text{HO}$  ; ces deux composés sont probablement identiques. Il semble donc que dans certains cas le tungstate octogonal se scinde en deux, comme l'exprimerait l'égalité suivante :



M. Riche a décrit, outre le tungstate acide ordinaire, deux autres sels acides :

Au premier, obtenu par une cristallisation à froid, il donne la formule  $(\text{AzH}^3, \text{HO}), 4\text{TuO}^3, 3\text{HO} + 3\text{Aq}$ . Le second, qui prend naissance par la décomposition du métatungstate d'ammoniaque au contact de l'ammoniaque, aurait pour composition :  $(\text{AzH}^3, \text{HO}), 4\text{TuO}^3, 3\text{HO} + \text{Aq}$ .

M. Margueritte a aussi découvert un tungstate acide d'ammoniaque octaédrique auquel il attribue la formule :  $(\text{AzH}^3, \text{HO}), 3\text{TuO}^3, 5\text{HO}$ .

M. Laurent range ce dernier sel dans le type métatungstate, et indique deux modes de préparation ; l'un d'eux consiste à ajouter de l'acide nitrique au sel ammoniacal ordinaire, à filtrer et à évaporer la liqueur. On peut remplacer avantageusement l'acide nitrique par l'acide chlorhydrique. Dans l'autre méthode, on fait bouillir pendant plusieurs jours une solution de tungstate d'ammoniaque ordinaire, et on évapore ensuite jusqu'à consistance sirupeuse.

Ce tungstate cristallise en octaèdres aigus, à base carrée, incolores et limpides. A l'air libre, ils s'effleurissent rapidement. Ils renferment  $2(\text{AzH}^3, \text{HO}), 4\text{TuO}^3, 15\text{HO}$ , et perdent à 100° presque toute leur eau de cristallisation. Ce sel est très-soluble dans l'eau ; traité par les acides,

il ne donne pas de précipité, ni à froid ni à chaud. Ce n'est que par une ébullition prolongée qu'il laisse déposer de l'acide tungstique jaune pulvérulent. Il ne précipite ni les sels terreux ni les sels métalliques, à l'exception des sels d'oxydure de mercure et des sels de plomb. (M. Lotz.)

TUNGSTATES ACIDES DE SOUDE ET D'AMMONIAQUE.

Pour éclaircir les doutes qui existent sur la constitution des tungstates acides, M. Marignac a entrepris l'étude des tungstates doubles. Ses recherches l'ont amené à décrire plusieurs de ces composés, et entre autres les deux suivants qu'il désigne par le nom de *paratungstates ammoniaco-sodiques*.

Par des concentrations successives d'un mélange des paratungstates de soude et d'ammoniaque il obtint trois produits ; le premier et le troisième paraissaient distincts, tandis que le second n'était qu'un mélange des deux précédents.

*Premier sel.* — Lamelles nacrées, rhomboïdales, extrêmement petites et minces.

L'analyse donne, entre la soude et l'ammoniaque, assez exactement le rapport de 1 : 3, en équivalents. Ainsi le partage des bases n'a lieu ni par tiers ni par cinquièmes ; la composition n'est donc pas plus en faveur de la formule de M. Lotz que de celle de M. Laurent. Elle pourrait s'exprimer ainsi :



En effet :

	Calculé.	Trouvé.
12TuO <sup>3</sup> .....	85,07	85,57
$\frac{15}{4}$ AzH <sup>3</sup> , HO.....	5,96	6,07
$\frac{5}{4}$ NaO.....	2,37	2,21
12HO.....	6,60	"
	100,00	

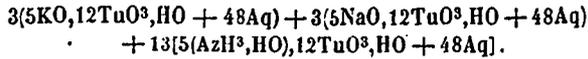
*Second sel.* — Même aspect que le précédent. Ici le rapport de la soude à l'ammoniaque a été trouvé de 3 : 5, assez rapproché de 2 : 3. La composition de ce sel s'exprimerait donc par la formule :



	Calculé.	Trouvé.
12TuO <sup>3</sup> .....	83,50	83,19
3(AzH <sup>3</sup> , HO).....	4,68	5,07
2NaO.....	3,72	6,63
15HO.....	8,10	"

M. Margueritte a signalé un sel double d'ammoniaque et de potasse, qu'il représente par KO, 2TuO<sup>3</sup>, (AzH<sup>3</sup>, HO), 2TuO<sup>3</sup>, 6HO.

Enfin M. Laurent range dans son type des paratungstates deux sels triples de potasse, de soude et d'ammoniaque qu'il représente par des formules assez complexes; le premier, par exemple, aurait pour composition :



Les tungstates suivants ont encore été décrits :

*Tungstate de lithine.* — Cristallisé en beaux prismes rhomboïdaux obliques très-solubles :  $3\text{LiO}, 7\text{TuO}^3, 9\text{Aq}$ . (M. SCHEIBLER.)

*Tungstate de baryte.* — Le précipité blanc  $3\text{BaO}, 7\text{TuO}^3, 8\text{HO}$ , obtenu par double décomposition avec le tungstate d'ammoniaque aciculaire et un sel neutre de baryte, est pulvérulent, fusible au rouge vif, et perd 4 équivalents d'eau à 100°. (M. Lotz.)

En calcinant un mélange de tungstate de soude et de chlorure de baryum, auquel on ajoute du chlorure de sodium, on obtient un tungstate de baryte,  $\text{BaO}, \text{TuO}^3$ , cristallisé. (MM. GEUTHER et FORSBERG.)

Lorsqu'on ajoute de l'eau de baryte dans une dissolution chaude de tungstate de soude aussi longtemps que le précipité se redissout, et qu'on laisse ensuite refroidir, on voit se précipiter une poudre cristalline qui contient :  $2\text{NaO}, \text{BaO}, 7\text{TuO}^3 + 14\text{Aq}$ .

Les eaux-mères, additionnées d'une nouvelle quantité d'eau de baryte, laissent déposer un second précipité ne renfermant plus de soude, et dont la formule est :  $\text{BaO}, \text{TuO}^3 + \frac{1}{2}\text{Aq}$ .

Suivant M. Marignac, la formule :  $3\text{NaO}, 2\text{BaO}, 12\text{TuO}^3, 24\text{HO}$ , conviendrait bien mieux au sel double précédent.

*Tungstate de strontiane.* — Précipité pulvérulent, incandescent lorsqu'on le chauffe à une température voisine du rouge; il renferme, une fois sec :  $3\text{SrO}, 7\text{TuO}^3$ . (M. Lotz.)

*Tungstate de chaux.* — On précipite ce corps en mêlant un sel de chaux avec un tungstate alcalin. La nature nous l'offre à l'état cristallisé. Cronstedt, qui l'a découvert, lui a donné, en raison de sa pesanteur, le nom suédois de *tungstein* (pierre pesante), d'où l'on a tiré celui de *tungstène*, que les chimistes anglais et français ont donné au métal appelé *wolfram* par les chimistes allemands.

Le tungstate de chaux mélangé de chaux se transforme, sous l'influence d'un courant d'acide chlorhydrique, en tungstate neutre de chaux qui cristallise dans l'excès de chlorure de calcium formé. On obtient ainsi le *schéelin calcaire*; il est cristallisé, comme le produit naturel, en octaèdres réguliers, et sa composition est représentée par la même formule  $\text{CaO}, \text{TuO}^3$ . (M. H. DEBRAY.)

*Tungstate de magnésie.* — Ce sel  $\text{MgO}, \text{TuO}^3$ , se dissout facilement dans l'eau, et cristallise en paillettes brillantes, inaltérables à l'air.

Le tungstate de magnésie a aussi été obtenu cristallisé par MM. Geu-

ther et Forsberg, comme il a été dit plus haut, pour le sel de baryte.

*Tungstate double d'ammoniaque et de magnésie.* — Petits cristaux à faces rhombes, que l'on obtient en mélangeant des solutions chaudes de sulfate de magnésie et de tungstate d'ammoniaque. Ils se dissolvent difficilement dans l'eau, et renferment :  $2\text{MgO}, (\text{AzH}^3, \text{HO}), 7\text{TuO}^3, 10\text{HO}$ .

(M. LÖRZ.)

M. Marignac, qui a analysé le même composé, lui donne pour formule :



*Tungstate d'alumine.* — Précipité blanc floconneux.

*Tungstate de thorine.* — C'est un sel blanc et insoluble, ayant pour formule  $\text{ThO}, \text{TuO}^3$ .

*Tungstate d'yttria.* — Sel insoluble.

*Tungstate de manganèse.* — Précipité blanc-jaunâtre, gélatineux, ayant pour composition :  $3\text{MnO}, 7\text{TuO}^3$ .

(M. LÖRZ.)

*Tungstate de fer.* — Le tungstate de fer pur a été préparé en chauffant un mélange d'acide tungstique et d'oxyde de fer à une haute température dans un courant rapide d'acide chlorhydrique. Ce corps présente des cristaux nets et brillants, identiques, pour la forme, avec le wolfram naturel. L'analyse de ces cristaux conduit à la formule :  $\text{FeO}, \text{TuO}^3$ , qui est celle du wolfram dans lequel l'oxyde de manganèse sera remplacé par son isomorphe le protoxyde, de fer.

(M. H. DEBRAY.)

*Tungstate de fer et de manganèse. Wolfram.* — On n'a rencontré ce corps jusqu'à présent que dans les terrains primitifs et accompagnant presque toujours les minerais d'étain. Il se trouve principalement en Saxe, en Suède, en Espagne et en France, dans les environs de Limoges.

Le wolfram de la Haute-Vienne a pour formule :  $(\text{FeO}, \text{TuO}^3)^3, (\text{MnO}, \text{TuO}^3)$ , et celui de Zinnwald :  $(\text{FeO}, \text{TuO}^3)^2, (\text{MnO}, \text{TuO}^3)^3$ . Ils contiennent l'un et l'autre une petite quantité de chaux et de magnésie.

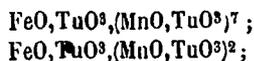
La composition du wolfram est du reste assez variable. Le wolfram de Glazebach et celui de Pfaffenberg (Harz) sont représentés par  $(\text{FeO}, \text{TuO}^3)^4, (\text{MnO}, \text{TuO}^3)$ ; celui de Meiseberg a pour formule :  $(\text{FeO}, \text{TuO}^3)^5, (\text{MnO}, \text{TuO}^3)$ .

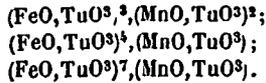
(M. SCHNEIDER.)

MM. Geuther et Forsberg sont parvenus à reproduire artificiellement la plupart des wolframs naturels.

En calcinant un mélange composé de 1 partie de protochlorure de fer, 1 de protochlorure de manganèse, 6 de chlorure de sodium et 5 de tungstate de soude, ils ont obtenu de petits cristaux. Fondus avec leur poids de chlorure de fer et de manganèse, ceux-ci se transforment en cristaux plus gros, noirs,  $\text{MnO}, \text{TuO}^3, (\text{FeO}, \text{TuO}^3)^3$ , qui correspondent au wolfram de Limoges et du Cumberland.

Ces deux chimistes ont encore préparé les combinaisons suivantes :





Le wolfram naturel se présente en gros cristaux d'un brun noir éclatant; à cassure lamelleuse; leur forme primitive est un prisme rhomboïdal oblique dont la base fait avec les faces un angle très-voisin d'un angle droit. (M. DESCLOIZEAUX.)

Sa densité est 7,333. L'eau régale l'attaque assez facilement, et en sépare l'acide tungstique sous la forme d'une poudre jaune. Fondu avec les alcalis sur les carbonates alcalins, le wolfram est décomposé et donne une dissolution qui laisse précipiter par les acides de l'acide tungstique hydraté.

Le wolfram de Limoges fournit les trois quarts de son poids d'acide tungstique.

*Tungstates de chrome.* — On a obtenu deux tungstates de chrome par double décomposition avec le chlorure de chrome et le tungstate d'ammoniaque. Ils renferment :  $\text{Cr}^2\text{O}^3, 7\text{TuO}^3$  et  $\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{TuO}^3$ .

*Tungstate de nickel.* — Précipité vert qui se réunit en une masse gommeuse et qui a pour formule :  $3\text{NiO}, 7\text{TuO}^3$ . (M. Lotz.)

*Tungstate de cobalt.* — M. H. Schultze a préparé un tungstate de cobalt en fondant le chlorure de cobalt avec du tungstate de soude en présence du chlorure de sodium.

*Tungstates d'uranium.* — Berzelius en cite deux : le tungstate de protoxyde  $2\text{UO}, 3\text{TuO}^3, 6\text{HO}$ , qu'on obtient par double décomposition sous forme d'un précipité brun. L'acide chlorhydrique le colore en bleu, et le dissout ensuite en vert. L'acide sulfurique n'a pas d'action sur lui; humide, il est décomposé par la potasse qui en précipite l'acide tungstique.

Le tungstate de sesquioxyde d'uranium est un sel jaune clair, soluble dans les acides énergiques et dans le carbonate d'ammoniaque.

*Tungstates de zinc.* — Le tungstate de zinc  $\text{ZnO}, \text{TuO}^3$ , est, d'après Berzelius, blanc, pulvérulent et insoluble.

MM. Geuther et Forsberg ont encore préparé le tungstate de zinc cristallisé.

Le tungstate double de zinc et d'ammoniaque  $2\text{ZnO}, (\text{AzH}^3, \text{HO}), 7\text{TuO}^3, 13\text{HO}$ , cristallise en petites aiguilles d'un blanc de neige, peu solubles dans l'eau bouillante, se dissolvant facilement dans le tungstate d'ammoniaque, dans le sulfate de zinc, dans les acides phosphorique, oxalique, tartrique et perdant 8 équivalents d'eau à 100°. (M. Lotz.)

*Tungstate de cadmium.* — On l'obtient cristallisé par la méthode qui a déjà servi pour les sels de baryum, de magnésium et de zinc.

(M. GEUTHER et FORSBERG.)

*Tungstate double de cadmium et d'ammoniaque.* — Il se présente sous la forme d'un précipité blanc volumineux qui renferme :



OXYDE BLEU DE TUNGSTÈNE.  $TuO^2, TuO^3$ .

Ce composé se produit toutes les fois que l'acide tungstique est soumis à une réduction partielle ; il se forme principalement :

1° Lorsqu'on fait arriver un courant d'hydrogène sur l'acide tungstique chauffé à la flamme d'une lampe à alcool ; (M. MALAGUTI.)

2° Par la calcination en vase clos du tungstate d'ammoniaque ;

3° Quand on introduit du zinc dans une liqueur contenant à la fois de l'acide tungstique et de l'acide chlorhydrique.

L'acide tungstique se combine avec l'oxyde de tungstène en plusieurs proportions, pour former des composés dont la teinte est verdâtre.

*Tungstate double d'oxyde de tungstène et de potasse.* — Ce genre de combinaison a été découvert par M. Wœhler qui le premier prépara le sel de soude, et le regarda comme formé de soude et d'oxyde de tungstène  $TuO^2$ . Les analyses plus récentes de M. Malaguti ont fait voir que ces composés devaient être considérés comme des tungstates doubles.

On obtient le sel à base de potasse, préparé d'abord par M. Laurent d'après la méthode indiquée par M. Wœhler, en faisant passer un courant d'hydrogène sec sur du tungstate de potasse très-acide que l'on chauffe au rouge : la masse traitée par l'eau donne du tungstate neutre de potasse qui se dissout, et laisse un résidu sous forme de petites aiguilles ayant une couleur cuivreuse et un éclat parfaitement métallique, surtout à la lumière directe du soleil. Ces cristaux prennent un reflet bleu sous le brunissoir. Ils sont insolubles dans l'eau, dans l'alcool, dans les acides et dans les alcalis. On peut représenter leur composition par la formule :  $KO, TuO^3 + TuO^2, TuO^3$ .

*Tungstate double d'oxyde de tungstène et de soude.* — Cette combinaison est celle que découvrit M. Wœhler. Il lui donna la formule  $NaO, 2TuO^2$ , et il la préparait comme on vient de l'indiquer pour le sel analogue de potasse. Ce corps cristallise en cubes de couleur jaune, ayant presque l'éclat de l'or. Comme le sel précédent, il est inattaquable par les acides, et même par l'eau régale. Sa composition trouvée par M. Malaguti est :  $NaO, TuO^3 + TuO^2, TuO^3$ .

Depuis, M. Scheibler a encore préparé deux autres corps analogues : le tungstate de tungstène et de lithine, qu'on obtient en petites tables quadrangulaires de couleur bleue, lorsqu'on ajoute de l'étain à du tungstate de lithine en fusion, et un autre tungstate de tungstène et de soude  $NaO, TuO^3 + 2(TuO^2, TuO^3)$ , qui se dépose en cubes bleus à reflets cuivrés au pôle négatif de la pile, quand on fait passer un courant électrique dans le tungstate de soude fondu. Ces cristaux sont encore inattaquables par les acides et par les alcalis ; ils sont bons conducteurs de l'électricité.

## ACIDE MÉTATUNGSTIQUE.

La plupart des chimistes ont reconnu, outre l'acide tungstique ordinaire, l'existence d'une modification parfaitement distincte de cet acide. Cette modification, caractérisée par un hydrate soluble dans l'eau, indiquée déjà par les expériences de M. Margueritte, désignée par Laurent sous le nom d'acide *métatungstique*, a été reconnue ensuite par M. Lotz et par M. Riche ; mais sa véritable constitution restait incertaine, attendu que chacun de ces chimistes assignait une composition différente au métatungstate d'ammoniaque. M. Scheibler a dissipé ces incertitudes ; il a réussi, contrairement aux affirmations de ses devanciers, à obtenir l'acide métatungstique à l'état libre et cristallisé, en décomposant le métatungstate de baryte par l'acide sulfurique. (M. MARIGNAC.)

La solution aqueuse de cet acide est incolore, fortement acide, capable de décomposer les azotates et les chlorures. Évaporée dans le vide sec, elle laisse déposer de petits octaèdres qui semblent appartenir au type du prisme à base carrée, et qui ont pour formule :  $4\text{TuO}^3, 2\text{HO} + 7\text{Aq}$ .

Ils perdent 7 équivalents d'eau à  $100^\circ$ , et les 2 autres équivalents seulement par la calcination.

On peut faire bouillir les dissolutions de l'acide métatungstique sans les décomposer ; cependant, lorsqu'elles dépassent un certain degré de concentration, elles se prennent en masse et se transforment en hydrate blanc ou jaune d'acide tungstique ordinaire.

L'hydrogène sulfuré est sans action sur cet acide. (M. SCHEIBLER.)

L'acide métatungstique a encore été préparé en décomposant son sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, et en chassant l'excès de ce gaz par de l'acide carbonique. L'hydrate ainsi obtenu forme des cristaux octaédriques.

(M. V. FORCHER.)

## MÉTATUNGSTATES.

M. Margueritte est le premier qui se soit aperçu que l'acide tungstique pouvait se dissoudre dans les tungstates alcalins en donnant naissance à des sels dans lesquels un acide n'opère pas la précipitation d'acide tungstique. Il en prépara plusieurs qu'il considéra comme des tungstates ordinaires, et auxquels il donna les noms et les formules suivantes :

Le bitungstate de soude.....	$\text{NaO}, 2\text{TuO}^3, \frac{1}{2}\text{HO}$
Le tritungstate d'ammoniaque.....	$(\text{AzH}^3, \text{HO}), 3\text{TuO}^3, 5\text{HO}$
Le quadritungstate de soude.....	$\text{NaO}, 4\text{TuO}^3, 3\text{HO}$
Le pentatungstate de potasse.....	$\text{KO}, 5\text{TuO}^3, 8\text{HO}$
L'hexatungstate d'ammoniaque.....	$(\text{AzH}^3, \text{HO}), 6\text{TuO}^3, 6\text{HO}$ .

Les métatungstates prennent naissance, suivant M. Riche, par la réaction de l'hydrate insoluble,  $\text{TuO}^3, 2\text{HO}$ , sur un tungstate en dissolution. En faisant bouillir cet acide avec une solution de tungstate alcalin et en évaporant lentement la liqueur, il cristallise par refroidissement des sels tout à fait différents de ceux qu'on a employés.

D'après M. Marignac, les deux hydrates se comportent de la même

manière quand on les fait digérer ou bouillir avec la dissolution d'un tungstate.

Pour préparer les métatungstates alcalins, le meilleur moyen est de faire bouillir une solution de tungstate avec un excès d'hydrate d'acide tungstique, jusqu'à ce qu'une portion de la liqueur filtrée ne soit plus troublée par l'acide chlorhydrique. Il ne reste plus alors qu'à évaporer lentement la solution au-dessus de l'acide sulfurique.

Quant aux autres métatungstates, on peut les obtenir par double décomposition avec le sel de baryte, ou bien en saturant l'acide métatungstique par les carbonates. (M. SCHEIBLER.)

Les métatungstates cristallisent en général assez bien, mais ils sont peu stables à l'état de dissolution; leur altération, lente au contact de l'eau froide, plus rapide dans des liqueurs bouillantes ou contenant un acide énergique, est instantanée si le liquide est rendu alcalin par la potasse, la soude ou même l'ammoniaque. Dans tous les cas, il y a une certaine quantité d'acide tungstique mise en liberté, et il se forme en même temps un tungstate ordinaire. L'acide tungstique précipité dans ces conditions ne se dissout dans les alcalis qu'avec la plus grande peine.

Les métatungstates se distinguent des tungstates par l'ensemble de leurs propriétés; l'action des acides, des alcalis, des dissolutions métalliques sur les uns et sur les autres est différente; la teinture de tournesol est colorée par les premiers en rouge vineux, tandis qu'avec les seconds, elle garde toujours une teinte bleue manifeste. (M. RICHE.)

M. Scheibler et M. Marignac ont obtenu et analysé un grand nombre de ces sels cristallisés, et reconnu qu'ils renferment tous 1 équivalent de base pour 4 d'acide, comme M. Lotz l'avait déjà annoncé pour le métatungstate d'ammoniaque.

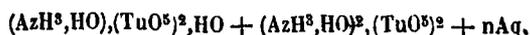
M. Persoz représente les métatungstates simples par la formule :



Ils formeraient d'après ce chimiste des sels doubles en se combinant, soit entre eux, soit avec les tungstates simples. C'est dans ces derniers sels que rentreraient les paratungstates de M. Laurent et certains tungstates acides.

M. Persoz explique de la manière suivante, le grand nombre des sels différents que les acides du tungstène peuvent former avec l'ammoniaque.

« En faisant réagir à chaud 1 équivalent d'ammoniaque sur 2 équivalents du métatungstate  $(\text{AzH}^3, \text{HO}), (\text{TuO}^5)^2, \text{HO} + 5\text{Aq}$ , on voit apparaître un sel double,



« appartenant au groupe des paratungstates. Dans ce groupe, on distingue particulièrement les sels doubles où 1 équivalent d'une base se rencontre avec 2 équivalents d'une autre base. Des combinaisons du même ordre ayant lieu avec les tungstates, on comprendra sans peine

« la multitude de sels que peuvent former les acides tungstique et métatungstique avec l'ammoniaque, surtout si l'on ne perd pas de vue :

« 1<sup>o</sup> Que tous les sels ammoniacaux sans exception étant soumis à l'ébullition *deviennent acides*, et que le tungstate d'ammoniaque offre ce caractère à un haut degré ;

« 2<sup>o</sup> Que sous l'influence d'une réaction acide et de la chaleur, l'acide tungstique est transformé en acide métatungstique ;

« 3<sup>o</sup> Que les métatungstates possèdent particulièrement le pouvoir de former des sels doubles et de dissimuler plus ou moins les propriétés statiques des bases.

« On s'explique donc ainsi, comment deux corps d'une constitution si simple (l'ammoniaque et l'acide tungstique), introduits avec de l'eau dans une capsule de porcelaine et soumis à une ébullition prolongée et à des cristallisations successives, ont pu donner naissance, suivant les conditions où s'était placé tel ou tel chimiste, à de nombreuses variétés de sels, dont on osait à peine préciser la composition. »

Suivant M. Scheibler, les métatungstates renfermeraient 1 équivalent d'eau essentiel à leur constitution, qui devrait alors être représentée par la formule :  $MO, (TuO^3)^2, HO + nAq.$

M. Marignac, au contraire, doute qu'il en soit ainsi. Il appuie son opinion sur ce que, d'une part ce sont des sels neutres ; car si leur dissolution communique à la teinture de tournesol une coloration faiblement violacée, il suffit d'une trace d'ammoniaque pour rétablir aussitôt la couleur bleue. D'un autre côté, il a constaté que le métatungstate de soude peut perdre la totalité de son eau sans changer de nature, pourvu que la dessiccation ait lieu à la température la plus basse possible, fort inférieure au rouge. Dans ses analyses des métatungstates, ce chimiste est d'ailleurs parfaitement d'accord avec M. Scheibler.

#### MÉTATUNGSTATES DE POTASSE.

En faisant bouillir du tungstate neutre de potasse avec une quantité d'acide tungstique égale à celle qu'il renferme, M. Riche a obtenu, par le refroidissement, de petits cristaux transparents, très-bien définis et inaltérables au contact de l'air. Il leur attribue la formule :  $KO, Tu^2O^6.$

M. Scheibler, de son côté, a préparé du métatungstate de potasse cristallisé en beaux octaèdres efflorescents, et composés de :  $KO, 4TuO^3, 8HO.$  Enfin, M. Marignac, d'accord avec ce dernier chimiste sur la composition des métatungstates, a décrit sous le nom de *métatungstate de potasse aciculaire*, le sel qui se précipite quand on ajoute de l'alcool à une dissolution de métatungstate de potasse. L'analyse de ce composé lui a fourni les nombres qui suivent :

Acide tungstique.....	82,95
Potasse.....	8,33
Eau.....	8,40
	<hr/>
	99,68

Il le représente par  $\text{KO}, 4\text{TuO}_3, 5\text{HO}$ .

Ce sel ne différerait donc du métatungstate octaédrique de M. Scheibler que par la quantité d'eau qu'il renferme.

## MÉTATUNGSTATE DE SOUDE.

Ce corps a été préparé et étudié par M. Margueritte sous le nom de *bitungstate de soude*. M. Riche lui donne pour formule  $\text{NaO}, \text{Tu}^{2\text{O}^6}$ .

Par la calcination du tungstate de soude  $3\text{NaO}, 7\text{TuO}_3, 16\text{HO}$ , M. Scheibler a obtenu un métatungstate anhydre qui, chauffé à 110 ou 120° en vase clos et avec de l'eau, s'est transformé en métatungstate soluble et cristallisable. Préparé de cette manière ou par un autre procédé, ce sel renferme :  $\text{NaO}, 4\text{TuO}_3, 10\text{HO}$ . Il cristallise en octaèdres blancs appartenant probablement au type régulier. (M. SCHEIBLER.)

Le métatungstate de soude est extrêmement soluble. Les acides ne troublent pas sa dissolution, mais l'alcool et les alcalis y forment un précipité floconneux. Les solutions métalliques la précipitent aussi ; en présence de l'acide chlorhydrique, le zinc lui communique une couleur bleue. (M. V. FORCHER.)

## MÉTATUNGSTATES D'AMMONIAQUE.

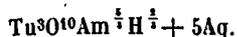
Quand on fait bouillir pendant plusieurs jours une solution du tungstate d'ammoniaque ordinaire, il se dépose de l'acide tungstique insoluble, et la liqueur abandonne, par le refroidissement, des octaèdres réguliers d'une transparence parfaite et d'une régularité comparable à celle de l'alun.

Ce sel avait été préparé d'abord par M. Margueritte, qui le désigne ainsi :

« Tritungstate d'ammoniaque (cristaux octaédriques), fond dans son eau de cristal et brûle sous l'eau comme le phosphore :



M. Laurent lit d'un sel octaédrique d'ammoniaque le point de départ de la série métatungstique et lui donna la formule :



Mais ce sel, disait-il, était différent du tritungstate de M. Margueritte.

D'après M. Riche, cependant, ces deux corps seraient identiques. D'autre part, les analyses de M. Lotz l'ont conduit à représenter ce même sel par la formule :  $(\text{AzH}_3, \text{HO}), 4\text{TuO}_3 + 7\frac{1}{2}\text{HO}$  ; et enfin, celles de M. Scheibler, confirmées depuis par M. Marignac, lui donnent un demi-équivalent d'eau de plus, ou 8HO.

Comme on le voit, les opinions sont loin d'être d'accord sur la composition de ce métatungstate.

Le métatungstate d'ammoniaque peut cristalliser sous une autre

forme, et avec une moindre proportion d'eau, lorsqu'on ajoute de l'alcool à sa dissolution chaude et qu'on laisse cristalliser par refroidissement. Il se présente alors en lames rhomboïdales minces, provenant d'un prisme rhomboïdal oblique.

Ce sel perd 8 pour 100 d'eau par la dessiccation à 100°; il est neutre comme le métatungstate octaédrique. Sa formule est :  $(\text{AzH}^3, \text{HO}), 4\text{TuO}^3, 6\text{HO}$ .

Lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée la dissolution du métatungstate d'ammoniaque mêlé d'acide chlorhydrique, on obtient des cristaux d'un sel acide :  $3(\text{AzH}^3, \text{HO}), 16\text{TuO}^3, \text{HO} + 16\text{Aq}$ .

(M. MARIGNAC.)

M. Riche a encore décrit sous le nom de *métatungstate d'ammoniaque neutre*, un sel prismatique qu'il a préparé en faisant bouillir avec de l'acide tungstique récemment précipité une dissolution de tungstate d'ammoniaque, en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore, filtrant et concentrant la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse. Il lui attribue la formule :  $(\text{AzH}^3, \text{HO}), 2\text{Tu}^2\text{O}^6, \text{HO} + 3\text{Aq}$ .

Lorsqu'on prépare le métatungstate d'ammoniaque octaédrique par la méthode de M. Laurent, en traitant le tungstate acide ordinaire par l'acide azotique, on obtient des cristaux signalés par ce chimiste, et que M. Marignac regarde comme composés de métatungstate et d'azotate d'ammoniaque :



On peut également les préparer en soumettant à la cristallisation un mélange de sel octaédrique et d'azotate d'ammoniaque en excès.

Ils décrépitent quand on les chauffe, puis se décomposent sans fondre. La moitié de leur eau est chassée à 100°. (M. MARIGNAC.)

M. Scheibler a encore étudié les métatungstates suivants :

*Métatungstate de lithine.* — Il est incristallisable.

*Métatungstate de baryte.*  $\text{BaO}, 4\text{TuO}^3, 9\text{HO}$ . — Ce sel prend naissance lorsqu'on mélange une solution de chlorure de baryum avec l'un des métatungstates alcalins. Il cristallise en beaux octaédres basés du type du prisme à base carrée, modifiés sur leurs angles par les faces du prisme. Très-soluble dans l'eau chaude, il se dédouble dans l'eau froide en acide métatungstique et en une poudre blanche  $\text{BaO}, 3\text{TuO}^3, 6\text{HO}$ , susceptibles de se combiner de nouveau par l'ébullition.

Le métatungstate de baryte s'effleurit au-dessus de l'acide sulfurique. Il perd 6 équivalents d'eau à 160°.

*Métatungstate de strontiane.*  $\text{SrO}, 4\text{TuO}^3, 8\text{HO}$ . — Cristaux octaédriques à base carrée.

*Métatungstate de chaux.* — Il renferme 10 équivalents d'eau.

COMBINAISONS DE L'ACIDE TUNGSTIQUE ET DE L'ACIDE SILICIQUE 711

*Métatungstate de magnésie.*  $MgO, 4TuO^3, 8HO$ . — Cristaux appartenant probablement au type du prisme rhomboïdal oblique.

*Métatungstate d'alumine.* — Desséché, il forme une masse non cristalline.

*Métatungstate de glucine.* — En lamelles déliquescentes.

*Métatungstates de cérium, de lanthane et de didyme.* — Tous trois cristallisables; le premier  $CeO, 4TuO^3, 10HO$ , inaltérable à l'air et sous forme de prismes jaune citron.

*Métatungstate de protoxyde de manganèse.*  $MnO, 4TuO^3, 10HO$ . — Octaèdres à base carrée.

*Métatungstates de fer.* — Le sel de peroxyde de fer est amorphe. L'ammoniaque produit dans sa dissolution un précipité rouge de tungstate de fer, et la liqueur retient un sel double de peroxyde de fer et d'ammoniaque.

Le fer métallique se dissout dans l'acide métatungstique étendu, avec dégagement d'hydrogène; la liqueur prend une couleur bleue, qu'elle perd ensuite au contact de l'air, et il se produit un métatungstate de peroxyde de fer.

*Métatungstates de nickel et de cobalt.* — Le premier cristallise en prismes obliques avec 8 équivalents d'eau, et le second en octaèdres à base carrée contenant 9 équivalents d'eau.

*Métatungstates de zinc et de cadmium.* — Le sel de zinc forme des cristaux très-solubles renfermant 10 équivalents d'eau, de même que le sel de cadmium, cristallisé en octaèdres brillants à base carrée.

COMBINAISONS DE L'ACIDE TUNGSTIQUE ET DE L'ACIDE SILICIQUE.

Lorsqu'on fait bouillir avec de la silice gélatineuse la dissolution d'un tungstate acide de potasse ou de soude, il se dissout une certaine quantité de silice, la liqueur prend une réaction alcaline et renferme alors un acide dans lequel 1 équivalent de silice est combiné à 12 équivalents d'acide tungstique ( $SiO^2, 12TuO^3$ ), et que M. Marignac, qui l'a découvert, propose d'appeler *acide silicotungstique*. C'est un acide énergique, d'une grande stabilité, facile à extraire de ses sels, formant deux hydrates en cristaux magnifiques, et dont la plupart des combinaisons salines, très-solubles, cristallisent très-bien.

Le tungstate acide d'ammoniaque, dans les mêmes circonstances, donne naissance à un autre acide, dans lequel 1 équivalent de silice est combiné à 10 équivalents d'acide tungstique ( $SiO^2, 10TuO^3$ ); M. Marignac l'appelle *acide silicodécitungstique*. Ce composé est beaucoup plus difficile à extraire à l'état de pureté; il forme un hydrate qui n'est pas susceptible de cristalliser, mais qui se dessèche en une masse vitreuse, cassante, très-déliquescente. L'extrême solubilité de la plupart de ses sels rend leur cristallisation difficile; ils paraissent d'ailleurs peu stables.

La composition de l'acide vitreux, desséché dans le vide sec, ou à une

température de 100°, répond à la formule :  $\text{SiO}_2, 10\text{TuO}_3, 4\text{HO} + 13\text{Aq}$ .

L'acide silicodécitungstique serait lui-même fort peu stable. Il est presque impossible de le dessécher sans le décomposer. Une très-petite quantité de silice se sépare, et l'on obtient ainsi un nouvel acide dans lequel la silice et l'acide tungstique se retrouvent exactement dans les mêmes proportions que dans l'acide silicotungstique, mais qui en diffère cependant sous tous les rapports, c'est l'acide *tungstosilicique*, formant un hydrate très-soluble et même déliquescent, mais dont on peut cependant obtenir des cristaux volumineux parfaitement déterminés. Il forme également une série de sels qui, malgré leur isomérisation avec les silicotungstates, en diffèrent par leurs formes cristallines et leurs proportions d'eau de cristallisation.

Ces trois acides sont quadribasiques, en considérant comme sels neutres les sels à quatre équivalents de base qui se forment toujours quand on fait agir ces acides sur les carbonates. Ils ont une grande tendance à engendrer des sels doubles.

L'alcool dissout ces trois composés aussi facilement que l'eau. L'éther lui-même, parfaitement anhydre, a une grande affinité pour eux et les liquéfie, en formant un liquide sirupeux, limpide, insoluble dans un excès d'éther.

Les sels de ces acides étant très-solubles, et renfermant une proportion très-considérable d'acide tungstique, donnent lieu à des dissolutions remarquables par leur densité : la dissolution du silicotungstate neutre de soude, par exemple, a une densité de 3,05, de sorte que le verre, le quartz et la plupart des pierres flottent sur ce liquide, d'ailleurs très-fluide.

L'acide silicotungstique cristallise à la température ordinaire en gros octaèdres carrés, renfermant 29 équivalents d'eau de cristallisation, et ayant pour formule  $\text{SiO}_2, 12\text{TuO}_3, 4\text{HO} + 29\text{Aq}$ .

Il commence à entrer en fusion vers 36° et il est complètement liquéfié dans son eau de cristallisation à 53°.

Lorsqu'il cristallise à une température un peu plus élevée, ou à la température ordinaire en présence de l'alcool, d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique, il forme un hydrate qui ne contient que 22 équivalents d'eau de cristallisation.

Desséché à 100°, cet acide renferme, outre l'eau combinée, 4 équivalents d'eau de cristallisation. Chauffé à 220°, non-seulement il perd ces derniers, mais il ne retient plus que 2 équivalents d'eau basique, qu'il conserve jusqu'au delà de 350°.

L'acide tungstosilicique cristallise avec 20 équivalents d'eau de cristallisation, suivant la formule :  $\text{SiO}_2, 12\text{TuO}_3, 4\text{HO} + 20\text{Aq}$ .

Ses cristaux appartiennent au système du prisme oblique non symétrique. Ils tombent en déliquescence quand l'air est humide. Il offre la même stabilité que le précédent.

(M. MARIIGNAC.)

## SILICOTUNGSTATES.

M. Marignac a d'abord découvert un silicotungstate dans les eaux-mères de la préparation du tungstate d'ammoniaque. Mais il obtient facilement ces sels, du moins ceux à base alcaline, en faisant bouillir la dissolution des tungstates acides avec de la silice gélatineuse, jusqu'à ce qu'elle ne se trouble plus par l'addition d'un acide. Filtrée alors et concentrée par l'évaporation, elle donne des cristaux de silicotungstates.

Les silicotungstates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont assez solubles. Ils ressemblent sous plusieurs rapports aux métatungstates.

Ils cristallisent en général fort bien; cependant les sels d'ammoniaque ne jouissent pas de cette propriété.

Le tableau suivant fait connaître les noms et les formules donnés à ces composés par l'auteur de leur découverte, M. Marignac.

## 1° Sels de potasse.

Silicotungstate	quadripotassique....	$\text{SiO}^2, 12\text{TuO}^3, 4\text{KO} + 14\text{Aq};$
—	bipotassique.....	$\text{SiO}^2, 12\text{TuO}^3, 2\text{KO}, 2\text{HO} + 16\text{Aq};$
—	sesquipotassique....	$2(\text{SiO}^2, 12\text{TuO}^3), 3\text{KO}, 5\text{HO} + 25\text{Aq}.$

## 2° Sels de soude.

Silicotungstate	quadrisodique..	$\text{SiO}^2, 12\text{TuO}^3, 4\text{NaO} + 7\text{Aq};$
Silicotungstates	bisodiques.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SiO}^2, 12\text{TuO}^3, 2\text{NaO}, 2\text{HO} + 11\text{Aq}; \\ \text{SiO}^2, 12\text{TuO}^3, 2\text{NaO}, 2\text{HO} + 1^8\text{Aq}; \end{array} \right.$
Silicotungstate	monosodique.....	$\text{SiO}^2, 12\text{TuO}^3, \text{NaO}, 3\text{HO} + 14\text{Aq};$
—	bisodique et azotate de soude.....	$2(\text{NaO}, \text{AzO}^5) + 3(\text{SiO}^2, 12\text{TuO}^3, 2\text{NaO}, 2\text{HO}) + 13\text{Aq}.$

## 3° Sels d'ammoniaque.

Silicotungstate	quadriammonique....	$\text{SiO}^2, 12\text{TuO}^3, 4(\text{AzH}^3, \text{HO}) + 16\text{Aq};$
—	biammonique.....	$\text{SiO}^2, 12\text{TuO}^3, 2(\text{AzH}^3, \text{HO}), 2\text{HO} + 6\text{Aq}.$

## 4° Sels de baryte, de chaux, etc.

Silicotungstates	bibarytiques.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SiO}^2, 12\text{TuO}^3, 2\text{BaO}, 2\text{HO} + 14\text{Aq}; \\ \text{SiO}^2, 12\text{TuO}^3, 2\text{BaO}, 2\text{HO} + 22\text{Aq}; \end{array} \right.$
Sel double de soude et de baryte.....		$\text{SiO}^2, 12\text{TuO}^3, 3\text{BaO}, \text{NaO} + 28\text{Aq};$
Silicotungstate	bicalcique.....	$\text{SiO}^2, 12\text{TuO}^3, 2\text{CaO}, 2\text{HO} + 22\text{Aq};$
—	bimagnésien.....	$\text{SiO}^2, 12\text{TuO}^3, 2\text{MgO}, 2\text{HO} + 16\text{Aq};$
—	bialuminique.....	$3(\text{SiO}^2, 12\text{TuO}^3), 2\text{Al}^2\text{O}^3, 6\text{HO} + 87\text{Aq};$
Sel double d'alumine et d'ammoniaque..		$3(\text{SiO}^2, 12\text{TuO}^3), 2\text{Al}^2\text{O}^3, 9(\text{AzH}^3, \text{HO}) + 75\text{Aq};$
Silicotungstate	biargentique.....	$\text{SiO}^2, 12\text{TuO}^3, 2\text{AgO}, 2\text{HO} + 7\text{Aq};$
Silicotungstate	quadrimercureux.....	$\text{SiO}^2, 12\text{TuO}^3, 4\text{Hg}^2\text{O}.$

## TUNGSTOSILICATES.

L'acide tungstosilicique se combine facilement avec les bases et décompose énergiquement les carbonates; mais la grande solubilité de ses sels ne permet pas toujours de les obtenir cristallisés. On n'a pu jusqu'ici former de combinaison définie de cet acide avec l'ammoniaque.

Les principaux tungstosilicates, préparés et analysés par M. Marignac, sont :

Tungstosilicate quadripotassique.....	$12\text{TuO}_3, \text{SiO}_2, 4\text{KO} + 20 \text{Aq};$
— bipotassique.....	$12\text{TuO}_3, \text{SiO}_2, 2\text{KO}, 2\text{HO} + 7\text{Aq};$
— bisodique.....	$12\text{TuO}_3, \text{SiO}_2, 2\text{NaO}, 2\text{HO} + 10\text{Aq};$
Tungstosilicates quadribarytiques.....	$\left\{ \begin{array}{l} 12\text{TuO}_3, \text{SiO}_2, 4\text{BaO} + 9\text{Aq}; \\ 12\text{TuO}_3, \text{SiO}_2, 4\text{BaO} + 27\text{Aq}; \end{array} \right.$
Tungstosilicate bicalcique.....	$12\text{TuO}_3, \text{SiO}_2, 2\text{CaO}, 2\text{HO} + 20\text{Aq};$
— acide.....	$2(12\text{TuO}_3, \text{SiO}_2), 5\text{CaO}, 3\text{HO} + 47\text{Aq};$
Tungstosilicate bialuminique.....	$3(12\text{TuO}_3, \text{SiO}_2), 2\text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{HO} + 75\text{Aq}.$

### SILICODÉCITUNGSTATES.

La difficulté de la préparation de l'acide silicodécitungstique, son instabilité et l'extrême solubilité de toutes ses combinaisons salines, à l'exception du silicodécitungstate d'ammoniaque, n'ont pas permis à M. Marignac d'obtenir aucun sel parfaitement défini et déterminé de cet acide. Cependant, les résultats obtenus par cet habile chimiste, rendent probable l'existence de sels à 2 et à 4 équivalents de bases, comme dans les genres précédents. Ces résultats l'ont conduit à représenter par les formules suivantes les silicodécitungstates qu'il a analysés.

Silicodécitungstates de potasse.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SiO}_2, 10\text{TuO}_3, 4\text{KO} + 17\text{Aq}; \\ \text{SiO}_2, 10\text{TuO}_3, 2\text{KO}, 2\text{HO} + 8\text{Aq}; \end{array} \right.$
— d'ammoniaque....	$\text{SiO}_2, 10\text{TuO}_3, 4(\text{AzH}^3, \text{HO}) + 8\text{Aq};$
— double de potasse	
et d'ammoniaque.....	$2(\text{SiO}_2, 10\text{TuO}_3), 4\text{KO}, 3(\text{AzH}^3, \text{HO}), \text{HO} + 24\text{Aq};$
Silicodécitungstate de baryte.....	$\text{SiO}_2, 10\text{TuO}_3, 4\text{BaO} + 22\text{Aq};$
— d'argent.....	$\text{SiO}_2, 10\text{TuO}_3, 4\text{AgO} + 3\text{Aq}.$

### DOSAGE DE L'OXYDE DE TUNGSTÈNE ET ANALYSE DE SES COMBINAISONS.

L'oxyde de tungstène se transforme, par une calcination prolongée au contact de l'air, en acide tungstique dont on détermine le poids. L'acide tungstique ainsi obtenu est ordinairement de couleur verte, et ne peut devenir jaune que très-difficilement. Si on fait fondre, au contraire, l'oxyde de tungstène au contact de l'air avec un carbonate alcalin, il se forme un tungstate alcalin que l'on peut dissoudre dans l'eau. Dans la dissolution, on précipite l'acide tungstique au moyen de l'azotate de protoxyde de mercure, comme il sera indiqué plus loin.

On ne connaît jusqu'ici que les combinaisons de l'acide tungstique avec l'oxyde de tungstène et les oxydes alcalins, et spécialement avec la soude, qui résistent à l'action des réactifs les plus énergiques. Si on fait fondre ces combinaisons avec un carbonate alcalin au contact de l'air, il se forme encore un tungstate alcalin, dont on précipite l'acide après l'avoir dissous dans l'eau.

Mais il n'est pas possible de déterminer ainsi quelle quantité de tungstène se trouvait à l'état d'oxyde, ni de trouver la quantité de base alcaline que contenait la combinaison.

On peut opérer cette dernière détermination en faisant fondre le composé avec un poids déterminé de carbonate de soude. On dissout dans l'eau la masse fondue ; on neutralise la dissolution par l'acide azotique, puis on précipite l'acide tungstique par l'azotate de mercure. Dans la liqueur filtrée, se trouve la totalité de la soude dont on retranche la quantité de cette base que contenait le carbonate de soude ajouté. — Par cette méthode on n'obtient pas encore la quantité de tungstène qui était à l'état d'oxyde dans la combinaison à analyser.

En mélangeant le composé d'oxyde de tungstène avec du chlorhydrate d'ammoniaque et en calcinant le mélange, on obtient, comme résidu, une masse de couleur rouge de cuivre. Si on la traite par l'eau, il se dissout du tungstate de soude et du chlorure de sodium, et il reste de l'oxyde de tungstène contenant de l'azote. Le tungstate de soude, qui s'est produit, est dissous dans l'eau, et l'on détermine facilement les quantités respectives d'oxyde alcalin et d'acide tungstique qu'il renferme. Le résidu d'oxyde de tungstène est fondu avec du carbonate de soude, et transformé ainsi en tungstate de soude soluble.

M. Wöhler décomposait le tungstate double d'oxyde de tungstène et de soude par le chlore à une température élevée. Il essaya aussi la calcination avec du soufre dans un creuset de platine. La masse calcinée était traitée par l'eau régale et transformée en acide tungstique pur ; il évaporait la liqueur jusqu'à siccité, calcinait de nouveau pour chasser l'acide sulfurique, et séparait enfin l'acide tungstique du sulfate de soude en traitant par l'eau.

(M. H. ROSE.)

#### DOSAGE DE L'ACIDE TUNGSTIQUE.

Lorsqu'une dissolution ne contient, outre l'acide tungstique, aucune base fixe, il suffit d'évaporer jusqu'à siccité et de calciner au contact de l'air la masse desséchée pour déterminer la quantité d'acide tungstique qu'elle contient. C'est ce qui arrive surtout quand l'acide tungstique est en dissolution dans l'ammoniaque.

L'ammoniaque et tous les acides volatils, même l'acide sulfurique, peuvent être séparés de l'acide tungstique par la calcination. Dans ce dernier cas, cependant, il est nécessaire de projeter sur le composé un morceau de carbonate d'ammoniaque pendant l'opération, et de chauffer ensuite fortement au contact de l'air.

On ne réussit pas à séparer l'acide tungstique d'une dissolution neutre ou alcaline en ajoutant un excès de sulfure d'ammonium de manière à dissoudre le sulfure de tungstène qui se produit ; il est impossible, en effet, de séparer de la liqueur tout le tungstène à l'état de sulfure en traitant par un acide étendu. La précipitation du sulfure de tungstène est plus complète, il est vrai, lorsque ce corps est en dissolution dans le

sulfure de potassium ou de sodium ; cependant, même dans ce cas, les résultats obtenus ne sont pas encore certains.

L'acide tungstique n'est pas non plus précipité de ses dissolutions alcalines, au moyen d'un acide énergique, assez complètement pour pouvoir être dosé avec exactitude. La calcination, avec du chlorure d'ammonium, de la combinaison à analyser, et spécialement des tungstates alcalins, ne réussit pas davantage. (M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'ACIDE TUNGSTIQUE ET DES ACIDES TANTALIQUE ET HYPONIOBIQUE.

On rencontre fréquemment l'acide tantalique avec de petites quantités d'acide tungstique. Comme l'acide tantalique n'est pas transformé en sulfure par le sulfhydrate d'ammoniaque, on peut opérer la séparation des deux acides au moyen de ce réactif ou simplement par l'ammoniaque.

On sépare l'acide tungstique de l'acide hyponiobique de la même manière que de l'acide tantalique.

#### SÉPARATION DE L'ACIDE TUNGSTIQUE ET DES OXYDES MÉTALLIQUES PROPREMENT DITS.

Si la combinaison de l'acide tungstique ou de l'oxyde de tungstène avec les oxydes métalliques, telle que le wolfram, par exemple, est difficilement décomposée par les acides, on la réduit en poudre fine et on la fait fondre dans un creuset de platine avec trois ou quatre fois son poids de carbonate de potasse ou de soude. La décomposition s'effectue sans difficulté. On traite la masse fondue par l'eau, qui dissout le tungstate alcalin et l'excès de carbonate, tandis que les oxydes qui étaient combinés à l'acide tungstique restent comme résidu lorsqu'ils ne sont pas solubles dans une dissolution de carbonate alcalin. On les dose par les méthodes qui ont été indiquées dans ce qui précède.

L'acide tungstique peut alors être déterminé par différence. Si l'on veut cependant le doser directement, on sature avec précaution par l'acide azotique la liqueur alcaline qui contient le tungstate et l'excès de carbonate alcalins, et, après un repos de vingt-quatre heures environ, on traite par l'azotate de protoxyde de mercure. Le précipité, qui se produit, est desséché et calciné fortement ; l'acide tungstique pur reste comme résidu. On le calcine et on le pèse successivement, jusqu'à ce qu'il ne change plus de poids. (BERZELIUS.)

Au lieu de carbonate alcalin, on peut employer le bisulfate de potasse pour décomposer la substance à analyser ; mais cette méthode ne doit pas être préférée à la précédente.

Lorsque la combinaison de l'acide tungstique avec les oxydes métalliques est décomposable par les acides, on peut s'appuyer sur cette propriété pour en faire l'analyse. Après l'avoir réduite en poudre fine,

on la fait digérer dans un ballon à long col avec de l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique, et on fait bouillir le tout jusqu'à ce que l'acide tungstique qui se sépare soit d'une couleur jaune pure. On filtre après avoir étendu d'eau, et on lave l'acide tungstique jusqu'à ce que l'eau de lavage, essayée par les réactifs, ne paraisse plus contenir de sesquioxyde de fer. Il faut encore, après avoir pesé l'acide tungstique, dissoudre cet acide en le faisant bouillir avec de la potasse hydratée, ce qui détermine toujours la séparation de quelques milligrammes d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse. (M. SCHNEIDER.)

Si l'acide tungstique est seulement uni à des oxydes dont les sulfures ne sont pas solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque, on sursature par l'ammoniaque la masse décomposée, et on ajoute ce réactif; l'acide tungstique reste dissous à l'état de sulfure de tungstène, et quelquefois avec de petites quantités de sulfure de fer et de sulfure de manganèse.

Dans le cas du wolfram, les sulfures insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque sont ceux du fer et du manganèse. Si le minéral contenait des traces d'acide silicique, on peut les déterminer en traitant les sulfures par l'acide chlorhydrique. S'il contient, en outre, de petites quantités de chaux et de magnésie, elles se trouvent avec l'acide tungstique que l'on obtient par l'évaporation de la liqueur filtrée, et la calcination du résidu. On détermine ces petites quantités d'oxydes terreux par une des méthodes qui seront indiquées plus loin, et, de préférence, en faisant fondre l'acide tungstique avec un carbonate alcalin.

Le procédé suivant a été proposé par M. Bernoulli pour l'analyse du wolfram et de la schéelite : les tungstates insolubles, réduits en poudre fine, sont fondus, dans un creuset de platine, avec du carbonate de soude. La masse fondue est reprise par l'eau ; la solution aqueuse, filtrée pour séparer les oxydes métalliques insolubles, est neutralisée à chaud par l'acide acétique. La silice, s'il y en a, est précipitée complètement par un léger excès de cet acide, et elle peut être séparée par filtration.

La liqueur est traitée par l'acétate de plomb ; il se précipite du tungstate de plomb  $PbO, TuO_3$ , facile à laver. Ce sel est mis en digestion, avec le filtre, pendant une demi-heure, dans du sulfhydrate d'ammoniaque, qui dissout l'acide tungstique et précipite le plomb à l'état de sulfure. La nouvelle solution, filtrée, est évaporée à sec dans une capsule de platine avec addition d'acide azotique, et le résidu est calciné et pesé.

Si le composé renfermait de l'acide niobique, il faudrait, avant d'achever l'évaporation avec l'acide azotique, reprendre par l'ammoniaque étendue, qui laisserait l'acide niobique non dissous.

On peut très-bien opérer la décomposition d'un grand nombre de tungstates en les fondant avec six fois leur poids d'un mélange de parties égales de soufre et de carbonate de soude. On traite la masse fondue par l'eau, qui dissout le sulfosel double de tungstène et de sodium. Les sulfures insolubles restent comme résidu.

Un grand nombre d'oxydes métalliques peuvent enfin être séparés de l'acide tungstique en faisant digérer leur combinaison avec l'acide azotique, en évaporant le tout à sec et en traitant par l'alcool le résidu de la dessiccation. L'alcool dissout les azotates, et laisse l'acide tungstique libre. Cet acide est traité par l'ammoniaque; on évapore la dissolution, et on calcine la masse desséchée, ce qui donne l'acide tungstique à l'état pur.

#### SÉPARATION DE L'ACIDE TUNGSTIQUE ET DES OXYDES TERREUX.

Pour séparer l'acide tungstique des oxydes terreux qui peuvent être précipités par l'ammoniaque ou par le carbonate d'ammoniaque, on décompose la combinaison par un acide, et l'on traite ensuite la masse décomposée par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque qui dissout l'acide tungstique.

Si l'acide tungstique est uni à la chaux, à la strontiane ou à la baryte, on traite encore par un acide, puis on fait digérer avec un excès d'une dissolution de carbonate de potasse ou de soude, et on porte à l'ébullition. Les oxydes terreux se précipitent ainsi à l'état de carbonates, tandis que l'acide tungstique reste dissous dans la liqueur alcaline.

Lorsque la combinaison n'est décomposée que difficilement par les acides, on peut, après l'avoir réduite en poudre fine, la faire fondre dans un creuset de platine avec trois ou quatre fois son poids d'un carbonate alcalin. En traitant par l'eau la masse fondue, l'acide tungstique se dissout sous forme de tungstate alcalin; les oxydes terreux restent, au contraire, insolubles à l'état de carbonates. (M. H. ROSE.)

Les combinaisons de l'acide tungstique avec les oxydes alcalino-terreux, et spécialement le minéral qui porte le nom de schééelite, peuvent être décomposés par l'acide azotique, de la même manière que les tungstates métalliques proprement dits. (BERZELIUS.)

#### SÉPARATION DE L'ACIDE TUNGSTIQUE ET DES OXYDES ALCALINS.

La méthode la plus ancienne dont se servait Scheele pour doser l'acide tungstique, consiste à traiter par un excès d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique la dissolution alcaline d'acide tungstique ou le sel alcalin solide préalablement réduit en poudre, à évaporer le tout jusqu'à siccité, à verser de l'eau sur le résidu et à séparer du sel alcalin, par filtration, l'acide tungstique mis en liberté. On n'obtient pas ainsi des résultats exacts, car l'acide tungstique retient toujours de petites quantités de l'oxyde alcalin et de l'acide employé.

M. Scheibler a corrigé cette méthode en traitant à plusieurs reprises par un excès d'acide chlorhydrique la dissolution ou le sel réduit en poudre fine, et en évaporant chaque fois le tout jusqu'à siccité tout en maintenant le résidu de la dessiccation à une température de 110 à 120° pendant quelque temps.

La méthode suivante, due à Berzelius, n'est applicable qu'aux tungstates solubles. On précipite la solution par l'azotate de protoxyde de mercure, on filtre, on lave, on calcine et on pèse. La base peut être dosée dans la liqueur filtrée.

M. Scheibler conseille d'ajouter quelques gouttes d'ammoniaque après la précipitation du tungstate de mercure, en continuant jusqu'à ce que le précipité devienne brun noir, et de le laver avec de l'eau contenant une très-petite quantité d'azotate de protoxyde de mercure.

Dans la méthode, indiquée par M. Margueritte, on mélange la solution avec un excès d'acide sulfurique étendu ; on évapore au bain-marie, et on calcine faiblement de façon à chasser l'excès d'acide sulfurique. La masse est reprise par l'eau, et l'acide tungstique séparé par filtration.

Des trois procédés de Schéele, Berzelius et Margueritte, le plus exact est le second ; pour les deux autres, ils donnent un résultat qui est au-dessous de la vérité.

Quel que soit le mode d'analyse employé, la base doit toujours être analysée après avoir été pesée, pour s'assurer qu'elle ne contient plus d'acide tungstique, ce que l'on reconnaît facilement en plongeant une lame de zinc dans la dissolution acidulée de cette base. Il se produit une coloration bleue si cette dernière n'est pas complètement débarrassée d'acide.

(M. H. ROSE.)

#### CHLORURES DE TUNGSTÈNE.

On admettait l'existence de trois chlorures de tungstène ; l'un, de couleur jaune, était obtenu en chauffant de l'oxyde de tungstène noir dans le chlore ; on le représentait par  $TuCl^3$  ; un deuxième, rouge cinabre, qui se formait par la réaction du chlore sur le tungstène métallique, avait pour formule  $TuCl^2$  ; enfin, on en connaissait un troisième, d'un très-beau rouge, dont la composition n'était pas déterminée.

Ces trois composés de chlore et de tungstène existent en effet ; mais deux d'entre eux sont des oxychlorures.

(M. RICHE.)

#### BICHLORURE DE TUNGSTÈNE.

Quand on dirige un courant d'hydrogène sec sur le chlorure  $TuCl^3$  chauffé très-légerement, car le perchlorure est volatil, il reste un produit brun noirâtre se décomposant par l'eau en donnant naissance à l'oxyde  $TuO^2$ . Ce mode de décomposition a porté à penser que ce résidu contenait le chlorure  $TuCl^2$ .

(M. RICHE.)

#### PERCHLORURE DE TUNGSTÈNE. $TuCl^3$ .

Le perchlorure de tungstène est d'un gris noir passant au violet, ses vapeurs sont d'un rouge orangé. Il se forme par l'action du chlore sur le tungstène métallique, sur le sulfure de tungstène ou sur un mélange d'acide tungstique et de charbon à une forte température rouge. Il cristallise en lamelles et en écailles indistinctes et décrépite en se refroidis-

sant. L'eau le décompose très-lentement, et l'acide tungstique provenant de la décomposition est d'abord coloré.

Le perchlorure de tungstène chauffé à l'air, fond et s'oxyde aussitôt en répandant d'épaisses fumées.

Lorsqu'on chauffe dans le chlore du tungstène métallique, ou un mélange de charbon et d'acide tungstique ou d'oxyde de tungstène, on obtient un chlorure rouge, correspondant à cet oxyde. Mais si, dans le dernier cas, on n'a pas employé une quantité suffisante de charbon, ou si on n'a pas mis une couche de charbon avant de placer le mélange, on obtient en même temps de l'oxychlorure de tungstène dont on ne peut, du reste, éviter que très-difficilement la production; il se produit en outre du perchlorure  $TuCl^3$ .

Le perchlorure de tungstène forme un sublimé lanugineux; il est décomposé par l'eau en acide chlorhydrique et en oxyde de tungstène qui se sépare avec une couleur bleue. Il se dissout avec dégagement d'hydrogène dans la potasse hydratée; la liqueur contient du tungstate de potasse et du chlorure de potassium. L'ammoniaque exerce sur lui une action analogue. (M. H. ROSE.)

Outre les deux chlorures précédents, il existe encore un chlorure intermédiaire  $Tu^2Cl^5$ , qui se forme par la réduction du perchlorure  $TuCl^3$  au moyen de l'hydrogène. Il est plus foncé que celui-ci, ses vapeurs sont d'un jaune verdâtre. Il est difficile à fondre et se solidifie sans décrépiter en cristallisant avec facilité. L'eau le décompose rapidement avec production d'un oxyde bleu-noirâtre. (M. BLOMSTRAND.)

Ce chlorure avait déjà été étudié par M. Malaguti.

#### OXYCHLORURES DE TUNGSTÈNE.

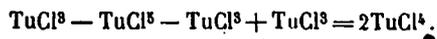
Le composé  $TuCl^2O$  prend naissance, comme produit intermédiaire, dans les circonstances où le perchlorure et l'oxychlorure  $TuClO^2$  se forment en même temps, en particulier par l'action du chlore sur le sulfure de tungstène préparé par voie humide, et sur un mélange d'acide tungstique et de charbon à une température modérée. Sa couleur est d'un beau rouge; ses vapeurs sont d'un jaune orangé; il est fusible, plus volatil que les autres combinaisons chlorées du tungstène. Il cristallise très-facilement en aiguilles translucides. L'eau le transforme immédiatement en acide tungstique. Il est une des trois combinaisons qui étaient regardées comme des chlorures de tungstène.

Le second oxychlorure  $TuClO^2$ , ou *bioxychlorure*, se forme, toujours en même temps que le perchlorure et l'oxychlorure précédent, dans les premiers moments de la réaction. On le prépare surtout par l'action du chlore sur l'oxyde de tungstène. Sa couleur est jaunâtre, il se volatilise sans fondre, et donne des vapeurs incolores. Il cristallise en lamelles et, comme le précédent, est décomposé par l'eau.

Ce corps était autrefois connu sous le nom de *perchlorure de tungstène*; on lui assignait, sans en avoir fait l'analyse, la formule :  $TuCl^3$ .

(M. RICHE.)

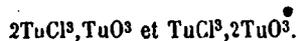
M. Persoz représente les trois chlorures de tungstène par les formules :



D'après ce chimiste, le tungstène, pas plus que le phosphore, n'engendrerait d'oxychlorures. Les composés que l'on a ainsi désignés seraient des combinaisons en proportions définies, mais variables, d'acide anhydre avec le chlorure correspondant.

C'est aussi l'opinion de M. H. Rose, qui donne à ces composés le nom d'*acichlorures*.

On devrait alors représenter les deux oxychlorures de tungstène par les formules :



#### BROMURES DE TUNGSTÈNE.

Les bromures de tungstène correspondent exactement aux chlorures, sauf le perbromure, qui n'a pas encore été obtenu.

Par l'action directe du brome sur le tungstène, c'est le bromure  $Tu^2Br^5$  qui prend naissance. Il est noir et sa vapeur est d'un brun pourpre foncé. Il cristallise facilement en aiguilles distinctes. L'eau le décompose rapidement avec formation d'oxyde noir.

(M. BLOMSTRAND.)

M. Borch aurait préparé le bromure  $TuBr^2$  en chauffant, à l'abri de l'air, du tungstène dans un courant de vapeurs de brome. Le métal s'enflamme et il se forme un gaz jaune rougeâtre, très-dense, qui vient former dans le tube un dépôt noir et opaque.

En préparant ce bromure, on obtiendrait aussi le composé  $Tu^2Br^5$ , correspondant à l'oxyde bleu.

L'*oxybromure*  $TuBr^2O$  ou  $2TuBr^3, TuO^3$ , est d'une couleur un peu moins foncée que celle du bromure précédent. Ses vapeurs sont d'un brun rouge. Il cristallise en aiguilles laineuses et se transforme en acide tungstique par l'action de l'eau. On l'obtient dans des circonstances analogues à celles de la formation de l'oxychlorure.

Le *bioxybromure*  $TuBrO^2$ , se présente ordinairement en lamelles d'un jaune d'or, ressemblant à de l'or mussif. Il est infusible.

(M. BLOMSTRAND.)

#### IODURE DE TUNGSTÈNE.

L'action de l'iode sur le tungstène est très-peu énergique; le métal ne s'attaque qu'à la surface, et le produit sublimé, souillé d'iode, est difficile à purifier.

Cependant, on peut observer qu'il se forme deux substances différentes;

l'une est de couleur brune, comme le chlorure ; l'autre est en écailles verdâtres. Il est à présumer que ces deux matières sont l'iodure et l'oxyiodure de tungstène. (M. RICHE.)

#### FLUORURÉ DE TUNGSTÈNE.

On peut regarder la liqueur formée en dissolvant l'acide tungstique dans l'acide fluorhydrique, comme une dissolution d'un fluorure de tungstène  $TuFl^3$ . Évaporée à une douce chaleur, cette dissolution laisse pour résidu une masse jaune qui, vers la fin de l'opération, devient verte et supporte ensuite la chaleur rouge sans se décomposer. (BERZELIUS.)

D'après M. Riche, le résidu de l'évaporation serait de l'acide tungstique hydraté  $TuO^3,HO$ .

#### FLUOXYTUNGSTATES.

M. Marignac n'a pas réussi mieux que Berzelius, qui a le premier étudié quelques-uns de ces sels, à obtenir de véritables fluotungstates.

Lors même qu'on fait dissoudre les tungstates dans de l'acide fluorhydrique en excès et qu'on les soumet à l'action prolongée de cet acide bouillant, on ne parvient à chasser que la moitié de l'oxygène, et les produits que l'on obtient peuvent être considérés comme des combinaisons de tungstates et de fluotungstates, que M. Marignac désigne, par abréviation, sous le nom de *fluoxytungstates*.

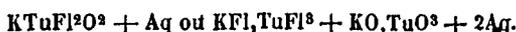
Ces sels sont pour la plupart solubles et cristallisables. Bien qu'ils correspondent, en général, par leur composition, aux tungstates neutres, ils se forment également par l'action de l'acide fluorhydrique sur tous les tungstates, même sur les métatungstates.

On n'a pas réussi à préparer ceux des métaux dont les fluorures sont très-difficilement solubles dans l'acide fluorhydrique, par exemple, ceux de calcium, de baryum, de magnésium.

Comme la plupart des fluorures, ces sels, même desséchés, attaquent rapidement les vases de verre. Lorsqu'on verse un acide dans leur dissolution, la liqueur se trouble au bout de quelque temps, et laisse déposer de l'hydrate d'acide tungstique. (M. MARIGNAC.)

Les fluoxytungstates suivants ont été étudiés : • • •

*Fluoxytungstates de potasse.* — 1° *Sel neutre.* — Ce sel est celui qu'on obtient le plus habituellement en traitant un tungstate de potasse quelconque, mais surtout le tungstate neutre, par l'acide fluorhydrique. Il est peu soluble, et perd toute son eau à la température de  $100^\circ$ . Il cristallise ordinairement en lamelles nacrées excessivement minces. Grillé jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de vapeurs d'acide fluorhydrique, il se convertit en tungstate neutre de potasse. Sa formule est :



C'est du reste la composition assignée par Berzelius à ce composé.

2° *Sel acide.* — Il prend naissance lorsqu'on dissout le précédent dans

l'acide fluorhydrique, ou quand on traite directement le paratungstate de potasse par cet acide en excès. Chauffé à 100°, il perd son eau (5,3 pour 100), et se comporte à peu près comme le sel neutre. La formule  $(\text{KO}, \text{TuO}^3), \text{TuFl}^3, 2\text{HO}$ , peut représenter sa composition.

(M. MARIGNAC.)

*Fluoxytungstate neutre de soude.* — Ce sel, déjà décrit par Berzelius, est le seul que M. Marignac ait obtenu en traitant par l'acide fluorhydrique soit le tungstate neutre, soit le tungstate acide ou paratungstate de soude. Ce dernier chimiste lui donne, comme Berzelius, la formule :

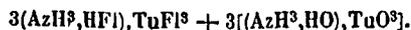


*Fluoxytungstates d'ammoniaque.* — 1° *Sel neutre.* — Ce sel est très-soluble dans l'eau. Il se décompose par la chaleur sans fondre, et laisse un résidu d'acide tungstique. Quand on le calcine dans un creuset fermé, il reste un oxyde bleu. A 100°, il n'éprouve aucune altération. L'analyse conduit à le représenter par  $\text{TuO}^2\text{Fl}^3, \text{AzH}^3$ , ou  $(\text{AzH}^3, \text{HFl}), \text{TuFl}^3 + (\text{AzH}^3, \text{HO}), \text{TuO}^3$ .

2° *Sel basique.* — La solution concentrée du sel neutre donne, par l'évaporation à l'air libre un abondant dépôt lamellaire de paratungstate d'ammoniaque, et un sel en croûtes adhérentes à la capsule qui, redissous dans de l'eau chaude et ammoniacale, donne par le refroidissement des cristaux octaédriques réguliers d'un fluoxytungstate basique.

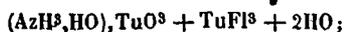
L'eau pure ne redissout pas complètement ce sel. Par l'évaporation spontanée, la solution laisse déposer du paratungstate d'ammoniaque. Il ne subit aucune altération à 100°; mais au delà, il se décompose, et laisse un résidu d'acide tungstique. Il a pour formule simple :  $2\text{TuO}^3, 3(\text{AzH}^3, \text{HFl})$ .

Une telle constitution n'est cependant pas admissible. Peut-être conviendrait-il de le formuler ainsi :



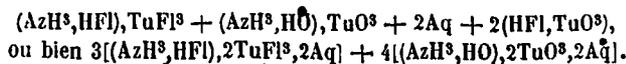
3° *Sel acide.* — Il prend quelquefois naissance lorsqu'on traite le paratungstate d'ammoniaque par l'acide fluorhydrique. Il se décompose au contact de l'eau en laissant de l'acide tungstique, mais on peut le redissoudre et le faire cristalliser en présence de l'acide fluorhydrique.

Son analyse a donné pour sa composition :



mais cette formule n'offre aucune vraisemblance.

Parmi les diverses manières dont on peut interpréter la composition de ce sel, on signale surtout les deux suivantes :



M. Marignac pense qu'il est beaucoup plus naturel de grouper le fluor

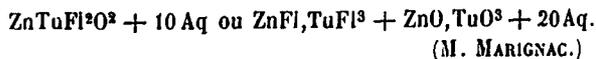
avec l'oxygène, et de représenter alors les trois sels ammoniacaux qui viennent d'être décrits par les formules suivantes :

Sel neutre.....	$AzH^3, TuO^3Fl^3$
Sel basique.....	$3AzH^3(TuO^3Fl^3, TuO^4, Fl)$
Sel acide.....	$AzH^3, 2H(TuO^3Fl^3, TuO^4, Fl)$

Berzelius avait déjà obtenu le fluoxylungstate acide d'ammoniaque.

*Fluoxylungstate de zinc.* — Ce sel forme des cristaux extrêmement sensibles aux variations de l'humidité atmosphérique, tombant en déliquescence par un temps pluvieux, tandis qu'ils s'effleurissent rapidement quand l'air est sec.

Très-soluble dans l'eau, il fond bien au-dessous de 100° dans son eau de cristallisation. Calciné et grillé, il donne du tungstate de zinc. Les résultats de son analyse conduisent à la formule :



#### SULFURES DE TUNGSTÈNE.

On connaît deux sulfures de tungstène correspondants aux composés oxygénés de ce métal ; le bisulfure  $TuS^2$  et le trisulfure  $TuS^3$ . Ce dernier a été découvert par Berzelius.

*Bisulfure de tungstène.*  $TuS^2$ . — Il existe plusieurs modes de préparation de ce composé. On peut l'obtenir en mêlant l'acide tungstique avec 6 parties de cinabre (protosulfure de mercure), et en chauffant jusqu'au rouge blanc le mélange recouvert de charbon. On le prépare encore en faisant réagir le soufre, l'hydrogène sulfuré ou le sulfure de carbone sur le tungstène ou sur un mélange d'acide tungstique et de charbon, à une température élevée et très-longtemps soutenue.

Une troisième méthode consiste à chauffer simplement le trisulfure jusqu'au rouge dans un vase distillatoire.

Enfin, M. Riche l'a obtenu par la réaction du soufre sur le bitungstate de potasse. Il est alors d'un noir bleuâtre, en cristaux mous et très-fins, s'écrasant sous la plus légère pression, analogues à la plus belle rombagine.

Le bisulfure de tungstène n'a pas toujours cet aspect. Les trois premiers modes de préparation fournissent une poudre noire bleuâtre, très-peu compacte et molle, que l'on peut réduire en masse par la pression.

*Trisulfure de tungstène.*  $TuS^3$ . — Ce corps, d'une couleur brune, devient noir par la dessiccation, et reprend, lorsqu'on le triture, sa couleur primitive. Il est soluble dans l'eau, surtout dans l'eau bouillante. Il se dissout lentement dans l'ammoniaque et dans les alcalis caustiques fixes. Les carbonates alcalins le dissolvent à froid en prenant une couleur brune et se transforment en bicarbonates.

Le trisulfure  $TuS^3$ , décompose les sulfhydrates quand on le fait digérer avec ces derniers.

## SULFOTUNGSTATES.

Ces corps ont une saveur hépatique. Leurs dissolutions sont jaunes ou rouges. Les sels cristallisés ont quelquefois une belle couleur rouge-rubis. Les sels acides sont d'un brun foncé, ainsi que les sels neutres ; ils se maintiennent assez bien en dissolution, même au contact de l'air.

*Sulfotungstate de potasse.*  $\text{KS, TuS}^3, 4\text{HO}$ . — Le meilleur moyen d'obtenir ce sel consiste à décomposer une dissolution saturée de tungstate de potasse par l'acide sulfhydrique gazeux. Il cristallise en prismes quadrilatères plats, d'un rouge pâle. On peut le fondre à l'abri de l'air sans qu'il se décompose ; l'alcool le dissout à peine.

Dans la préparation du sulfotungstate de potasse, on obtient quelquefois un autre sel double  $\text{KS, TuS}^3 + \text{KO, TuO}^3$ , jaune-citron, contenant 2 équivalents d'eau. On le prépare encore en chauffant un mélange intime de tungstate de potasse et de soufre dans un vase fermé. Ce corps est soluble dans l'eau.

De l'union du sulfotungstate et de l'azotate de potasse résulte un sel double  $\text{KS, TuS}^3 + \text{KO, AzO}^5$ , fort remarquable, qu'on obtient en dissolvant ensemble 2 parties du sulfosel et 1 partie de l'azotate, et en abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée. Il forme de gros cristaux transparents, rouges, sans eau de cristallisation, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Quand on le chauffe, il détone comme la poudre à canon.

*Sulfotungstate de soude.*  $\text{NaS, TuS}^3$ . — On l'obtient de la même manière que le sel de potasse. Pour l'avoir cristallisé, ce qui est assez difficile, le mieux est d'abandonner sa dissolution alcoolique à l'évaporation spontanée. Les cristaux sont rouges, ils s'humectent à l'air et deviennent jaunâtres. Avec un excès de base, il se forme un sel également soluble dans l'alcool, très-déliquescents et qui se décompose bientôt à l'air.

*Sulfotungstate d'ammoniaque.*  $(\text{AzH}^3, \text{HS}), \text{TuS}^3$ . — On l'obtient comme le sel de potasse, auquel il ressemble beaucoup.

La liqueur dont le sulfotungstate d'ammoniaque s'est séparé donne, par l'évaporation spontanée, un sel double jaune, en tables carrées, ressemblant au sel double de potasse correspondant.

*Sulfotungstate de baryte.*  $\text{BaS, TuS}^3$ . — Ce sel se dépose sous forme d'un enduit jaune, cristallin, lorsqu'on traite par l'acide sulfhydrique le tungstate de baryte encore humide et délayé dans l'eau. On l'obtient encore si l'on dissout, par l'ébullition, du persulfure de tungstène récemment précipité, dans du sulfure de baryum.

*Sulfotungstates de strontiane, de chaux.* — On les prépare comme le sel de baryte. La dissolution du premier est jaune et donne des cristaux rayonnés couleur citron ; le second forme une masse jaune pâle, soluble dans l'eau et en petite quantité dans l'alcool. Avec un excès de sulfure de tungstène, il forme une combinaison brun rougeâtre, incristalli-

sable. L'ammoniaque produit, dans sa dissolution, un précipité jaune clair, pulvérulent, qui est un sel basique.

*Sulfotungstate de magnésie.*  $MgS, TuS^3$ . — Desséché dans le vide, il laisse un vernis jaune, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le sel acide est brun, insoluble et non cristallin. L'ammoniaque précipite, dans sa dissolution, un sous-sel jaune clair, pulvérulent.

*Sulfotungstate de cérium.*  $CeS, TuS^3$ . — Il ne se précipite qu'au bout de vingt-quatre heures; c'est un sel jaune.

*Sulfotungstate de manganèse.*  $MnS, TuS^3$ . — Ce corps est soluble dans l'eau, et forme une dissolution jaune.

*Sulfotungstates de fer.* — On connaît deux sulfotungstates de fer : le premier,  $FeS, TuS^3$ , se dissout en jaune foncé dans l'eau; le second,  $Fe^2S^3, (TuS^3)^3$ , se précipite en flocons volumineux, d'un brun foncé, qui ne tardent pas à s'agglomérer en une masse brune qui ne s'altère plus.

*Sulfotungstate de chrome.*  $Cr^2S^3, (TuS^3)^3$ . — Il se dissout en brun verdâtre dans l'eau. Quand la dissolution est concentrée, une partie du sel se dépose sous forme d'un précipité de même couleur et floconneux.

*Sulfotungstates de nickel et de cobalt.* — Obtenus par double décomposition, ils donnent des dissolutions d'un brun foncé, d'où le sel se dépose, au bout de vingt-quatre heures, sous forme d'une poudre noire.

*Sulfotungstate de zinc.*  $ZnS, TuS^3$ . — Il se conserve longtemps en dissolution, et ne se précipite qu'au bout de vingt-quatre heures, sous forme d'une poudre jaune pâle.

*Sulfotungstate de cadmium.*  $CdS, TuS^3$ . — Le précipité se forme instantanément, il est pulvérulent et d'un beau jaune citron.

#### PHOSPHURES DE TUNGSTÈNE.

Quand on chauffe du tungstène métallique en poudre fine dans un courant de vapeur de phosphore, ces deux corps se combinent directement, et l'on obtient un phosphure de tungstène pulvérulent et de couleur grise, dont la composition est représentée par  $Tu^3Ph^2$ .

Lorsqu'on maintient pendant une heure à la température d'un feu de forge, et dans un creuset brasqué, un mélange d'acide tungstique et d'acide phosphorique, il se forme de gros cristaux prismatiques d'un gris d'acier et d'un éclat métallique. La densité de ces cristaux est représentée par 5,207; ils ne sont attaqués par aucun acide et résistent à l'action de l'eau régale. Leur composition correspond à la formule :  $Tu^4Ph$ .

(M. WRIGHT.)

#### AZOTURE DE TUNGSTÈNE.

On prépare l'azoture de tungstène  $Tu^3Az$ , en chauffant dans un tube de porcelaine, au milieu d'un courant de gaz ammoniac, le composé  $Tu^2Az, TuAzH^2$ . Il est très-difficile de rester dans les limites de température où ce corps prend naissance : si on chauffe trop, en effet, on n'obtient que du tungstène métallique.

(M. UIRLAUD.)

## AMIDO-AZOTURES DE TUNGSTÈNE.

Lorsqu'on soumet le chlorure de tungstène  $TuCl^2$  à l'action d'un courant d'ammoniaque, tout le chlore qu'il contient passe à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque, qu'on peut séparer entièrement en chauffant légèrement à la fin de l'opération. Le chlorure de tungstène se transforme ainsi en un corps noir, qui dégage de l'ammoniaque quand on le chauffe au contact de l'air, et s'enflamme en se changeant en acide tungstique. Ce composé est une combinaison d'azoture et d'amidure de tungstène :  $(TuAz)^2, TuAzH^2$ . Il résiste à l'action des acides et des alcalis en dissolution; mais il est attaqué par la potasse en fusion, qui forme avec lui du tungstate de potasse en dégageant de l'ammoniaque et de l'hydrogène.

Quand on chauffe ce composé au rouge naissant dans un courant d'hydrogène, il perd 1 équivalent d'azote et se change en un corps grisâtre  $Tu^2Az, TuAzH^2$ , qui, de même que le précédent, donne un résidu de tungstène métallique quand on le soumet à l'action d'une forte chaleur.

(M. WOEHLER.)

## OXY-AMIDO-AZOTURE DE TUNGSTÈNE.

L'acide tungstique, chauffé dans un courant d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il devienne légèrement incandescent, se change en un corps noir, d'un aspect demi-métallique, dont la composition peut être représentée par  $(TuAz)^3, Tu^2AzH^2, 2TuO^3$ . La chaleur le décompose en dégageant de l'ammoniaque, il résiste à l'action des acides et des alcalis; il brûle avec éclat quand on le chauffe au contact de l'air; le minium et l'oxyde de cuivre l'oxydent aisément. Il est complètement ramené à l'état métallique quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène.

On obtient un composé noir qui paraît identique avec le précédent, quand on chauffe à une température élevée un mélange de tungstate de potasse et d'un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque, qu'on recouvre d'une couche de chlorure de potassium. Le produit de cette opération est traité par l'eau, puis, par une dissolution faible de potasse qui dissout du tungstate acide de potasse. Le résidu noir, ainsi obtenu, contient de l'azote et de l'hydrogène; il se transforme en tungstène métallique pur quand on le chauffe au rouge blanc. Ce corps avait d'abord été pris pour du bioxyde de tungstène.

(M. WOEHLER.)

## AZOTATE DE TUNGSTÈNE.

L'azotate de tungstène se produit quand on verse goutte à goutte une solution de tungstate alcalin dans de l'acide azotique étendu. Il a l'aspect d'un précipité jaune qu'il faut très-bien laver avec l'acide azotique pour enlever l'alcali. Il est peu soluble dans l'eau, et la solution jaune est précipitée par l'acide azotique.

(BERZELIUS.)

## CHLORHYDRATE DE TUNGSTÈNE.

L'acide chlorhydrique donne, dans les dissolutions des tungstates alcalins, un abondant précipité blanc de chlorhydrate d'acide tungstique, insoluble dans un excès d'acide, mais qui se dissout dans l'ammoniaque. Sous l'action de la chaleur ce précipité devient jaune ; si on le traite par une grande quantité d'eau, il se dissout en partie, et devient entièrement soluble, lorsqu'on a décanté l'acide libre, et lavé plusieurs fois à l'eau. La dissolution ne se trouble pas, même par une ébullition prolongée.

(M. H. ROSE.)

## SULFATE D'ACIDE TUNGSTIQUE.

Les tungstates alcalins sont précipités par l'acide sulfurique étendu. Le sulfate d'acide tungstique est blanc, comme le chlorhydrate, également insoluble dans un excès du réactif, et soluble dans l'ammoniaque. Ce sel devient moins jaune que le précédent sous l'action de la chaleur. Dissous dans une grande quantité d'eau, il forme une liqueur qui dépose abondamment par l'ébullition.

---

L'acide phosphorique produit aussi, dans les solutions des tungstates alcalins, un précipité de *phosphate d'acide tungstique*, soluble dans un excès d'acide.

(M. H. ROSE.)

---

## MOLYBDÈNE.

ÉQUIVALENT : Mb = 575,83.

---

**HISTORIQUE.** — L'acide molybdique fut préparé, pour la première fois, par Schéele, en 1778, au moyen du sulfure de molybdène natif, qu'on avait confondu jusqu'alors avec la plombagine. Schéele démontra que ce minéral contient du soufre, et obtint un acide métallique particulier, d'où le molybdène fut retiré quelques années plus tard par Hielm et par Pelletier. Le molybdène fut ensuite étudié par Bucholz, Berzelius, etc.

**PROPRIÉTÉS.** — Le molybdène est blanc, il a l'apparence de l'argent mat, et peut être poli. Sa densité est 8,615. Il entre difficilement en fusion ; on l'obtient cependant en culot : exposé à l'air, il éprouve une oxydation superficielle ; si on le chauffe au rouge, il passe d'abord à l'état d'oxyde brun, et devient ensuite bleu ; à une température plus élevée, il se transforme en cristaux blancs d'acide molybdique.

L'acide azotique attaque vivement le molybdène, et le change en acide molybdique.

L'acide sulfurique concentré agit sur le molybdène, à l'aide de la chaleur, et dégage de l'acide sulfureux.

Les acides chlorhydrique, phosphorique et fluorhydrique sont sans action sur ce métal. L'eau régale le dissout aisément.

La potasse n'attaque le molybdène que très-difficilement, même par voie de fusion ; le nitre le transforme rapidement en molybdate de potasse, à l'aide de la chaleur.

Si l'on fait passer du chlore gazeux sur le métal chauffé, il se transforme en chlorure volatil.

A une température élevée, le molybdène métallique décompose la vapeur d'eau ; il se dégage de l'hydrogène et le métal se change en oxyde bleu et finalement en acide molybdique qui se volatilise à mesure qu'il se produit. (M. REGNAULT.)

On prépare le molybdène en réduisant l'acide molybdique, par le charbon ou l'hydrogène, à une température rouge.

### COMBINAISONS DU MOLYBDÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

Le molybdène se combine en trois proportions avec l'oxygène, forme deux bases salifiables, qui ont pour formules : MbO et MbO<sup>2</sup>, et un acide qui est représenté par MbO<sup>3</sup>.

On connaît, en outre, deux oxydes intermédiaires, résultant de l'union de l'acide molybdique et du deutoxyde de molybdène.

## PROTOXYDE DE MOLYBDÈNE. MbO.

Mb.....	575,83	.....	85,20
O.....	100,00	.....	14,80
	<u>675,83</u>		<u>100,00</u>

Cet oxyde est d'un brun noir ; on peut l'obtenir à l'état anhydre, en décomposant l'acide molybdique par une petite quantité de charbon : on le prépare à l'état hydraté, en dissolvant un molybdate dans un excès d'acide chlorhydrique, et en mettant la liqueur en digestion avec du zinc ; elle devient d'abord bleue, puis rougeâtre, et enfin noire ; la dissolution contient alors du chlorure de zinc et du protochlorure de molybdène, MbCl. La potasse en excès précipite de cette dissolution de l'hydrate d'oxyde de molybdène qui est brun.

L'hydrate de protoxyde de molybdène, chauffé dans le vide jusqu'au rouge naissant, se déshydrate d'abord, devient tout à coup incandescent, et perd sa solubilité dans les acides. Il est insoluble dans les alcalis, mais il se dissout dans le carbonate d'ammoniaque. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se transforme en deutoxyde.

D'après M. Blomstrand, ce composé ne serait pas le protoxyde de molybdène, mais bien le sesquioxyde  $Mb^2O^3$  ; quant au véritable protoxyde MbO, on l'obtiendrait sous la forme d'une masse d'un beau noir, en décomposant le protochlorure ou le protobromure de molybdène par une solution concentrée de potasse.

DEUTOXYDE DE MOLYBDÈNE. MbO<sup>2</sup>.

Mb.....	575,83	.....	74,22
O <sup>2</sup> .....	200,00	.....	25,78
	<u>775,83</u>	.....	<u>100,00</u>

On obtient le deutoxyde de molybdène à l'état anhydre, en chauffant fortement du molybdate d'ammoniaque ou en calcinant un mélange de molybdate de soude et de chlorhydrate d'ammoniaque. Cet oxyde est d'un rouge de cuivre foncé ou d'un brun pourpre ; il est insoluble dans les acides sulfurique, chlorhydrique et fluorhydrique. L'acide azotique le change en acide molybdique.

Pour préparer le deutoxyde de molybdène hydraté, on traite par du cuivre une dissolution d'acide molybdique dans l'acide chlorhydrique ; on forme ainsi du chlorure de cuivre et du bichlorure de molybdène ; en ajoutant dans la liqueur un excès d'ammoniaque, on précipite l'hydrate de deutoxyde de molybdène, tandis que l'oxyde de cuivre est maintenu en dissolution. D'après les recherches de M. Kobell, il se formerait, dans ce cas, du sesquioxyde de molybdène  $Mb^2O^3$ .

Le deutoxyde de molybdène ressemble entièrement à l'hydrate de sesquioxyde de fer ; il s'oxyde à l'air, et devient vert en se transformant en molybdate de molybdène. Il est peu soluble dans l'eau, rougit faiblement

le tournesol, et cependant ne se comporte dans aucune circonstance comme un acide.

ACIDE MOLYBDIQUE.  $MbO^3$ .

Mb. ....	575,83	.....	65,74
O <sup>3</sup> . ....	300,00	.....	34,26
	<u>875,83</u>	.....	<u>100,00</u>

Cet acide est blanc et devient jaune par la calcination ; il peut être obtenu cristallisé en aiguilles soyeuses et brillantes ; il est fusible, et se prend en une masse cristalline par le refroidissement ; il se volatilise surtout lorsqu'on le chauffe dans des vases ouverts ; ses vapeurs se condensent en écailles blanches et cristallines. Sa densité est 3,5.

L'acide molybdique est un peu soluble dans l'eau, qui en prend  $\frac{1}{570}$  de son poids à la température ordinaire ; il est beaucoup plus soluble à chaud. Sa dissolution rougit le tournesol.

Les métaux, les acides, etc., ou les sels qui absorbent facilement l'oxygène, tels que le fer, le zinc, l'acide sulfhydrique, le sulfate de protoxyde de fer, le protochlorure d'étain, etc., transforment l'acide molybdique en un oxyde intermédiaire.

L'acide molybdique fond au chalumeau en se colorant en brun ; il se volatilise ensuite et se condense près du point chauffé sous la forme d'une poudre cristalline jaunâtre qui devient blanche après le refroidissement. Si on volatilise de nouveau le dépôt produit, il reste une couche mince d'une poudre d'un rouge de cuivre foncé et d'un aspect métallique, consistant en oxyde de molybdène. Cet oxyde est absorbé à une température élevée par le charbon dans la flamme de réduction, et ramené à l'état métallique. En se volatilisant, l'acide molybdique colore la flamme en vert jaunâtre.

L'acide molybdique, dissous dans le borax au milieu de la flamme oxydante, donne un verre transparent et incolore s'il ne contient qu'une petite quantité d'acide molybdique ; ce verre paraît jaune à chaud et incolore à froid quand il renferme une plus grande quantité de cet acide. Un excès d'acide molybdique donne une perle d'un rouge foncé à chaud, qui se change par le refroidissement en un émail d'un gris bleuâtre. Ces verres deviennent bruns dans la flamme de réduction.

Sous l'influence de la flamme d'oxydation, l'acide molybdique se dissout dans le sel de phosphore en donnant un verre transparent, qui est d'un jaune verdâtre à chaud et presque incolore à froid lorsqu'il contient un excès d'acide molybdique. La couleur de ce verre devient plus foncée sur le charbon au feu d'oxydation ; il prend une teinte verte par le refroidissement. Dans la flamme de réduction, les perles précédentes acquièrent une couleur d'un vert sale à chaud, et d'un vert pur à froid.

Cette teinte est plus foncée en présence de l'étain.

L'acide molybdique peut être reconnu facilement par le procédé suivant :

On fond avec du salpêtre la substance réduite en poudre fine ; on dissout la masse dans l'eau bouillante, on décante la liqueur claire, et, après y avoir versé quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on y plonge une petite lame de cuivre bien décapée. La dissolution prend aussitôt une couleur d'un bleu d'azur, due à la formation d'un oxyde de molybdène intermédiaire (molybdate de protoxyde de molybdène).

On prépare l'acide molybdique au moyen du sulfure de molybdène, que l'on trouve dans la nature.

Il suffit de griller ce corps pendant un certain temps, ou de l'oxyder par l'acide azotique, pour le transformer en acide molybdique impur. On purifie l'acide molybdique en le faisant entrer en combinaison avec les bases et principalement avec l'ammoniaque, et en décomposant le molybdate d'ammoniaque par un acide qui donne de l'acide molybdique pur.

L'oxyde de molybdène, traité par l'acide azotique, produit aussi de l'acide molybdique.

#### MOLYBDATES.

L'acide molybdique se combine avec les alcalis et forme des sels incolores et cristallisables, d'une saveur faiblement métallique. Ces sels peuvent être neutres ou acides : dans les molybdates neutres, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est celui de 3 à 1.

Les autres molybdates métalliques sont en général insolubles, et se produisent par double décomposition.

L'acide molybdique est précipité de ses dissolutions par tous les acides et redissous par un excès d'acide, excepté par l'acide azotique et les acides organiques.

Les dissolutions des molybdates dans les acides, étendues d'eau et mises en contact avec du zinc, deviennent successivement bleues, vertes et noires, et laissent déposer, en dernier lieu, un précipité couleur de rouille.

#### MOLYBDATES DE POTASSE.

L'acide molybdique forme avec la potasse un sel neutre et différents sels acides.

*Sel neutre.*  $\text{KO, MbO}_3, 1/2\text{HO}$ . — On le prépare en dissolvant le sel acide  $\text{KO, 3MbO}_3, 3\text{HO}$ , dans une solution alcoolique de potasse caustique : il se sépare une masse huileuse qui, lavée avec de l'alcool, laisse déposer des cristaux, quand on l'évapore sur de la chaux ou sur de l'acide sulfurique.

Ces cristaux perdent leur eau sous l'action de la chaleur et se transforment en une poudre blanche. Ils ne fondent qu'à une température assez élevée.

*Sels acides.* — Lorsqu'on ajoute à une dissolution d'acide molybdique dans du carbonate de potasse de l'acide azotique ou de l'acide chlorhy-

drique concentrés, en ayant soin d'agiter la liqueur, et jusqu'à ce que le précipité résultant ne se redissolve plus, il se sépare un sel auquel on donne la formule empirique :



Quand on le chauffe, il perd son eau et fond à la température rouge.

Il est décomposé par l'eau qui en sépare un second sel acide  $\text{KO}, 3\text{MbO}^3, 3\text{HO}$ , difficilement soluble. La décomposition, pour être complète, exige plusieurs jours pendant lesquels il faut très-souvent agiter le liquide.

Le sel lavé et desséché à l'air est ensuite porté à une douce chaleur pour achever sa dessiccation.

Le même composé prend naissance quand on sature par de l'acide molybdique une dissolution de potasse bouillante : par le refroidissement de la liqueur filtrée, il se dépose des aiguilles fines et soyeuses, solubles dans l'eau bouillante. Il ne se sépare plus que très-difficilement de cette dissolution, quoiqu'il paraisse être presque insoluble dans l'eau froide.

Ce sel est celui que l'acide molybdique semble former le plus facilement avec la potasse. Lorsqu'on le porte à une haute température au milieu d'un courant d'hydrogène, il y a désoxydation et la masse fondue devient peu à peu compacte et d'une couleur brune assez brillante. Traitée alors par l'eau, cette masse laisse pour résidu un corps brun formé d'oxyde de molybdène  $\text{MbO}^2$ .

Si à la dissolution d'acide molybdique dans du carbonate de potasse on ajoute un grand excès d'acide azotique, il se forme un dépôt volumineux qui consiste en un mélange de sels cristallisés et de sels amorphes qu'on peut séparer par l'eau bouillante. Les sels amorphes ont donné à l'analyse 4 et 5 équivalents d'acide pour 1 équivalent de base.

(MM. SVANBERG ET STRUVE.)

#### MOLYBDATES DE SOUDE.

On connaît un molybdate neutre de soude et deux sels acides.

*Sel neutre.*  $\text{NaO}, \text{MbO}^3, 2\text{HO}$ . — Le sel neutre est obtenu en masse blanche cristallisée, en fondant un mélange de carbonate de soude parfaitement sec et d'acide molybdique. Il est complètement soluble dans l'eau, et forme, par l'évaporation de la liqueur, de petits rhomboédres à 2 équivalents d'eau.

Si l'on traite à chaud par le carbonate de soude l'acide molybdique brut en suspension dans de l'eau, la solution filtrée laisse déposer de grands prismes striés ressemblant beaucoup à ceux du sulfate de soude. Ils constituent un sel neutre à 10 équivalents d'eau. A la température ordinaire, ils perdent facilement 8 de ces 10 équivalents, et se transforment en sel cristallisé à 2 équivalents d'eau. (M. GENTILE.)

*Sels acides.* — On prépare le sel  $\text{NaO}, 2\text{MbO}^3$ , comme le précédent, en fondant ensemble du carbonate de soude et de l'acide molybdique en

proportions convenables. Il cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau froide ou dans l'eau chaude. Leur dissolution concentrée abandonne difficilement des cristaux, anhydres, suivant M. Weber, renfermant 4 équivalent d'eau, selon MM. Svanberg et Struve.

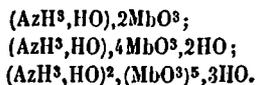
Lorsqu'on verse goutte à goutte de l'acide azotique dans une dissolution d'acide molybdique dans du carbonate de soude, il se forme un dépôt volumineux dont la composition est représentée par la formule  $\text{NaO}, 3\text{MbO}^3, 7\text{HO}$ . Le même sel prend encore naissance quand on dissout, jusqu'à saturation, de l'acide molybdique dans de la soude bouillante. Il se comporte avec l'hydrogène comme le sel de potasse correspondant.

(MM. SVANBERG ET STRUVE.)

#### MOLYBDATES D'AMMONIAQUE.

Le sel neutre  $(\text{AzH}^3, \text{HO}), \text{MbO}^3$ , se présente sous la forme de petits prismes qui prennent naissance quand on traite par l'alcool une dissolution d'acide molybdique dans de l'ammoniaque concentrée. Ces cristaux sont anhydres et efflorescents.

Lorsqu'on évapore lentement à l'air ou à une douce chaleur une dissolution d'acide molybdique dans l'ammoniaque, il se forme différents sels acides :



Par une forte concentration de la liqueur, il se sépare peu à peu une poudre cristallisée ayant pour formule  $(\text{AzH}^3, \text{HO}), 2\text{MbO}^3$ .

(MM. SVANBERG ET STRUVE.)

On obtient encore d'autres sels acides en versant de l'acide azotique dans une dissolution d'acide molybdique dans l'ammoniaque. Si l'action est incomplète, il se produit de l'acide molybdique, et cette réaction peut même être utilisée pour préparer cet acide à l'état de pureté.

On prépare enfin un sel à 3 équivalents d'acide en traitant par l'eau le composé  $(\text{AzH}^3, \text{HO})^2, (\text{MbO}^3)^5, 3\text{HO}$ . ●

*Composé d'ammoniaque, d'acide molybdique et d'acide phosphorique.* — Une dissolution de molybdate d'ammoniaque additionnée d'une petite quantité d'acide phosphorique et d'acide azotique laisse déposer peu à peu une masse pulvérulente d'un jaune citron, formée d'une combinaison des acides molybdique et phosphorique avec l'ammoniaque. Ce corps est soluble dans les dissolutions des phosphates, et c'est pour cette raison qu'on doit toujours employer, dans sa préparation, un grand excès de molybdate d'ammoniaque relativement à l'acide phosphorique.

Les alcalis et les carbonates alcalins dissolvent le dépôt en le décolorant; on ne peut donc l'obtenir dans des liqueurs alcalines.

On a employé avec succès ce composé pour séparer et doser l'acide phosphorique dans les dissolutions acides : la substance à analyser est

dissoute dans l'acide azotique et la liqueur est précipitée par une solution de 1 partie d'acide molybdique, 8 parties d'ammoniaque et 20 parties d'acide azotique. Cette solution est employée en telle quantité que l'acide molybdique soit à l'acide phosphorique comme 30 est à 1. Le dépôt, lavé avec le même réactif, est ensuite dissous sur le filtre dans l'ammoniaque, et l'acide phosphorique est précipité à l'aide d'un sel de magnésie.

(M. SONNENSCHN.)

Lorsqu'on arrose le composé jaune avec des dissolutions étendues d'acétate de potasse ou de soude, il s'y dissout, et le liquide concentré par la chaleur dégage de l'acide acétique, de l'ammoniaque, en formant des dépôts d'une composition analogue à celle du corps jaune primitif : le sel de potasse est blanc et amorphe ; le sel de soude est cristallisé et reproduit le sel générateur quand on le traite par un acide.

L'acétate de baryte et l'acétate de plomb donneraient, par un traitement analogue, des sels blancs d'une formule assez compliquée.

• (M. SELIGSOHN.)

M. Debray, en faisant bouillir le composé jaune dans l'eau régale, obtint, par le refroidissement, de beaux cristaux jaunes, renfermant de l'acide molybdique, de l'eau, et 3 à 4 p. 100 d'acide phosphorique.

M. Lipowitz, dans une étude récente de ce même composé, a trouvé que sa composition n'était pas constante ; car, dans les circonstances où il est préparé, il s'y mêle toujours de l'acide phosphorique en proportion variable. Prépare-t-on, comme l'a indiqué M. Sonnenschein, une dissolution de 1 partie d'acide molybdique dans 8 parties d'ammoniaque, en y versant 20 parties d'acide azotique, il se dépose 0,67 à 0,75 d'acide molybdique et il reste une solution d'acide molybdique et d'ammoniaque, mélangée d'acide azotique. Par l'ébullition de la liqueur, une nouvelle quantité d'acide molybdique se sépare, et la liqueur filtrée et bouillante donne, avec des dissolutions renfermant de l'acide phosphorique, un dépôt jaune contenant une proportion constante de cet acide, 3,607 p. 100. Ce nouveau composé, une fois desséché sur l'acide sulfurique, peut donc servir au dosage de l'acide phosphorique.

#### MOLYBDATES DE BARYTE.

Les molybdates de baryte insolubles sont en général obtenus par double décomposition.

On prépare le sel neutre  $BaO, MbO^3$ , sous forme de poudre blanche cristalline, en traitant une dissolution alcaline d'acide molybdique dans l'ammoniaque par le chlorure de baryum. Ce sel devient vert sous l'action de la chaleur ; cette coloration tient à la présence d'un sel d'ammoniaque qu'il renferme toujours.

Par la double décomposition du chlorure de baryum et du molybdate de potasse à trois équivalents d'acide, on obtient un dépôt floconneux qui se dessèche en une masse jaunâtre, semblable à de la corne ; c'est un molybdate de baryte ayant pour formule :  $BaO, MbO^3, 3HO$ . A la tempéra-

ture rouge, ce sel perd ses 3 équivalents d'eau ; il fond ensuite, et cristallise par le refroidissement.

On retire encore le composé  $(\text{BaO}^2)^2, (\text{MbO}^3)^3, 6\text{HO}$ , du sel correspondant à base d'ammoniaque. Il est assez soluble dans l'eau, mais il n'offre pas de cristallisation.

Les sels précédents, traités par l'acide azotique, donnent naissance à divers autres sels acides, et entre autres au composé  $\text{BaO}, 9\text{MbO}^3, 4\text{HO}$ , qu'on obtient en faisant réagir cet acide étendu sur le molybdate neutre de baryte. Il cristallise en petits prismes insolubles dans l'eau pure et dans l'eau acidulée d'acide azotique. L'acide sulfurique ne le décompose qu'imparfaitement ; il faut le fondre avec du bisulfate de potasse pour arriver à une décomposition radicale.

(MM. SVANBERG ET STRUVE.)

#### MOLYBDATE DE MAGNÉSIE.

Le sel neutre,  $\text{MgO}, \text{MbO}^3, 5\text{HO}$ , cristallise en prismes quadrangulaires qui se dissolvent dans 12 à 13 parties d'eau, et perdent 3 équivalents de ce liquide à la température de  $100^\circ$ .

On prépare ce composé en faisant bouillir dans l'eau de l'acide molybdique et de la magnésie blanche, filtrant et évaporant la liqueur.

#### MOLYBDATE D'ALUMINE.

Une solution d'alun, traitée par le molybdate de soude qu'on y verse goutte à goutte, ne donne pas immédiatement de précipité. Cependant, lorsqu'on a ajouté une quantité suffisante de molybdate, il se précipite un sel ayant pour formule :  $5\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{MbO}^3, 33\text{HO}$ . Après calcination, ce corps n'est plus entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique ; mais si l'on redissout le précipité aussitôt après sa formation à l'aide de ce même acide, on obtient, en évaporant la liqueur, un sel cristallisé en aiguilles très-solubles et efflorescentes, représentées par la formule :



#### MOLYBDATES DE MANGANÈSE ET DE FER.

Lorsqu'on traite le carbonate de protoxyde de manganèse par une dissolution du molybdate de soude ou de potasse à 3 équivalents d'acide, on obtient une poudre blanche, d'une assez grande densité, dont la composition est représentée par la formule  $\text{MnO}, \text{MbO}^3, \text{HO}$ .

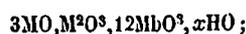
Une dissolution du même molybdate de potasse ou de soude, additionnée de sulfate de fer et traitée par le chlore, laisse un dépôt brun, volumineux, qui se transforme, par la dessiccation, en une poudre légère, d'un jaune clair, ayant pour formule :  $\text{Fe}^2\text{O}^3, 5\text{MbO}^3, 16\text{HO}$ .

(M. STRUVE.)

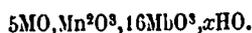
Lorsqu'on fait bouillir les dissolutions des molybdates de potasse ou

de soude à 3 équivalents d'acide, ou des sels acides d'ammoniaque, avec un hydrate d'alumine fraîchement précipité, d'oxyde de chrome, de sesquioxyde de fer ou de manganèse, on obtient, d'après M. Struve, une série de sels doubles analogues aux aluns. L'ébullition doit être prolongée pendant très-longtemps si l'on veut dissoudre une quantité suffisante de l'oxyde hydraté. Les sels doubles se séparent des dissolutions par le refroidissement ou l'évaporation sous forme de petits cristaux en général peu solubles dans l'eau. Les sels de chrome ont une couleur rose, les sels de manganèse sont oranges et les sels de fer d'un blanc jaunâtre.

Les composés d'alumine, d'oxydes de fer ou de chrome sont représentés par la formule générale :



les sels de manganèse, par



MO représente la potasse, l'ammoniaque ou la soude,  $M^2O^3$  l'alumine, l'oxyde de fer ou l'oxyde de chrome.

#### MOLYBDATES DE CHROME.

Lorsqu'on précipite l'alun de chrome par le molybdate de soude, avec la précaution de ne pas précipiter tout l'oxyde de chrome, on obtient le composé  $Cr^2O^3, 3MbO^3, 7HO$ .

Par l'addition d'un excès de molybdate, il se forme un autre produit  $Cr^2O^3, 2MbO^3, 8HO$ . Ces deux sels ne sont pas cristallisés.

Les eaux-mères, soumises à l'ébullition et filtrées, abandonnent encore de petits cristaux roses d'un sel double auquel on attribue la formule :



#### MOLYBDATES DE DEUTOXYDE DE MOLYBDÈNE.

L'acide molybdique se combine avec le deutoxyde de molybdène en différentes proportions, et forme des oxydes intermédiaires qui présentent de belles teintes bleues ou vertes.

Le composé bleu que quelques chimistes ont considéré comme un *acide molybdeux*, et qui est un oxyde intermédiaire, est obtenu de différentes manières :

1° En réduisant l'acide molybdique par le charbon à une basse température ;

2° En triturant pendant longtemps, dans l'eau, un mélange de 4 parties d'acide molybdique et de 3 parties de deutoxyde de molybdène ;

3° En faisant passer un courant d'hydrogène sur de l'acide molybdique chauffé au rouge naissant ;

4° En précipitant le bichlorure de molybdène par le molybdate d'ammoniaque.

Ce composé bleu est insoluble dans l'eau ; il est précipité de sa disso-

lution par le sel ammoniac; l'air, l'acide azotique, le chlore le changent rapidement en acide molybdique. Il paraît être formé par la combinaison de 4 équivalents d'acide molybdique avec 1 équivalent de deutoxyde de molybdène; sa formule est donc :  $MbO^2, (MbO^3)^4$ .

Il existe un autre molybdate de molybdène  $MbO^2, (MbO^3)^2$ .

On obtient ce composé sous la forme d'une poudre brune ou violette, quand on fait fondre à l'abri de l'air un mélange de 2 parties d'acide molybdique et de 1 partie de molybdate d'ammoniaque, et qu'on traite par l'ammoniaque caustique le produit de cette opération. Ce corps n'est pas attaqué par les acides chlorhydrique et sulfurique, mais l'acide azotique l'oxyde facilement. (M. BERLIN.)

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE MOLYBDÈNE.

Les sels de protoxyde de molybdène sont noirs ou pourpres; ils sont plus stables que les sels de deutoxyde. Ils présentent avec les réactifs les caractères suivants :

*Potasse.* — Précipité brun, insoluble dans un excès de réactif.

*Ammoniaque.* — Même réaction.

*Carbonate de potasse.* — Précipité brun, à peine soluble dans un excès de réactif.

*Carbonate d'ammoniaque.* — Précipité brun, très-soluble dans un excès du précipitant.

*Cyanoferrure et cyanoferride de potassium.* — Précipité brun.

*Sulphhydrate d'ammoniaque.* — Précipité brun, soluble dans un excès de réactif.

*Acide sulfurique.* — Précipité noir, ne se formant que lentement.

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE DEUTOXYDE DE MOLYBDÈNE.

Les sels de deutoxyde de molybdène sont noirs à l'état anhydre, et rouges quand ils contiennent de l'eau de cristallisation. Les sels insolubles dans l'eau se dissolvent aisément dans les alcalis, en formant des molybdates.

*Potasse.* — Précipité brun, insoluble dans un excès de réactif.

*Ammoniaque.* — Même réaction.

*Carbonates de potasse, de soude, bicarbonates, carbonate d'ammoniaque.* — Précipité brun, soluble dans un excès de réactif.

*Cyanoferrure et cyanoferride de potassium.* — Précipité brun.

*Sulphhydrate d'ammoniaque.* — Précipité brun, soluble dans un excès de réactif. Cette dissolution est précipitée en jaune par l'acide chlorhydrique.

*Acide sulfurique.* — Précipité brun, se formant avec lenteur.

## DOSAGE DU MOLYBDÈNE.

Le molybdène est ordinairement dosé sous la forme de bisulfure  $MbS_2$ . On le précipite de ses dissolutions par l'acide sulfhydrique, soit qu'il existe en combinaison avec les bases à l'état d'acide molybdique, soit qu'il se trouve uni aux acides. On obtient de cette manière un polysulfure de molybdène qu'on ramène à l'état de bisulfure en le chauffant dans un courant d'hydrogène. Pour précipiter complètement le molybdène par l'acide sulfhydrique, on doit faire chauffer la liqueur à plusieurs reprises en y versant une dissolution saturée d'acide sulfhydrique jusqu'à ce qu'elle ne présente plus une teinte bleuâtre indiquant qu'il reste une certaine quantité de métal non précipité.

Le sulfhydrate d'ammoniaque sert également à précipiter le molybdène de ses dissolutions; comme ce réactif redissout complètement le sulfure de molybdène, on sature ensuite cette dissolution par l'acide chlorhydrique qui précipite de nouveau le sulfure de molybdène qu'on traite par l'hydrogène comme ci-dessus.

L'acide molybdique peut même être séparé par ce moyen de la combinaison jaune qu'il forme avec le phosphate d'ammoniaque.

Cependant une méthode préférable pour doser l'acide molybdique est celle qui consiste à le transformer en oxyde de molybdène dont on détermine la quantité. Une calcination dans l'hydrogène suffit pour opérer cette transformation.

M. Kobell a trouvé que, lorsqu'on dissout dans l'acide chlorhydrique l'acide molybdique ou une combinaison de ce dernier, et lorsqu'on les fait bouillir à l'abri du contact de l'air avec un poids déterminé de cuivre bien décapé, la quantité de ce métal qui se dissout est précisément correspondante à celle de l'oxygène que l'acide molybdique perd pour passer à l'état d'oxyde  $Mb_2O_3$ . On peut donc se servir de cette réaction pour le dosage de l'acide molybdique. D'après d'autres expériences, l'acide molybdique ne serait réduit par le cuivre qu'à l'état d'oxyde  $MbO_2$ .

Lorsque l'acide molybdique se trouve dans une dissolution alcaline, on peut, après avoir neutralisé la liqueur par l'acide azotique, précipiter complètement l'acide molybdique par le nitrate basique de protoxyde de mercure. Cette méthode est sans contredit la meilleure : en effet, le molybdate de protoxyde de mercure est tout à fait insoluble dans un excès du réactif. Le précipité est desséché à  $100^\circ$ , puis réduit par l'hydrogène dans un creuset de platine ou de porcelaine. (M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'ACIDE MOLYBDIQUE.

## SÉPARATION DE L'ACIDE MOLYBDIQUE ET DE L'ACIDE TUNGSTIQUE.

L'opération présente de grandes difficultés. La meilleure méthode serait peut-être de dissoudre la combinaison dans un oxyde alcalin. d'ajouter d'acide tartrique et de sursaturer le tout par l'acide

chlorhydrique. Il ne se forme ainsi aucun précipité. On sépare ensuite l'acide molybdique au moyen de l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée et évaporée à sec, laisse un résidu que l'on calcine à l'air ; après avoir dissous dans l'eau la masse fondue, on précipite l'acide tungstique par le nitrate de protoxyde de mercure. — Ce mode de séparation n'a cependant pas encore subi l'épreuve de l'expérience. (M. H. ROSE.)

SÉPARATION DE L'ACIDE MOLYBDIQUE ET DES OXYDES MÉTALLIQUES  
PROPREMENT DITS.

Le sulfhydrate d'ammoniaque sert à séparer l'acide molybdique de la plupart des oxydes dont il a été question dans ce qui précède. Dans la dissolution filtrée et séparée des sulfures insolubles, on précipite le sulfure de molybdène par l'acide azotique étendu.

Cette méthode est employée avec avantage lorsque l'acide molybdique se trouve en combinaison avec des oxydes que l'hydrogène sulfuré ne précipite pas d'une dissolution acide, et dans la plupart des cas une simple digestion avec le sulfhydrate d'ammoniaque suffit pour réduire la combinaison. Si, cependant, la décomposition n'avait pas lieu, on commencerait par traiter par un acide la substance à analyser réduite en poudre fine, et, dans le cas où cette opération serait encore sans résultat, on ferait fondre cette substance dans un creuset de porcelaine, avec six fois son poids d'un mélange de parties égales de soufre et de carbonate de soude. En traitant par l'eau la masse fondue, la plupart des oxydes métalliques restent comme résidu à l'état de sulfures, tandis que le molybdène est dissous dans l'eau.

Si, dans une dissolution acide, on veut séparer, au moyen de l'hydrogène sulfuré, l'acide molybdique de certains oxydes métalliques, notamment des oxydes de fer, l'opération présente de grandes difficultés, à cause de la lenteur avec laquelle se précipite le sulfure de molybdène. On doit alors éviter, autant que possible, la présence de l'acide azotique, et ajouter l'acide chlorhydrique en assez grande proportion, parce que, sans cela, il se dépose, avec le sulfure de molybdène, une quantité considérable de sulfure de fer.

Les combinaisons de l'acide molybdique avec les oxydes métalliques proprement dits qui ne sont pas solubles dans les carbonates alcalins, peuvent très-bien être décomposées par la fusion avec trois parties de carbonate de potasse ou de soude. La masse fondue, traitée par l'eau, laisse dissoudre le molybdate alcalin, et l'on précipite, dans la liqueur, l'acide molybdique au moyen du nitrate de protoxyde de mercure.

(M. H. ROSE.)

SÉPARATION DU MOLYBDÈNE MÉTALLIQUE ET DES AUTRES MÉTAUX.

On rencontre souvent le molybdène allié à de grandes quantités de fer et à de très-petites quantités d'autres métaux dans certains fers non scorifiés (*eisensauen*) de Mansfeld.

Ces alliages se dissolvent dans l'acide azotique, dans l'eau régale et assez lentement dans l'acide chlorhydrique. Dans ces dissolutions, on peut précipiter, par l'hydrogène sulfuré, le molybdène à l'état de sulfure; il est seulement nécessaire d'ajouter d'acide chlorhydrique la dissolution de l'alliage dans l'eau régale, et d'évaporer à sec pour décomposer et chasser autant que possible l'acide azotique. On ajoute alors de l'acide chlorhydrique, en additionnant le tout d'une grande quantité d'eau, afin d'obtenir une dissolution complète de l'alliage.

On peut aussi traiter immédiatement la liqueur par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium, ou mieux, si l'alliage renferme beaucoup de cuivre, traiter par le sulfure de sodium, après avoir saturé la dissolution au moyen du carbonate de soude.

M. Heine a proposé d'analyser ces alliages au moyen du chlore. Il se sert de l'appareil représenté par la figure 29, ou, ce qui vaut mieux

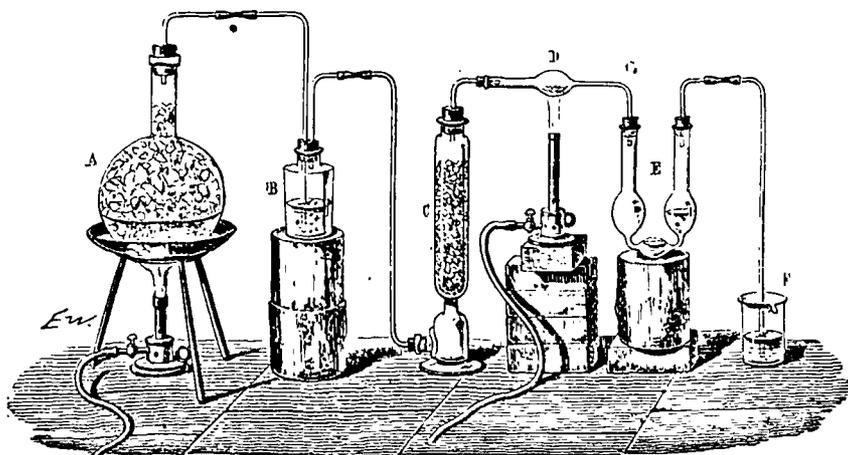


Fig. 29.

encore, il y apporte une modification qui consiste à remplacer la boule D par deux ou trois boules placées à la suite l'une de l'autre. Dans la première, on met l'alliage, qui est facilement attaqué par le chlore, même à la température ordinaire, puis on chauffe progressivement jusqu'à ce que le molybdène se soit volatilisé à l'état de chlorure rouge, et le fer à l'état de sesquichlorure. Comme ce dernier se produit en très-grande quantité, il pourrait, si l'appareil n'avait qu'une seule boule, obstruer le tube en G. Dans la première boule, on trouve, comme résidu, une petite quantité de charbon et des chlorures de cuivre, de nickel et de cobalt. Les chlorures de fer et de molybdène, ainsi que des traces de chlorures de soufre et de phosphore, se déposent dans les boules suivantes, dans le tube G, et enfin se dissolvent dans l'eau chlorurée du récipient E. Le molybdène est dans la dissolution à l'état d'acide molybdique, et peut être séparé du sesquichlorure de fer, soit par l'hydrogène sulfuré, soit par le sulfhydrate d'ammoniaque.

## SÉPARATION DE L'ACIDE MOLYBDIQUE ET DES OXYDES TERREUX.

La séparation de l'acide molybdique et des oxydes terreux, s'opère incontestablement le mieux par la fusion de la combinaison avec trois fois son poids de carbonate alcalin. Si, après la fusion, on traite par l'eau la masse fondue, l'oxyde terreux reste insoluble à l'état de carbonate, tandis que le molybdate alcalin se dissout.

La combinaison est encore décomposée quand on la fait digérer avec un carbonate alcalin, après l'avoir réduite en poudre fine; mais la méthode précédente fournit de meilleurs résultats. (M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'ACIDE MOLYBDIQUE ET DES OXYDES ALCALINS.

Les molybdates alcalins sont solubles dans l'eau; cependant, les sels acides ne possèdent cette propriété qu'à un degré peu élevé. On peut donc, dans leur dissolution, précipiter l'acide molybdique par le nitrate de protoxyde de mercure. Si la liqueur renfermait un carbonate alcalin, elle devrait être préalablement neutralisée par l'acide azotique.

Lorsque c'est l'oxyde alcalin qui demande à être déterminé avec certitude, il est très-avantageux d'employer le chlorure d'ammonium pour décomposer la substance à analyser. Par la calcination avec le sel ammoniacal, l'acide molybdique se transforme en oxyde de molybdène, qui reste insoluble quand on traite la masse fondue par l'eau. La liqueur filtrée contient l'oxyde alcalin à l'état de chlorure.

Cette méthode doit surtout être employée, si le molybdate à décomposer est très-peu soluble dans l'eau.

On arrive encore au même but par la calcination au milieu d'un courant d'acide chlorhydrique bien sec. Le molybdène se change en chlorure et se volatilise, tandis que le chlorure alcalin reste comme résidu. (M. H. ROSE.)

## CHLORURES DE MOLYBDÈNE.

On connaît trois combinaisons du molybdène avec le chlore : le protochlorure  $MbCl$ , le sesquichlorure  $Mb^2Cl^3$  et le bichlorure  $MbCl^2$ .

PROTOCHLORURE DE MOLYBDÈNE.  $MbCl$ .

Quand on chauffe fortement dans un tube le sesquichlorure de molybdène au milieu d'un courant d'acide carbonique, il se décompose en chlorure et bichlorure :



Le bichlorure se sépare par sublimation, et il reste du chlorure  $MbCl$  sous la forme d'une poudre complètement amorphe, d'une couleur jaune qui d'ordinaire tire sur le vert à cause des impuretés contenues dans le produit de l'opération.

Le chlorure de molybdène est insoluble dans l'eau, mais il se dissout

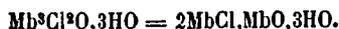
facilement dans les acides hydrogénés, et dans l'acide sulfurique concentré et chaud.

On l'obtient encore en chauffant un mélange de molybdène métallique et de perchlorure de mercure; mais alors, il se forme en même temps du sesquichlorure.

(M. BLOMSTRAND.)

Les dissolutions alcalines concentrées le décomposent complètement en laissant du protoxyde de molybdène hydraté noir; les dissolutions étendues donnent une liqueur jaune-clair, qui précipite, au contact de l'air, un oxychlorure hydraté, sous forme de masse amorphe, limoneuse, ou bien de petits cristaux jaunes.

Les acides, et surtout l'acide acétique, précipitent des dissolutions alcalines étendues de chlorure de molybdène, l'oxychlorure amorphe d'une dont la formule est :



L'oxychlorure cristallisé renferme probablement 9 équivalents d'eau au lieu de 3.

Le composé amorphe, récemment précipité et lavé à l'eau froide, se dissout facilement dans les acides énergiques, dans l'acide azotique, par exemple. La liqueur, traitée par l'azotate d'argent, ne donne aucun indice de la présence du chlore. Sous l'action de la chaleur, elle dépose une poudre jaune foncé d'oxychlorure insoluble dans les acides. On pourrait donc distinguer deux modifications de ce composé : l'une soluble, l'autre insoluble; d'autant plus que le lavage avec de l'eau chaude de l'oxychlorure amorphe diminue déjà sa solubilité dans ce liquide.

Une dissolution faite à chaud de l'oxychlorure de molybdène dans l'acide bromhydrique laisse déposer, au bout de quelque temps, des écailles rougeâtres d'une composition représentée par la formule  $\text{Mb}^3\text{Cl}^2\text{Br}, 3\text{HO}$ . Mais si l'on évapore au bain-marie le liquide encore chaud, il se forme de petits cristaux prismatiques, renfermant 6 équivalents d'eau. Le premier composé est insoluble dans l'eau et les acides étendus; le second, au contraire, s'y dissout facilement, mais le liquide se trouble bientôt et dépose une poudre granuleuse.

L'acide iodhydrique fournit, avec l'oxychlorure jaune, des composés tout à fait analogues.

L'oxychlorure de molybdène, dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, donne naissance aux composés  $\text{MbCl}, \text{HO}$  et  $\text{MbCl}, 2\text{HO}$ , le premier sous forme d'écailles, le second en aiguilles jaunes très-déliées, quelquefois aussi en prismes minces.

Tous ces corps se dissolvent dans l'alcool. Le nitrate d'argent précipite tout le brome et l'iode des premiers, et chasse seulement le tiers du chlore des deux combinaisons précédentes.

(M. BLOMSTRAND.)

Le deutoxyde de molybdène maintenu à une température peu élevée en présence du chlore, produit un sublimé blanc d'oxychlorure de molybdène  $\text{MbClO}^2$ , et laisse un résidu d'acide molybdique.

SESQUICHLORURE DE MOLYBDÈNE.  $Mb^2Cl^3$ .

Le sesquichlorure de molybdène est celui qu'on regardait autrefois comme le protochlorure.

Quand on soumet le molybdène métallique, chauffé au rouge, à l'action du bichlorure de molybdène en vapeurs, on obtient une masse cristalline, d'un rouge-brique, qui peut être sublimée sans décomposition, et qui est presque insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique. Ce corps est le protochlorure de molybdène anhydre; on l'obtient à l'état d'hydrate, en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le protoxyde de molybdène hydraté; la dissolution est d'un rouge-brun foncé, presque noir; elle abandonne, par l'évaporation, une masse noire soluble dans l'eau, mais qui, à une haute température, perd de l'eau, de l'acide chlorhydrique, et laisse un sel basique insoluble.

D'après M. Blomstrand, on préparerait encore le sesquichlorure de molybdène en réduisant en partie le bichlorure au moyen de l'hydrogène, ou bien encore en chauffant ce même corps dans un courant de gaz acide carbonique.

BICHLORURE DE MOLYBDÈNE.  $MbCl^2$ .

Le bichlorure de molybdène anhydre se présente en cristaux noirs ou d'un gris foncé, fusibles et volatils à une température peu élevée; les vapeurs ainsi produites sont d'un rouge brun tellement foncé, qu'elles paraissent complètement opaques. Le bichlorure de molybdène attire rapidement l'humidité de l'air; il se dissout dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur. On le prépare en chauffant le molybdène métallique dans un courant de chlore.

Lorsqu'on mêle le bichlorure de molybdène avec de l'ammoniaque, jusqu'à ce que le précipité commence à devenir stable, et qu'on abandonne la dissolution à l'évaporation sur l'acide sulfurique, il se dépose d'abord des cristaux de sel ammoniac colorés en brun par le bichlorure de molybdène, puis, en dernier lieu, des octaèdres verdâtres formés par un sel double déliquescent  $3MbCl^2, AzH^3, HCl, 6HO$ .

Lorsque le molybdène, le chlore et l'oxygène réagissent les uns sur les autres, soit à l'état libre, soit par décomposition des corps mis en présence et qui les contiennent, ils donnent naissance à différents composés désignés sous le nom d'*acichlorides de molybdène*, par les chimistes allemands.

Le perchlorure de Berzelius n'est autre qu'un de ces acichlorides dont M. Rose vient de fixer la composition représentée par la formule :

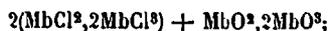


On le prépare en faisant passer un courant de chlore bien sec sur du

deutoxyde de molybdène légèrement chauffé, ou bien encore en faisant agir les vapeurs de perchlorure de fer sur de l'acide molybdique, avec l'aide de la chaleur. (M. GEUTHER.) Il se produit ainsi des feuilles brillantes, jaunes, qui se volatilisent sans fondre quand on les porte à la chaleur rouge, mais dont on n'a pu reconnaître la forme cristalline. L'eau et l'alcool les dissolvent assez facilement.

Lorsqu'on fait agir le chlore sur un mélange intime de deutoxyde de molybdène et de charbon, à l'aide de la chaleur d'une simple lampe à alcool, il se forme d'abord le corps jaune précédent; mais, quand la température s'élève, le gaz se colore peu à peu, et il se dépose des cristaux. En recueillant le résultat de la sublimation de ces cristaux, seulement lorsque le gaz est devenu rouge sang et que la cristallisation a cessé, on obtient un composé formé du mélange de deux combinaisons distinctes. L'une, qui constitue en grande partie le mélange, peut être séparée au moyen d'une seconde sublimation à une douce chaleur, et forme une masse vert foncé. En chauffant plus fortement, elle se présente en écailles brillantes d'un vert clair; elle fond et donne déjà des vapeurs rouges à une température inférieure à 100°. Sa dissolution aqueuse est verte, si l'on a employé peu d'eau; dans le cas contraire, elle est bleue et forme un dépôt.

D'après M. Blomstrand, la formule de ce composé vert serait :



formule qui expliquerait sa décomposition, dans l'eau, en acide chlorhydrique et en oxyde bleu de molybdène.

Au lieu d'oxyde et de charbon, on peut employer avantageusement, pour la préparation de ce corps, du molybdène métallique incomplètement réduit et renfermant encore de l'oxygène.

L'autre composé, qui se trouve en plus faible proportion dans le mélange, reste après la sublimation précédente; il est d'un violet foncé et se volatilise à une plus haute température sans avoir préalablement fondu. Il cristallise en prismes solubles dans l'eau, mais qui sont décomposés et donnent un dépôt blanc soluble, si le liquide est en excès. La formule de ces cristaux serait :  $\text{MbCl}^3, \text{MbO}^3$ . (M. BLOMSTRAND.)

Lorsqu'au lieu du deutoxyde de molybdène on emploie le sesquioxyde, il se forme, outre les combinaisons qui viennent d'être examinées, un quatrième composé de couleur brune, en cristaux épais qui se fondent sans difficulté et donnent des dissolutions aqueuses d'abord incolores, puis vertes, et enfin bleues; on lui a trouvé pour composition :



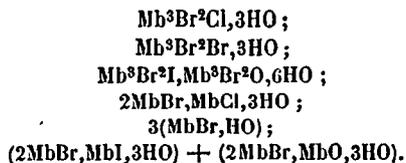
M. Blomstrand regarde cependant la formule suivante comme plus exacte :  $\text{MbCl}^2, \text{MbCl}^3 + \text{MbO}^2, \text{MbO}^3$ .

## BROMURES DE MOLYBDÈNE.

Quand on fait agir du brome en vapeur sur du molybdène métallique, il se forme, comme produit principal, du *sesquibromure*  $Mb^2Br^3$ , de couleur verte, accompagné d'aiguilles noires, mais en petite quantité, et qui ne seraient autres que le bromure  $MbBr^2$ . Outre ces deux composés, il se produit encore, à la chaleur d'une lampe à alcool, un corps rougeâtre que M. Blomstrand regarde comme du bromure  $MbBr$ , correspondant au protochlorure et au protoxyde de molybdène.

Ce dernier bromure est décomposé par les alcalis concentrés, qui le changent en hydrate de protoxyde de molybdène; les alcalis étendus le dissolvent en produisant une belle liqueur jaune, qui laisse déposer, au contact de l'air, de petits cristaux jaunes très-brillants d'un oxybromure hydraté  $Mb^3Br^2O, 9HO$ . La même dissolution, précipitée par un acide, donne un dépôt jaune, floconneux, renfermant 3 équivalents d'eau au lieu de 9. On peut même chasser toute l'eau de ce composé en l'exposant à une douce chaleur, ou bien en évaporant la dissolution au-dessus de l'acide sulfurique à la température ordinaire; mais alors sa couleur devient rouge.

L'oxybromure à 3 équivalents d'eau est soluble dans les acides fortement concentrés, tels que l'acide azotique et l'acide sulfurique, excepté, toutefois, dans les acides hydrogénés. Traité par les acides chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, il forme des corps dont la composition est la suivante :



La dissolution de l'oxybromure dans un acide oxygéné, n'est pas précipitée par le nitrate d'argent.

On obtient un oxybromure de molybdène, correspondant à l'oxychlorure  $MbClO^2$ , en faisant agir des vapeurs de brome sur de l'acide molybdique chauffé. On le prépare encore en fondant l'acide molybdique avec de l'acide phosphorique ou de l'acide borique, pulvérisant la masse après refroidissement, et chauffant la poudre avec du chlorure de potassium.

Ce corps présente des cristaux tabulaires ou des lamelles indistinctes d'un beau rouge orangé et d'un éclat soyeux particulier, déliquescentes et donnant une solution incolore. (M. BLOMSTRAND.)

## IODURES DE MOLYBDÈNE.

On connaît deux combinaisons de l'iode et du molybdène : le *sesquiodure*  $Mb^2I^3$  et l'iodure  $MbI^2$ . Pour les préparer, il suffit de dissoudre

le sesquioxyde ou le deutoxyde de molybdène dans l'acide iodhydrique. Ces composés ont été peu étudiés.

## FLUORURES DE MOLYBDÈNE.

La dissolution du deutoxyde de molybdène hydraté est d'une belle couleur rouge; quand elle contient un grand excès d'acide, elle est presque incolore. Elle bleuit facilement par l'évaporation, lorsqu'il ne s'y trouve pas d'acide libre. Le sel qu'elle renferme parfaitement desséché est noir et cristallin, soluble en rouge dans l'eau sans aucun résidu; c'est le fluorure de molybdène  $MbF_2$ .

Une dissolution de ce fluorure, mêlée avec celle du fluorure de potassium, précipite un sel double sous forme d'une poudre couleur de rouille et presque insoluble dans l'eau.

Les fluorures doubles de molybdène et de sodium, ou de molybdène et d'ammonium, sont, au contraire, très-solubles, et forment, par l'évaporation de la liqueur qui les a produits, des masses salines d'un rouge jaunâtre.

Lorsqu'on dissout de l'acide molybdique dans l'acide fluorhydrique et qu'on évapore la liqueur, on obtient une masse jaune, sirupeuse, sans aucune trace de cristallisation et qui devient aisément verte ou bleue quand il y tombe de la poussière ou d'autres corps susceptibles d'opérer l'oxydation du molybdène. Parfaitement desséchée, cette masse ne se dissout plus complètement dans l'eau. Berzelius la regarde comme un fluorure de molybdène représenté par  $MbF_3$ .

Ce fluorure forme aussi des sels doubles avec les fluorures de potassium, de sodium et avec le fluorhydrate d'ammoniaque.

Le sesquioxyde de molybdène, le deutoxyde et l'acide molybdique se dissolvent dans l'acide hydrofluosilicique et donnent naissance à des composés noirs pour les deux premiers, d'un jaune citron pour l'acide molybdique.

En traitant du chlorure vert de molybdène par l'acide fluorhydrique, M. Gladstone obtint une riche coloration pourpre, qui disparut rapidement pour donner un précipité blanc insoluble dans un excès d'acide fluorhydrique, mais qui, en se dissolvant dans l'acide chlorhydrique, régénéra la coloration verte primitive.

Ce précipité, formé de molybdène, de chlore et de fluor, est insoluble dans l'eau; son aspect est cristallin, et il ne renferme pas d'eau de cristallisation. Il se dissout aisément dans les acides azotique et chlorhydrique. Traité par l'acide sulfurique à froid, il disparaît lentement et laisse dégager un gaz dont l'odeur rappelle celle des chlorures de soufre; si l'on élève la température, il fournit les acides chlorhydrique et fluorhydrique. L'ammoniaque ne l'attaque pas, mais la potasse le dissout, et une lame de zinc plongée dans la liqueur ne tarde pas à précipiter du protoxyde de molybdène.

## CYANURE DE MOLYBDÈNE.

Le cyanure de molybdène n'est pas connu à l'état isolé, mais il forme avec les cyanures de fer trois sels doubles, qu'on obtient en précipitant les dissolutions du sesquioxyde de molybdène, du deutoxyde et de l'acide molybdique par le cyanoferrure de potassium. Les deux premiers sont brun foncé, solubles dans l'ammoniaque, à laquelle ils donnent cette couleur; le troisième est brun tirant sur le rouge; sa dissolution ammoniacale est incolore.

## SULFOCYANURE DE MOLYBDÈNE.

Lorsqu'on ajoute du sulfocyanure de potassium à la solution brune de sesquioxyde de molybdène dans l'acide chlorhydrique, on obtient une coloration rouge qui se fonce de plus en plus. Le sulfocyanure de molybdène formé dans cette réaction est soluble dans l'éther, mais non dans le chloroforme ou le sulfure de carbone.

La coloration précédente apparaît aussi avec la solution bleue de molybdate de molybdène, qu'on obtient par réduction de l'oxyde  $MbO^2$  dans l'acide chlorhydrique. Quant à l'acide molybdique, il ne donne qu'une coloration jaune pâle; mais si l'on vient à réduire la liqueur par une lame de zinc, aussitôt la couleur rouge apparaît. Cette réaction permettrait de reconnaître la présence de  $\frac{1}{300,000}$  d'acide molybdique.

(M. BRAUN.)

## SULFURES DE MOLYBDÈNE.

On connaît trois sulfures de molybdène: le bisulfure  $MbS^2$ , le trisulfure  $MbS^3$  et le quadrisulfure  $MbS^4$ .

BISULFURE DE MOLYBDÈNE.  $MbS^2$ .

Le bisulfure de molybdène se rencontre assez souvent dans le granit, mais toujours en petite quantité; ce corps sert à préparer tous les composés de molybdène. Il présente l'aspect du graphite; sa couleur est d'un gris de plomb. Sa densité est comprise entre 4,138 et 4,569. Il résiste à une température très-élevée sans se fondre ni se volatiliser. L'acide sulfurique concentré et bouillant l'attaque en dégageant de l'acide sulfureux et en produisant une dissolution bleue. L'eau régale le dissout également; l'acide azotique l'oxyde et le transforme en acide sulfurique et en acide molybdique insoluble.

TRISULFURE DE MOLYBDÈNE.  $MbS^3$ .

Le trisulfure de molybdène forme un précipité brun foncé, qui devient tout à fait noir par la dessiccation. Sur la porcelaine il donne un ton brun-noirâtre. Soumis à la distillation, il se décompose en soufre et en

bisulfure de molybdène. Peu soluble dans les alcalis caustiques, il se dissout plus facilement dans le monosulfure de potassium ou dans les sulfhydrates.

On peut le préparer en décomposant la dissolution concentrée d'un molybdate par l'acide sulfhydrique, et en précipitant ensuite la liqueur par un excès d'acide ; ou bien encore en dissolvant l'acide molybdique dans un sulfhydrate, et en traitant par un acide ; mais dans ce dernier cas, le trisulfure est souvent mêlé avec du soufre ou de l'acide molybdique.

## SULFOMOLYBDATES.

Le trisulfure de molybdène se comporte comme un sulfacide ; il forme des sulfomolybdates, pour la plupart insolubles dans l'eau, à l'exception toutefois des sels constitués par les métaux alcalins.

*Sulfomolybdate de potasse.* — Le sulfomolybdate de potasse  $\text{KS, MbS}^3$ , se présente sous la forme de cristaux qui, vus par réflexion, offrent un éclat métallique d'un très-beau vert, tout à fait semblable à celui des élytres de certains coléoptères. On le prépare en chauffant au rouge un mélange de 1 partie de carbonate de potasse, 2 parties de soufre, avec un peu de charbon en poudre et un grand excès de bisulfure de molybdène naturel, en recouvrant le tout de poussière de charbon. La masse refroidie est noire, poreuse et non fondue ; elle s'échauffe légèrement au contact de l'eau et donne une dissolution d'un rouge foncé, complètement opaque. On l'évapore à  $40^\circ$  dans un verre cylindrique, et l'on met sur du papier gris les cristaux rouge foncé qui s'y déposent, afin de les séparer de leur eau-mère.

M. Hirzel a obtenu ce même sel en chauffant pendant longtemps un mélange de 64 parties de deutoxyde de molybdène, 60 parties de soufre, 87 de sulfate de potasse et 40 de charbon, délayant la masse dans l'eau chaude et évaporant la liqueur, ou bien la traitant par l'alcool.

Si l'on mêle ensemble des dissolutions de parties égales d'azotate de potasse et du sel précédent, et qu'on les abandonne à l'évaporation spontanée, il se produit des cristaux verts doués de l'éclat métallique. Ils constituent un sel double, formé des deux sels employés, et qui, lorsqu'on le chauffe, brûle comme de la poudre à canon. (BERZELIUS.)

*Sulfomolybdate de soude.*  $\text{NaS, MbS}^3$ . — On prépare ce sel en décomposant, par l'acide sulfhydrique, le molybdate de soude neutre cristallisé ; la liqueur évaporée donne de petits cristaux grenus d'un rouge foncé.

Le sulfomolybdate de soude est beaucoup plus soluble dans l'alcool que le sel de potasse. A la chaleur rouge il se décompose en grande partie.

*Sulfomolybdate de lithine.*  $\text{LiS, MbS}^3$ . — Ce sel est très-soluble dans l'eau et ne peut être obtenu sous forme cristalline. Quand on évapore sa dissolution, on obtient un sirop brun qui ne donne aucun dépôt en se refroidissant. Une évaporation prolongée le transforme en une masse solide, d'un rouge foncé, qui n'attire pas l'humidité de l'air. Soumis à

l'action de la chaleur, le sulfomolybdate de lithine se décompose totalement.

*Sulfomolybdate d'ammoniaque.*  $(\text{AzH}^3, \text{HS}), \text{MbS}^3$ . — Le meilleur moyen d'obtenir ce composé consiste à traiter le molybdate neutre d'ammoniaque par l'acide sulfhydrique. On peut aussi le préparer en dissolvant l'acide molybdique dans le sulfhydrate d'ammoniaque ; mais alors il faut chasser par l'évaporation l'ammoniaque mise en liberté. Si on veut l'avoir à l'état solide, on mêle de l'alcool à sa dissolution concentrée, et le sel se précipite sous forme d'une poudre rouge-cinabre. Par l'évaporation spontanée de la dissolution, il se dépose des cristaux réfléchissant une lumière verte ; mais la majeure partie du sel se dessèche en une masse brillante, d'un gris noir, non cristalline, qui se dissout assez bien dans l'eau et consiste principalement en un sel sursaturé de trisulfure de molybdène. Le sel neutre et le sel acide sont très-peu solubles dans l'alcool.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution ammoniacale d'acide molybdique impur dans l'acide chlorhydrique, on obtient de petits cristaux rouges qui ont pour formule :



*Sulfomolybdates de baryte.* — On prépare un sulfomolybdate de baryte  $\text{BaS}, (\text{MbS}^3)^3$ , en faisant bouillir le sulfure de baryum avec un excès de trisulfure de molybdène pur. La dissolution bouillante est filtrée et reçue dans un vase préalablement chauffé ; elle donne par le refroidissement une foule de petits cristaux brillants, d'un jaune orangé, qui perdent leur eau quand on les expose à une douce chaleur, et deviennent rouges.

Les eaux-mères évaporées laissent une masse translucide, fendillée, sans apparence de cristallisation et d'un rouge foncé, constituant le sel neutre  $\text{BaS}, \text{MbS}^3$ .

*Sulfomolybdate de strontiane.*  $\text{SrS}, \text{MbS}^3$ . — Ce sel se comporte exactement comme le précédent, tant à l'état neutre qu'à l'état de sel acide.

*Sulfomolybdate de chaux.* — On prépare ce composé comme les sels de strontiane et de baryte. Il se présente sous la forme d'aiguilles cristallines, transparentes et déliées, d'un rouge cinabre, qui ne s'altèrent pas à l'air, ni quand on les chauffe à  $100^\circ$ . L'acide chlorhydrique les noircit et en sépare du trisulfure de molybdène.

La liqueur refroidie où ces cristaux ont pris naissance donne, par l'évaporation, une nouvelle cristallisation et se dessèche finalement en un vernis translucide d'un rouge foncé, qui est la combinaison neutre.

*Sulfomolybdate de magnésie.* — Lorsqu'on fait bouillir le trisulfure de molybdène avec le sulfhydrate de magnésie, la dissolution dépose, en se refroidissant, un sel acide sous forme d'une poudre brun foncé. La liqueur restante laisse ensuite un vernis rouge, qui est le sel neutre.

*Sulfomolybdate de glucine.*  $\text{G}^2\text{S}^3, (\text{MbS}^3)^3$ . — Ce composé est soluble dans l'eau qu'il colore en rouge ; mais la dissolution se décompose peu à peu.

*Sulfomolybdates d'yttria, de zircon, de cérium.* — Le sulfomolybdate d'yttria paraît être soluble dans l'eau.

Le sel de zircon n'a pas une existence bien constatée. Quand on veut le préparer par double décomposition, il se dégage de l'acide sulfhydrique.

Le sulfomolybdate de cérium  $CeS, MbS^3$ , est un précipité gris foncé, presque noir, qui forme, après la dessiccation, une poudre brune. La liqueur est incolore.

Le sel  $CeS^3, (MbS^3)^3$ , est soluble dans l'eau avec une couleur orange foncé. L'ammoniaque précipite un sel basique de cette dissolution.

*Sulfomolybdate de manganèse.*  $MnS, MbS^3$ . — On obtient ce composé en faisant digérer du sulfure de manganèse avec du trisulfure de molybdène et de l'eau. La dissolution est jaune et se dessèche en un vernis transparent non cristallin. L'ammoniaque en sépare un sel basique en poudre rouge foncé. Si l'ammoniaque est ajoutée en excès, le précipité se décompose jusqu'à un certain point, s'oxyde en se desséchant, et devient noir. Ainsi, les sels de manganèse ne sont précipités par les sulfomolybdates neutres que si l'on ajoute un alcali à la liqueur : il y a formation du sel basique rouge, dont la couleur est brune quand il contient la plus légère trace de fer.

*Sulfomolybdates de fer.* — Le sulfomolybdate de protoxyde de fer  $FeS, MbS^3$ , est soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge, mais qui devient brune et presque noire par l'action de l'air.

Le sel  $Fe^2S^3, (MbS^3)^3$ , est un précipité brun foncé, soluble en noir dans un excès du réactif. Il n'est pas altéré par la dessiccation, comme le précédent, et, quand il est sec, il présente une couleur noire et donne une poudre brune. Soumis à la distillation, il se décompose en soufre et en une masse grise, brillante, semblable au trisulfure de molybdène gris ordinaire. •

*Sulfomolybdate de chrome.*  $Cr^2O^3, (MbS^3)^3$ . — Ce sel forme un précipité brun foncé, qui prend, une fois sec, une teinte verdâtre.

*Sulfomolybdate de nickel.*  $NiS, MbS^3$ . — Le sulfomolybdate de nickel se dissout en noir dans le sulfosel de potasse; mais il se dépose, pour la plus grande partie, dans l'espace de vingt-quatre heures. Il se présente sous la forme d'un précipité brun, presque noir, qui conserve cette couleur en se desséchant.

*Sulfomolybdate de cobalt.*  $CbS, MbS^3$ . — Cette combinaison se précipite en brun foncé; elle est soluble en noir dans un excès du réactif.

*Sulfomolybdate d'uranium.*  $US^3, MbS^3$ . — Ce sel est aussi brun foncé, et ne change point de couleur par la dessiccation.

*Sulfomolybdate de cadmium.*  $CdS, MbS^3$ . — Il forme un dépôt brun foncé. La liqueur est incolore.

*Sulfomolybdate de zinc.*  $ZnS, MbS^3$ . — Ce corps se précipite en jaune foncé; la liqueur qui surnage est incolore. (BERZELIUS.)

QUADRISULFURE DE MOLYBDÈNE.  $MbS^4$ .

On prépare le quadrisulfure de molybdène en faisant bouillir le trisulfure avec une dissolution de sulfomolybdate de potasse. La liqueur se trouble, et il se dépose une poudre noire qu'on lave sur un filtre avec de l'eau froide, jusqu'à ce que, en mêlant la liqueur qui passe avec de l'acide chlorhydrique, il se forme un précipité rouge. On verse alors de l'eau bouillante sur la masse contenue dans le filtre; cette eau prend une teinte rouge foncé, et, quand elle ne dissout plus rien, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique. Il se forme ainsi un dépôt volumineux, rouge, translucide, de quadrisulfure de molybdène. Ce corps diminue de volume par la dessiccation, prend un état métallique, devient gris et donne une poudre couleur de cannelle.

## HYPERMOLYBDATE S.

Le quadrisulfure, de même que le trisulfure de molybdène, est un sulfacide qui fournit de nombreux composés par sa combinaison avec les sulfures des différents métaux; composés désignés par Berzelius sous le nom d'*hypersulfomolybdates*.

*Hypersulfomolybdate de potasse et de soude.* — Une dissolution étendue de sulfomolybdate de potasse avec un excès de trisulfure de molybdène, exposée à une température de 60 à 80°, devient complètement trouble et dépose peu à peu une matière pulvérulente brune. Reçue sur un filtre et desséchée, cette poudre se réunit en masse cohérente, fauve, qui consiste en une agglomération de petits points cristallins d'un éclat soyeux. Ce sel est très-difficilement soluble dans l'eau froide; mais il se dissout dans l'eau à 80°, et la colore en rouge. Il a pour formule  $KS, MbS^4$ .

On obtient également l'hypersulfomolybdate de potasse sous la forme d'une poussière cristalline, en versant du sulfhydrate de potasse sur du quadrisulfure de molybdène encore humide.

Le sel de soude correspondant  $NaS, MbS^4$ , jouit de propriétés analogues; il est obtenu de la même manière.

*Hypersulfomolybdate de lithine.*  $LiS, MbS^4$ . — Cette combinaison forme une poudre demi-cristalline, de couleur jaune clair. L'eau bouillante la dissout en rouge. La dissolution n'abandonne rien par le refroidissement, et laisse, quand on l'évapore, une masse rouge, très-peu soluble dans l'eau froide.

*Hypersulfomolybdate d'ammoniaque.*  $(AzH^3, HS), MbS^4$ . — On prépare ce sel en versant du sulfhydrate d'ammoniaque sur du quadrisulfure de molybdène encore humide; celui-ci se réduit en une poudre jaune, qui passe au rouge foncé en se desséchant. Elle est insoluble dans les liqueurs alcalines, colore en jaune l'eau de lavage, et se dissout dans l'eau bouillante.

*Hypersulfomolybdates de baryte et de strontiane.* — Le sel de baryte est insoluble dans l'eau et se précipite quand on mêle une dissolution du sel de potasse avec du chlorure de baryum. Ce corps est jaune rougeâtre, et devient d'un rouge cinabre par l'ébullition dans l'eau.

Lè composé  $\text{SrS}, \text{MbS}^4$ , se comporte absolument de la même manière.

*Hypersulfomolybdate de chaux.*  $\text{CaS}, \text{MbS}^4$ . — Lorsqu'on mêle le sel de potasse avec le chlorure de calcium, le précipité ne se forme pas immédiatement; mais, si l'on ajoute de l'alcool au mélange, la liqueur se trouble légèrement, et, au bout de douze heures, elle a déposé une poudre rouge, peu soluble dans l'eau.

Les *hypersulfomolybdates de magnésie, de glucine, d'yttria et des oxydes de cérium* forment des précipités rouges.

Le sel de *manganèse* forme un dépôt pulvérulent de même couleur, ainsi que les deux sels de *fer*, les sels de *chrome*, de *nickel*, de *zinc* et de *cobalt*; ce dernier tire cependant sur le brun foncé.

L'*hypersulfomolybdate d'uranium* est pulvérulent, également rouge, mais sombre. (BERZELIUS.)

### SELÉNIURE DE MOLYBDÈNE.

Une dissolution de molybdate d'ammoniaque acide, saturée d'hydrogène sélénié, se colore en brun. Les acides précipitent de cette dissolution un séléniure de molybdène  $\text{MbSe}^3$ , de couleur brune. Ce produit n'est pas pur, et renferme un composé bleu sale.

### PHOSPHURE DE MOLYBDÈNE.

Pour préparer le phosphure de molybdène, on expose pendant une heure à un violent feu de coke un creuset de charbon contenant 10 grammes d'acide molybdique jaune, renfermant de l'acide phosphorique, et 20 grammes d'acide phosphorique fondu, mélangé d'une petite quantité de chaux : on obtient une masse métallique grise, dont les cavités sont tapissées de petits cristaux de phosphure de molybdène. La masse entière est formée du même corps, mélangé de chaux.

Le phosphure de molybdène ainsi préparé constitue une poudre grise d'une densité de 6, 167, et très-difficile à fondre. L'acide azotique concentré le transforme en acide phosphorique et en acide molybdique. Le grillage à l'air l'oxyde lentement. Le salpêtre fondu l'oxyde avec flamme. Chauffé dans le chlore, il se change en chlorure de phosphore et en chlorure de molybdène. Sa composition est exprimée par la formule  $\text{Mb}^2\text{Ph}$ . (MM. WÖHLER ET RAUTENBERG.)

### AZOTURES DE MOLYBDÈNE.

Des combinaisons du molybdène avec l'azote prennent naissance lorsqu'on met en présence le gaz ammoniac bien sec et le chlorure de molybdène, à une haute température (MM. UHRLAUB, TUTTLE), ou bien encore, d'après M. Wöhler, lorsqu'on fait passer des vapeurs de carbonate d'ammoniaque sur du bichlorure de molybdène dans un tube chauffé au rouge. Si dans l'action du gaz ammoniac sur le bichlorure de molyb-

dène, la température s'élève jusqu'au rouge vif, on obtient un azoture de molybdène  $Mb^3Az$ , en poudre grisâtre.

Au rouge blanc, tous ces corps se changent en molybdène métallique, avec dégagement de gaz ammoniac.

#### AZOTATES DE MOLYBDÈNE.

Pour obtenir l'azotate de protoxyde de molybdène  $MbO, AzO^5$ , on dissout dans l'acide nitrique étendu l'hydrate de protoxyde de molybdène humide, ou séché dans le vide. La dissolution a d'abord une couleur foncée, mais elle ne tarde pas à devenir pourpre. Lorsqu'on sature l'acide par un excès d'hydrate, il se forme un sel basique. Ces combinaisons ne se conservent pas longtemps, elles se décolorent peu à peu, et il se forme de l'acide molybdique aux dépens de l'acide azotique.

L'azotate de deutoxyde de molybdène  $MbO^2, (AzO^5)^2$ , prend naissance lorsqu'on sature l'acide nitrique par le bioxyde de molybdène hydraté, ou lorsqu'on fait digérer le molybdène avec de l'acide nitrique étendu. En évaporant la dissolution, on parvient à la concentrer jusqu'à un certain point; mais on ne peut obtenir ainsi le sel à l'état solide; il commence par bleuir, puis, en se desséchant, il devient incolore, dégage du bioxyde d'azote et laisse un résidu d'acide molybdique.

L'acide azotique ne paraît pas former, avec l'acide molybdique, une combinaison qu'on puisse obtenir sous forme solide. (BERZELIUS.)

#### SULFATES DE MOLYBDÈNE.

On obtient le sulfate de protoxyde de molybdène  $MbO, SO^3$ , en dissolvant dans l'acide sulfurique le protoxyde de molybdène hydraté. La solution est presque noire. Cet hydrate desséché donne, par la trituration avec l'acide sulfurique concentré, une combinaison visqueuse et noire, qui consiste en sulfate neutre, quand on a employé une quantité suffisante de base. L'eau décompose cette masse; il se sépare un sel basique boursoufflé, et il se dissout un sel acide.

L'ammoniaque forme, dans la dissolution du sulfate de protoxyde de molybdène, un précipité gris-brun.

Le sel neutre, mêlé avec un excès d'acide sulfurique et abandonné à lui-même, prend une couleur pourpre.

Le sulfate de deutoxyde  $MbO^2, (SO^3)^2$ , résulte de la décomposition du bichlorure de molybdène par l'acide sulfurique. On le prépare aussi en dissolvant le bioxyde de molybdène dans ce même acide. La liqueur est rouge; mais le sel desséché est noir. Quand on évapore la dissolution à une température trop élevée, le sel devient facilement bleu, changement pour lequel les sels de bioxyde de molybdène montrent beaucoup de tendance. (BERZELIUS.)

Le sulfate d'acide molybdique, préparé par Anderson à l'état cristallin en décomposant le molybdate de baryte par l'acide sulfurique en

excès, forme une dissolution jaune, qui se dessèche en une masse d'un jaune citrin, imparfaitement soluble dans l'eau. Le sel cristallisé a pour formule  $MbO^3, (SO^3)^3, 2HO$ .

Comme, en dissolvant l'acide molybdique dans l'acide sulfurique, on n'obtient pas le même composé cristallisé, il est probable qu'il en existe deux modifications isomériques. La masse est déliquescente à l'air, et les cristaux disparaissent. Si l'on fait bouillir la dissolution saturée avec un excès d'acide molybdique, on obtient un liquide trouble et laiteux, qui devient gélatineux par l'action de la chaleur, et dépose une substance floconneuse jaune clair, que l'on peut comparer à un sel basique; elle est insoluble dans l'alcool qui la colore en vert, et assez soluble dans l'eau.

#### PHOSPHATES DE MOLYBDÈNE.

Quand on décompose une dissolution de protochlorure de molybdène par du phosphate de soude, il se précipite un sel qui se redissout d'abord, mais devient bientôt permanent. Ce sel gris foncé est représenté par la formule  $(MbO)^2, PhO^5$ .

Il se produit un phosphate acide lorsqu'on dissout le protoxyde de molybdène hydraté dans l'acide phosphorique.

Le phosphate de bioxyde de molybdène  $MbO^2, PhO^5$ , se précipite sous forme d'une poudre rouge clair, floconneuse, quand on mêle le bichlorure de molybdène avec du phosphate d'ammoniaque. La dissolution de l'oxyde  $MbO^3$  dans l'acide phosphorique produit encore un sel acide, amorphe, transparent, d'une couleur rouge.

Si l'on introduit dans de l'acide phosphorique de l'acide molybdique encore humide, celui-ci devient, à l'instant même, d'un jaune citron, et se dissout ensuite à l'aide de la chaleur. La liqueur filtrée est incolore et laisse, après l'évaporation, une masse limpide, visqueuse, sans aucune trace de cristallisation, et dont la saveur est fortement astringente. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Lorsqu'on fait digérer un excès d'acide molybdique avec de l'acide phosphorique, ce dernier se précipite et forme avec l'acide molybdique un sel jaune-citron, insoluble dans l'eau, qui peut être regardé comme un phosphate acide.

(BERZELIUS.)

#### ARSÉNIATES DE MOLYBDÈNE.

L'arséniate de protoxyde de molybdène  $(MbO)^2, AsO^5$ , se comporte absolument comme le phosphate correspondant.

Quand on mêle le bichlorure de molybdène avec un arséniate, il se précipite un arséniate de bioxyde de molybdène  $MbO^2, AsO^5$ . La dissolution du deutoxyde de molybdène hydraté dans l'acide arsénique produit encore un sel acide, soluble dans l'ammoniaque caustique.

L'arséniate d'acide molybdique est obtenu en faisant digérer, avec de l'eau, un mélange des deux acides. Il forme une dissolution incolore et

un sel basique jaune-citron. La liqueur filtrée cristallise quand on l'évapore à consistance sirupeuse. L'alcool décompose les cristaux ainsi formés.

#### BORATES DE MOLYBDÈNE.

On connaît un borate de deutoxyde de molybdène  $MbO^2, (BoO^3)^2$ , insoluble dans l'eau. Ce sel est d'un jaune de rouille, et prend naissance dans la réaction du borate d'ammoniaque sur le bichlorure de molybdène. Le bioxyde de molybdène hydraté se dissout dans l'acide borique bouillant; on obtient une liqueur jaune, qui devient gélatineuse par l'évaporation, et dépose le sel neutre.

L'acide borique dissout aussi l'acide molybdique à l'ébullition. Avec un excès de ce dernier, la dissolution devient laiteuse par le refroidissement, et donne, après filtration et évaporation, un sel cristallisé incolore. L'alcool décompose ces cristaux, sépare une poudre jaune, et dissout l'acide borique avec très-peu d'acide molybdique.

#### CHROMATES DE MOLYBDÈNE.

Le chromate de protoxyde de molybdène ne paraît pas exister. Quand on mêle le chromate de potasse avec du protochlorure de molybdène, il se précipite un chromate basique de bioxyde de molybdène, et il se forme du chlorure de chrome, soluble en vert dans la liqueur.

Le chromate neutre de deutoxyde  $MbO^2, (CrO^6)^2$ , se dissout dans l'eau, qu'il colore en jaune clair. La dissolution donne, par l'évaporation spontanée, des paillettes cristallines blanches ou légèrement jaunâtres, ou des aiguilles efflorescentes; le sel parfaitement sec est blanc.

On connaît encore un chromate acide d'une couleur brune, amorphe, soluble dans l'eau sans être altéré.

En versant de l'ammoniaque caustique dans la solution d'un des deux sels précédents, il se précipite une masse floconneuse, d'un gris jaunâtre, insoluble dans l'eau, formée d'un chromate basique.

L'acide chromique dissout l'acide molybdique à la température de l'ébullition. La liqueur est jaune; additionnée d'un excès d'acide molybdique, elle transforme ce dernier en une gelée jaune et opaque. La dissolution, filtrée et évaporée, laisse un vernis brun, transparent, incristallisable. L'eau décompose ce vernis en un corps de couleur brune, soluble, et en une poudre jaune pâle, moins soluble, qui finit néanmoins par se dissoudre.

#### TUNGSTATE DE MOLYBDÈNE. $MbO^2, (TuO^3)^2$ .

Le tungstate neutre de molybdène forme une masse d'un rouge pourpre foncé, inaltérable à l'air et soluble sans résidu dans l'eau. On la prépare en mêlant une dissolution concentrée de tungstate d'ammoniaque avec le perchlorure de molybdène. La liqueur pourpre qui en

résulte est concentrée et additionnée d'une solution également concentrée de sel ammoniac, et le tungstate de molybdène se précipite. Ce corps est insoluble dans l'alcool ; sa solution aqueuse abandonnée à elle-même pâlit peu à peu et devient incolore au bout de quelque temps.

La solution pourpre du tungstate de molybdène est décomposée par la soude qui précipite l'oxyde ; l'ammoniaque caustique, au contraire, fait disparaître la couleur, sans que, tout d'abord, il se forme un précipité ; mais ensuite, il se dépose peu à peu une poudre saline blanche, qui n'est autre chose qu'un tungstate double d'ammoniaque et de molybdène.

Ce dernier composé se produit instantanément quand on verse de l'ammoniaque sur le précipité formé par le sel ammoniac.

La soude caustique décompose également ce sous-sel.

---

## VANADIUM.

ÉQUIVALENT : V = 855,84.

---

**HISTORIQUE.** — Le vanadium a été découvert en 1830 par Sefström, dans un fer suédois remarquable par sa ductilité, et qui avait été fabriqué avec l'oxyde de fer magnétique du mont Taberg. On l'a trouvé ensuite dans une mine de plomb du Mexique, dans les schistes cuivreux du Mansfeld, dans quelques minerais noirs d'uranium et dans certains minerais de fer de la Saxe. Ce métal a été surtout étudié par Berzelius.

En 1848, on a rencontré au Chili un gisement abondant de vanadate de plomb mêlé de chlorure, de phosphate et d'arséniate de plomb, ou combiné avec le vanadate de cuivre. (M. ДОНЕКО.)

**PROPRIÉTÉS.** — Le vanadium est blanc ; il ressemble à l'argent et surtout au molybdène. Il n'est pas ductile ; il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité ; il est infusible aux températures les plus élevées de nos fourneaux ; il n'est pas oxydé par les hydrates alcalins en fusion.

Le vanadium se dissout facilement dans l'acide azotique ou dans l'eau régale ; cette dissolution est d'un beau bleu.

Les acides sulfurique, chlorhydrique et fluorhydrique l'attaquent très-difficilement.

Le vanadium n'est pas attaqué par le soufre, même quand on le maintient au rouge vif dans un courant de vapeur de soufre.

**PRÉPARATION.** — Les oxydes de vanadium ne sont réduits que très-difficilement par le charbon à la température la plus élevée qu'on puisse obtenir dans un feu de forge ; mais l'acide vanadique est facilement décomposé par le potassium.

Pour obtenir le vanadium métallique, on introduit dans un creuset de porcelaine des fragments de potassium et d'acide vanadique préalablement fondu, à peu près à volumes égaux. On fixe solidement le couvercle du creuset au moyen d'un fil de fer, et on le chauffe sur une lampe à alcool. L'acide vanadique est décomposé avec une sorte d'explosion ; on traite la masse refroidie par l'eau qui dissout la potasse formée dans cette réaction et laisse le vanadium sous la forme d'une poudre noire prenant l'éclat métallique sous le brunissoir.

On obtient aussi le vanadium métallique en chauffant au rouge, dans un courant de gaz ammoniac sec, la combinaison que forme le perchlorure de vanadium avec ce même gaz. Le chlore se sépare entièrement à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque et laisse le vanadium sous la forme de pellicules brillantes d'un éclat argentin.

Le meilleur procédé pour obtenir le vanadium consisterait, d'après

M. Schafarik, à faire passer de l'hydrogène chargé de vapeurs de chlorure de vanadium dans un tube rouge. Le tube se trouve revêtu, après l'opération, d'une croûte cristalline d'un brun métallique et de paillettes noires ou brunes. Le métal ainsi préparé, chauffé à l'air, bleuit, brûle lentement et se transforme en acide vanadique. L'acide azotique l'attaque très-facilement et le transforme en azotate bleu. Sa densité a été trouvée de 3,64 à la température de 20°.

COMBINAISONS DU VANADIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le vanadium se combine en trois proportions avec l'oxygène, et forme un protoxyde qui a pour formule VO, un deutoxyde VO<sup>2</sup>, et un acide qui a pour composition VO<sup>3</sup>.

Ces oxydes peuvent en outre se combiner entre eux en plusieurs proportions pour produire des oxydes intermédiaires qui sont remarquables par leurs belles teintes vertes ou pourpres.

PROTOXYDE DE VANADIUM. VO.

Le protoxyde de vanadium est obtenu en réduisant l'acide vanadique par l'hydrogène à une température rouge, ou en fondant cet acide au creuset brasqué. Ce corps est indifférent; il ne se combine ni avec les acides ni avec les bases. Si, cependant, on le laisse en contact avec un acide ou avec un oxyde alcalin, pendant un certain temps, il se produit des combinaisons d'oxyde de vanadium avec cet acide ou avec cette base, ce qui fait que l'eau se colore. Il est gris noirâtre, d'un faible éclat métallique, facile à réduire en poudre; il brûle au contact de l'air quand on le porte à une température peu élevée. Le chlore le transforme en acide vanadique et en chlorure de vanadium.

L'acide chlorhydrique concentré le dissout en donnant une liqueur d'un vert foncé précipitable par l'ammoniaque. (M. SCHAFARIK.)

DEUTOXYDE DE VANADIUM. VO<sup>2</sup>.

V.....	855,84	81,06
O <sup>2</sup> .....	200,00	18,94
	1055,84	100,00

Le deutoxyde de vanadium peut être préparé en précipitant par la potasse un sel de deutoxyde de vanadium, ou en chauffant au rouge blanc un mélange de 9 parties 1/2 de protoxyde de vanadium et 11 parties 1/2 d'acide vanadique.

Cet oxyde à l'état d'hydrate est blanc, et devient d'un gris brun par la dessiccation; il absorbe rapidement l'oxygène de l'air en se colorant d'abord en brun, puis en vert, si, pendant la dessiccation, on n'a pas évité le contact de l'air; car, en prenant cette précaution, on obtient un hydrate qui conserve sa couleur gris blanchâtre, même une fois desséché. Quand on le chauffe au rouge à l'abri de l'air, il abandonne toute l'eau

qu'il contient et devient noir. L'eau qui reste en contact avec le deutoxyde de vanadium hydraté se colore peu à peu en vert, par suite de la formation d'un oxyde intermédiaire.

Le deutoxyde de vanadium se dissout dans les acides et forme des sels d'une couleur bleue (1).

La manière dont il se comporte au chalumeau est tout à fait semblable à celle de l'acide vanadique.

Le deutoxyde de vanadium s'unit aussi aux bases et produit des sels qui portent le nom de *vanadites*.

On obtient facilement le vanadite de potasse  $KO,VO^2$ , en mêlant une dissolution chaude de sulfate ou de chlorure de vanadium avec un léger excès de potasse caustique, et en laissant le liquide brun se refroidir lentement dans un vase plein et bien fermé : le sel cristallise peu à peu en écailles brunes et brillantes qui, une fois desséchées, se conservent bien à l'air. Il est soluble dans l'eau, et en est précipité sous forme de poudre brune par la potasse concentrée. Cependant, sous l'influence de la chaleur, le sel se redissout dans la liqueur alcaline, qui prend alors une couleur jaunâtre, même après que le sel s'est de nouveau précipité par le refroidissement.

Le vanadite d'ammoniaque  $AzH^3,HO,VO^2$ , est préparé comme le sel de potasse. Il est complètement insoluble dans une liqueur contenant de l'ammoniaque libre. Il se dissout facilement dans l'eau pure, en lui communiquant une couleur brune ; mais une fois desséché dans le vide, il ne se dissout plus dans l'eau, ce qui paraît indiquer la volatilisation d'une partie de son ammoniaque.

#### ACIDE VANADIQUE. $VO^3$ .

V.....	855,84	74,04
O <sup>3</sup> .....	300,00	25,96
	<hr/>	<hr/>
	1155,84	100,00

L'acide vanadique est obtenu en chauffant le vanadate d'ammoniaque dans un creuset de platine ouvert; il se produit d'abord un oxyde noir qui absorbe l'oxygène et se transforme en acide vanadique.

Cet acide est jaunâtre; il rougit fortement le tournesol, entre en fusion à la température rouge, et devient incandescent au moment de sa solidification : il supporte une température blanche sans se décomposer. Il est légèrement soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune.

On prépare un acide vanadique assez pur en décomposant le chlorure de vanadium par l'eau. Cet acide fond facilement en un liquide brun foncé

(1) D'après M. C. Czudnowicz, le corps qui vient d'être décrit ne serait pas le bioxyde de vanadium, mais bien le *protoxyde*  $VO$ . On l'obtiendrait encore en fondant du vanadate d'ammoniaque et du chlorure de sodium dans un creuset fermé. Il existerait aussi un *sesquioxyde de vanadium* bien défini  $V^2O^5$ , d'un vert foncé sale.

qui se prend, par le refroidissement, en aiguilles rayonnées. Sa densité a été trouvée de 3,491 à la température de 20°.

Pour obtenir l'hydrate de l'acide vanadique, on décompose à chaud la dissolution concentrée d'un bivanadate par l'acide azotique. Le précipité ressemble à de l'hydrate d'oxyde de fer; il retient toujours une petite quantité de la base du bivanadate employé. Quand il a été séché à l'air, il présente la composition  $\text{VO}^3, 2\text{HO}$ . Par la dessiccation sur l'acide sulfurique, il perd 1 équivalent d'eau. (M. CH. DE MAUER.)

Lorsqu'on chauffe l'acide vanadique dans un courant d'hydrogène, il se forme une masse grise, composée d'un mélange de vanadium et de protoxyde du même métal; elle contient aussi en petite quantité un produit gris clair, assez dur, cristallin et ressemblant beaucoup au tungstène réduit par l'hydrogène.

Le charbon réduit aussi l'acide vanadique en vanadium métallique, à une haute température, mais presque toujours à l'état de poudre. Au contact du potassium, cet acide donne une poudre noire, lourde, qui ne brûle pas entièrement dans le brome et qui, par conséquent, contient encore de l'oxygène. (M. SCHAFARIK.)

L'acide vanadique est réduit à l'état d'oxyde, par les acides oxalique et tartrique, par l'alcool, le sucre, etc. L'hydrogène sulfuré le décompose aussi en produisant de l'oxyde de vanadium mêlé de soufre.

Au chalumeau, l'acide vanadique est infusible. La partie qui se trouve en contact avec le charbon est absorbée, tandis que le reste passe à l'état de protoxyde de vanadium et prend la couleur et l'aspect du graphite.

Le borax et le sel de phosphore dissolvent l'acide vanadique dans la flamme oxydante en se colorant en jaune plus ou moins foncé. Ce verre devient bleuâtre à chaud dans la flamme de réduction, et d'un beau vert de chrome par le refroidissement.

L'acide vanadique fond avec le carbonate de soude, et se trouve ensuite absorbé par le charbon.

Lorsqu'une substance contenant du vanadium est fondue dans une cuiller de platine avec trois fois son poids de nitre, il se forme du vanadate de potasse qui reste mêlé à l'excès de nitre et à de l'azotate de potasse. Si la substance renferme du chrome et du phosphore, ces deux corps passent à l'état de chromate et de phosphate alcalin.

La masse fondue, chauffée avec un excès d'acide acétique, donne une dissolution qu'on mêle avec de l'acétate de plomb; il se produit un précipité d'un jaune clair qui se rassemble plus facilement quand on le chauffe, et dans lequel on peut reconnaître avec les fondants la présence de l'acide vanadique. Si la substance soumise à l'analyse contenait du chrome, le précipité serait d'un jaune plus foncé, tandis qu'au contraire, l'acide phosphorique affaiblirait la teinte du précipité. Dans ce dernier cas, on reconnaîtrait encore la présence du vanadium au moyen des fondants.

Si l'on agite une solution acidulée d'un vanadate alcalin avec de l'éther ozonisé, on voit la solution se colorer en rouge, et l'éther rester incolore. L'addition d'une certaine quantité d'eau oxygénée et d'éther ordinaire, ou même simplement d'eau oxygénée, produit cette même coloration, analogue à celle de l'acétate de sesquioxyde de fer. L'essence de térébenthine ozonisée agit de la même manière. L'éther, bleui par la réaction de l'acide chromique, colore instantanément la solution acidulée d'un vanadate alcalin, et se décolore si la proportion d'acide vanadique est assez grande. Cette réaction permet de reconnaître distinctement la présence de  $\frac{1}{10000}$  d'acide vanadique ;  $\frac{1}{61000}$  du même acide suffit pour donner encore une légère teinte rose. (M. G. WERTHER.)

#### VANADATES.

L'acide vanadique se combine facilement avec les bases ; les vanadates alcalins sont solubles dans l'eau et cristallisables.

Il forme plusieurs séries de sels : les sels neutres  $\text{MO}, \text{VO}^3$ , les bivanadates  $\text{MO}, 2\text{VO}^3$ , les sels  $3\text{MO}, 5\text{VO}^3$ , les trivanadates  $\text{MO}, 3\text{VO}^3$ , et enfin les vanadates tribasiques  $3\text{MO}, \text{VO}^3$ .

#### VANADATES DE POTASSE.

Le vanadate neutre est très-soluble dans l'eau. La solution, presque sirupeuse, se prend, par l'évaporation spontanée, en une masse saline, qui devient opaque et d'un blanc terne.

Ce sel se dissout fort lentement dans l'eau froide, et plus rapidement dans l'eau bouillante. Il est très-fusible.

En combinant le vanadate neutre avec l'acide vanadique, soit par la voie sèche, soit par la voie humide, on obtient un sel acide  $\text{KO}, (\text{VO}^3)^2$ . On peut encore l'obtenir en additionnant la dissolution du sel neutre d'acide acétique concentré, et en précipitant le bivanadate au moyen de l'alcool. Le sel est lavé à l'alcool, redissous dans l'eau bouillante et abandonné au refroidissement. Il forme alors de larges feuilles d'une très-belle couleur orangée. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout parfaitement dans l'eau chaude, de sorte que la plus grande partie du sel cristallise par le refroidissement. Il renferme 3 équivalents d'eau, et devient terne et d'un rouge brique quand il les a perdus. L'alcool le précipite de sa solution aqueuse sous forme d'une poudre jaune citrin.

#### VANADATES DE SOUDE.

Le vanadate neutre de soude  $\text{NaO}, \text{VO}^3$ , est préparé comme le sel à base de potasse, dont il possède, du reste, les propriétés.

Le bivanadate de soude diffère du sel de potasse correspondant en ce qu'il est plus soluble, et qu'il cristallise plus facilement par l'évaporation spontanée. Les cristaux sont grands, transparents et d'un beau

rouge orangé. Ils s'effleurissent à l'air sec et deviennent jaunes et opaques, sans perdre leur forme.

L'alcool précipite ce sel complètement de sa dissolution.

#### VANADATES DE LITHINE.

L'acide vanadique forme aussi avec la lithine deux vanadates : le sel neutre, très-soluble dans l'eau, et dont la dissolution concentrée jusqu'à consistance sirupeuse se prend lentement en groupes arrondis de cristaux aciculaires; le bivanadate  $\text{LiO},(\text{VO}^3)^2$ , cristallisé en gros cristaux parfaitement semblables au bichromate de potasse. A sec, dans l'air chaud, il perd de l'eau et devient opaque. Il est insoluble dans l'alcool concentré, mais il se dissout dans l'alcool étendu, même légèrement.

#### VANADATES D'AMMONIAQUE.

De tous les vanadates, le sel neutre à base d'ammoniaque est le plus important, car il fournit le moyen d'obtenir le vanadium et ses oxydes à l'état de pureté. On le prépare en mettant du sel ammoniac concassé dans une dissolution d'un vanadate neutre alcalin. Le vanadate d'ammoniaque commence bientôt à se déposer sous forme de petits grains cristallins ou de poudre blanche. C'est sous ce dernier aspect qu'il se présente quand'on le dessèche entre 20 et 30°. A une température plus élevée, il devient jaune citrin, en perdant un peu d'ammoniaque.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, bien plus soluble dans l'eau bouillante; auquel cas la liqueur est jaune, tandis qu'à froid, elle est incolore.

Lorsqu'on chauffe le vanadate neutre d'ammoniaque dans un creuset ouvert, sa base réduit l'acide vanadique, et il reste, après le refroidissement, un oxyde noir, n'ayant pas une composition bien fixe.

On connaît deux vanadates acides d'ammoniaque : le premier  $(\text{AzH}^3, \text{HO}), (\text{VO}^3)^2$ , forme de petits cristaux d'un rouge orangé foncé, par le refroidissement de sa dissolution. Les cristaux sont plus grands et plus réguliers, transparents et d'un rouge plus intense, quand ils prennent naissance par l'évaporation spontanée. L'alcool précipite ce sel en une poudre jaune-citron.

M. Ch. de Hauer prépare le bivanadate d'ammoniaque en calcinant les combinaisons vanadiques impures, que l'on obtient par le traitement en grand de la pechblende, et il détruit ainsi l'acide tannique qui s'y trouve contenu. Il extrait ensuite la masse avec de l'eau chaude, en faisant subir au résidu insoluble une seconde calcination; puis il le fond avec de l'azotate de potasse. La masse fondue est épuisée à l'eau bouillante, et le liquide est ajouté à la première solution. Dans la liqueur concentrée, le vanadate d'ammoniaque est précipité par l'addition d'un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, et le sel obtenu est transformé en bivanadate.

Les eaux mères qui restent après qu'on a fait cristalliser plusieurs

fois le bivanadate d'ammoniaque sont colorées en rouge et laissent déposer de grands cristaux d'un rouge magnifique, qui constituent un trivanadate d'ammoniaque,  $(\text{AzH}^3, \text{HO}), 3\text{VO}^3, 6\text{HO}$ . Ce sel est bien plus soluble que le précédent. Il perd de l'ammoniaque et de l'eau à une température peu élevée. (M. CH. DE HAUER.)

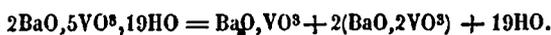
Un sel, plus acide que le bivanadate, résulte du mélange d'une dissolution de ce dernier avec l'acide chlorhydrique, lorsqu'on l'évapore d'abord entre 30 et 40°, jusqu'à ce que le mélange soit devenu incolore, et ensuite à la température ordinaire. Il forme un dépôt cristallin brun qui, vu au microscope, paraît composé de petits grains cubiques. Ce dépôt renferme aussi un chlorure de vanadium, provenant de l'excès d'acide chlorhydrique employé.

#### VANADATES DE BARYTE.

Le vanadate neutre  $\text{BaO}, \text{VO}^3$ , est jaune au moment où il prend naissance, et se précipite sous forme d'une masse gélatineuse. Peu à peu, il se contracte et devient blanc. On ne peut le laver sans perte, car il est légèrement soluble dans l'eau froide. A la chaleur rouge, il entre en fusion.

On prépare le bivanadate de baryte en mêlant une dissolution de chlorure de baryum avec du bivanadate de potasse et en y ajoutant de l'alcool. Le sel se précipite en poudre jaune, très-peu soluble dans l'eau. L'acide sulfurique ne le décompose pas entièrement.

En décomposant le bivanadate d'ammoniaque par le chlorure de baryum, M. de Hauer a obtenu le composé



#### VANADATES DE STRONTIANE.

On connaît également deux combinaisons de l'acide vanadique avec l'oxyde de strontium.

Le vanadate neutre  $\text{SrO}, \text{VO}^3$ , ne se précipite pas quand on le prépare par double décomposition; mais en abandonnant le liquide à lui-même, le sel se dépose sur le verre, qu'il couvre peu à peu de petits grains cristallins blancs, fort peu solubles dans l'eau.

Le bivanadate de strontiane est obtenu comme le sel de baryte, dont il possède les propriétés.

#### VANADATES DE CHAUX.

Le vanadate neutre de chaux est plus soluble que le sel de strontiane correspondant. On l'obtient en évaporant, à une douce chaleur, un mélange d'azotate de chaux et de vanadate d'ammoniaque. Il se forme une croûte cristalline blanche. L'alcool ne le précipite que difficilement de ses dissolutions.

Le sel  $\text{CaO}, (\text{VO}^3)^3$ , est très-soluble dans l'eau, et donne, par l'évaporation spontanée, de grands cristaux rouges, semblables à ceux du bivanadate de soude; mais qui ne sont pas efflorescents.

## VANADATES DE MAGNÉSIE.

Le sel neutre est soluble au même degré dans l'eau que les vanadates à base alcaline fixe. Sa dissolution concentrée se prend en une masse cristalline, à plusieurs centres, d'où partent des rayons concentriques.

Le vanadate acide est moins soluble que le précédent, et laisse, par l'évaporation spontanée, de petites feuilles cristallines jaunes. L'alcool le précipite de sa dissolution, qui reste cependant colorée, et ne se trouble plus par une nouvelle addition d'alcool.

## VANADATES D'ALUMINE, DE GLUCINE, DE ZIRCONÉ.

Le vanadate d'alumine  $\text{Al}^3\text{O}^3, (\text{VO}^3)^3$ , se présente sous la forme d'un précipité jaune, peu soluble dans l'eau.

Les vanadates de glucine, neutre et acide, sont aussi des précipités jaunes, qui se dissolvent par le lavage et donnent une dissolution de cette couleur.

Les deux vanadates de zirconé sont solubles dans l'eau; par conséquent les vanadates ne précipitent pas les sels neutres à base de zirconé.

## VANADATES DE THORINE ET D'YTTRIA.

Le sel neutre de thorine  $\text{ThO}, \text{VO}^3$ , forme un précipité jaune qui ne se redissout pas, même lorsqu'on chauffe le liquide d'où il s'est déposé. Le sel acide est soluble dans l'eau.

Le vanadate à base d'yttria se précipite en jaune, et se dissout légèrement dans l'eau de lavage.

## VANADATES DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

On prépare le sel neutre, ainsi que quelques autres sels métalliques solubles, en dissolvant le chlorure de manganèse dans l'eau; on y ajoute un vanadate de potasse, en conservant toujours un excès de chlorure dans la liqueur, et on précipite le mélange par de l'alcool. Il se dépose ordinairement une poudre jaune d'ocre, qu'on lave à l'alcool, et qui cristallise par l'évaporation spontanée, après avoir été redissoute dans l'eau.

Les cristaux sont tellement bruns qu'ils paraissent presque noirs. Leur dissolution est jaune. Ils sont peu solubles dans l'eau froide.

Le bivanadate précipité par l'alcool ressemble au sel précédent; comme lui, il est peu soluble dans l'eau, et forme de petits grains rouges cristallisés quand on évapore la liqueur ou qu'on l'abandonne à elle-même.

## VANADATES DE FER.

L'acide vanadique forme encore, avec le protoxyde de fer, deux vanadates : l'un neutre et l'autre acide. Le sel neutre est un précipité brun grisâtre, foncé, soluble en vert dans l'acide chlorhydrique. Le bivanadate se dépose en vert foncé et change bientôt de couleur ; le liquide devient vert, et le précipité passe au grisâtre ; au bout de vingt-quatre heures, il a pris l'aspect cristallin.

On connaît un sel neutre et un sel acide à base de sesquioxyde de fer. Le premier  $\text{Fe}^2\text{O}^3, (\text{VO}^3)^2$ , est jaune-paille ; il se dissout en petite quantité dans l'eau, de manière que les premières parties du précipité se redissolvent quand on remue la liqueur. Le second se précipite avec la même couleur, mais il prend bientôt l'apparence cristalline.

## VANADATES DE NICKEL ET DE COBALT.

Le vanadate neutre et le bivanadate de nickel sont solubles. L'alcool les précipite en une poudre jaune sale ; leurs dissolutions dans l'eau sont jaunâtres et laissent, par l'évaporation, une masse cristalline de même couleur. Celle du bivanadate est composée de petits cristaux jaunes et prismatiques. L'ammoniaque ne le dissout pas en bleu.

Le sel neutre de protoxyde de cobalt forme une poudre jaune-paille tirant sur le rouge. Le sel acide est soluble ; l'alcool le précipite à l'état de poudre jaunâtre.

## VANADATES D'URANIUM, DE ZINC ET DE CADMIUM.

Les deux sels de peroxyde d'uranium sont insolubles et se précipitent sous la forme d'une poudre jaune citron très-pâle.

Le vanadate neutre de zinc est blanc, et insoluble même dans l'eau bouillante. Le sel acide est, au contraire, très-soluble, et donne par l'évaporation, des cristaux transparents d'un jaune orangé.

Quant aux sels de cadmium, le neutre est blanc et précipite en petits grains ; le sel acide est soluble.

## COMBINAISONS DE L'ACIDE VANADIQUE AVEC LES ACIDES.

Les acides sulfurique, azotique, phosphorique, arsénique, oxalique, tartrique, etc., se combinent en proportions définies avec l'acide vanadique. Ces acides doubles cristallisent avec facilité, et leur composition suit les règles ordinaires de la saturation. Ainsi le sulfate neutre d'acide vanadique a pour formule :  $\text{VO}^3, 3\text{SO}^3$ . (BERZELIUS.)

Ces composés sont rouges ou jaunes, d'une saveur acide et astringente ; leurs dissolutions se décolorent quand on les chauffe ; elles deviennent bleues quand on les met en contact avec l'acide sulfhydrique, l'alcool, le sucre et surtout le tannin. L'acide vanadique perd alors une partie de son oxygène, et passe à l'état de bioxyde de vanadium, qui

reste en dissolution dans l'acide qui était d'abord combiné avec l'acide vanadique.

#### OXYDES DE VANADIUM INTERMÉDIAIRES.

Les oxydes de vanadium hydratés exposés à l'air absorbent l'oxygène et donnent naissance à des combinaisons en proportions définies d'acide vanadique et de bioxyde de vanadium.

Ces composés peuvent être aussi obtenus, soit en chauffant directement le bioxyde de vanadium avec l'acide vanadique, soit en mêlant des dissolutions de bivanadate de potasse et d'un sel neutre de bioxyde de vanadium. Les composés  $\text{VO}^2, (\text{VO}^3)^2$ , et  $\text{VO}^2, (\text{VO}^3)^4$ , forment avec l'eau des dissolutions d'une belle couleur verte. Ils s'oxydent par le contact prolongé de l'air, et passent successivement au jaune verdâtre et au jaune orangé.

Il existe un vanadate plus basique que les précédents, dont la couleur est pourpre. (BERZELIUS.)

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE BIOXYDE DE VANADIUM.

Le protoxyde de vanadium ne se combine pas avec les acides; le bioxyde  $\text{VO}^2$  forme avec les acides des dissolutions d'un bleu d'azur. Ces sels à l'état anhydre sont ordinairement bruns et plus rarement verts. Leur saveur rappelle celle des dissolutions de fer. La potasse et la soude produisent dans les sels de vanadium un précipité blanc grisâtre, qui brunit au contact de l'air, et qui se dissout dans un excès d'alcali. L'ammoniaque en excès y forme un précipité brun.

L'acide sulfhydrique ne les trouble pas; les sulfures solubles y font naître un précipité noir, soluble dans un excès de réactif, et la liqueur devient pourpre.

Les carbonates alcalins produisent dans les sels de vanadium un précipité blanc grisâtre; le cyanoferrure de potassium donne un précipité jaune-citron qui verdit à l'air.

L'acide tannique y forme un précipité d'un bleu noir très-foncé, qui ressemble beaucoup au tannate de sesquioxyde de fer.

#### DOSAGE DU VANADIUM ET DE SES COMBINAISONS OXYGÉNÉES.

On dose le vanadium à l'état de protoxyde en réduisant l'acide vanadique ou les autres oxydes du vanadium par l'hydrogène.

Mais comme il est difficile de séparer des dissolutions des vanadites le vanadium assez complètement pour pouvoir en déterminer le poids, on peut utiliser l'insolubilité de beaucoup de vanadites et notamment du vanadite de bioxyde de mercure, pour opérer la séparation du deutoxyde de vanadium. Dans ce cas, on mélange la dissolution de la substance à analyser avec une dissolution de bichlorure de mercure, et on ajoute de l'ammoniaque. Après calcination du précipité qui en résulte, il reste

comme résidu de l'acide vanadique contenant une petite quantité de bioxyde de mercure. On les sépare en dissolvant l'acide dans le carbonate d'ammoniaque.

Le vanadium est aussi dosé à l'état d'acide vanadique, lorsque cet acide est le seul corps fixe qui entre dans une dissolution. On évapore alors jusqu'à siccité, et on calcine au rouge le résidu dont le poids n'est autre que celui de l'acide vanadique.

La propriété que possède l'acide vanadique de se combiner à l'ammoniaque permet encore de le doser au moyen de ce réactif, quand cet acide est en dissolution. En évaporant l'excès d'ammoniaque et additionnant de chlorure d'ammonium, dans lequel le vanadate d'ammoniaque est insoluble, ce sel se précipite, et, par la calcination au contact de l'air, il se transforme en acide vanadique.

Ce mode d'opérer est celui qu'on emploie généralement et qui donne les meilleurs résultats. (BERZELIUS.)

#### SÉPARATION DE L'ACIDE VANADIQUE.

#### SÉPARATION DE L'ACIDE VANADIQUE ET DES OXYDES MÉTALLIQUES PROPREMENTS DITS.

La propriété que possède le sulfure d'ammonium de précipiter les dissolutions de vanadium, et de redissoudre le précipité, permet de séparer l'acide vanadique des oxydes dont les sulfures sont insolubles dans un excès de sulfure d'ammonium. La liqueur filtrée est ensuite évaporée, et le résidu calciné à l'air jusqu'à transformation complète en acide vanadique. L'opération s'accélère beaucoup quand on ajoute de temps en temps, pendant la calcination, du nitrate d'ammoniaque, qui produit un abondant dégagement de gaz.

On pourrait aussi décomposer les vanadates en les faisant fondre avec un mélange de soufre et de carbonate de soude. En dissolvant la masse fondue dans l'eau, les sulfures se déposent, et la liqueur filtrée est évaporée jusqu'à siccité. Après avoir sursaturé par l'acide azotique la masse desséchée, on évapore de nouveau et on fait fondre avec précaution le résidu de cette dessiccation, pour opérer l'oxydation complète. Un second traitement par l'eau de la masse fondue permet de précipiter l'acide vanadique, au moyen du chlorure d'ammonium, à l'état de vanadate d'ammoniaque.

L'acide vanadique et le deutoxyde de vanadium sont encore séparés par l'hydrogène sulfuré des oxydes métalliques, qui peuvent être ainsi précipités à l'état de sulfures insolubles. Il faut seulement que la dissolution soit acide, mais à un degré peu élevé cependant.

Les vanadates métalliques dont les bases ne sont pas solubles dans les carbonates alcalins peuvent être décomposés par la fusion avec un de ces carbonates.

Si le vanadium se trouve allié en très-petite proportion à un autre

métal, on doit toujours faire fondre le composé avec du nitrate de potasse ou de soude, en ayant soin de concasser l'alliage en parcelles aussi petites que possible. On traite par l'eau la masse à moitié fondue, et on fait fondre de nouveau le résidu insoluble avec du nitrate alcalin, en répétant cette opération jusqu'à ce que l'eau n'enlève plus de vanadium. Dans la dissolution aqueuse filtrée, le chlorure d'ammonium précipite le vanadate d'ammoniaque. (M. H. ROSE.)

M. Fritsche a proposé de déterminer le vanadium contenu dans la fonte ou dans le fer en barres, en traitant d'abord par l'acide sulfurique étendu pour dissoudre la plus grande partie du fer qui se recouvre ordinairement d'un dépôt renfermant presque tout le vanadium.

Pour rechercher, dans une scorie ferrugineuse, la quantité de vanadium qu'elle peut contenir, il faut la calciner au rouge avec son poids de nitrate alcalin. La masse fondue réduite en poudre est ensuite additionnée d'eau avec laquelle on la fait bouillir et on sature la dissolution par l'acide azotique, de manière à la laisser cependant encore alcaline. Si, en ajoutant de l'acide azotique, il se produit une coloration jaune, cela indique la présence de l'acide vanadique, que l'on précipite au moyen du chlorure d'ammonium.

La détermination du vanadium contenu dans la pechblende se fait de la même manière. (M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'ACIDE VANADIQUE ET DE LA BARYTE.

On ne peut pas employer directement l'acide sulfurique pour séparer l'acide vanadique de la baryte. On attaque le vanadate de baryte par le bisulfate de potasse en fusion; la masse fondue est reprise par l'eau qui dissout du vanadate et du bisulfate de potasse, et laisse du sulfate de baryte.

La séparation de l'acide vanadique et de la baryte s'opère bien mieux par la fusion avec un carbonate alcalin, bien qu'elle ne puisse pas être effectuée ainsi en une seule opération. (M. HAUER.)

#### SÉPARATION DE L'ACIDE VANADIQUE ET DES OXYDES ALCALINS FIXES.

L'acide vanadique est précipité d'une dissolution d'un vanadate alcalin par le chlorure d'ammonium. En évaporant la liqueur filtrée, et calcinant le résidu, on obtient les oxydes alcalins à l'état de chlorures. Ils contiennent cependant presque toujours des traces de vanadium, dont on reconnaît la présence à la coloration jaune de ces chlorures. Pour les purifier, on y ajoute quelques gouttes d'une solution d'acide oxalique, et après avoir évaporé, on calcine le résidu dans un creuset de platine muni de son couvercle. On lave à l'ammoniaque étendue le résidu de la calcination, une nouvelle addition de chlorure d'ammonium précipite le vanadium, et il ne reste plus qu'à évaporer la liqueur et à calciner avec soin les chlorures obtenus. (M. HAUER.)

Berzelius conseille de dissoudre le vanadate alcalin dans l'acide chlorhydrique et d'ajouter à la dissolution du sucre qui réduit l'acide vanadique. La liqueur se colore en bleu; on la précipite par l'ammoniaque, et le dépôt lavé avec de l'eau ammoniacale est ensuite calciné. Une petite quantité de vanadium reste en dissolution.

#### BICHLORURE DE VANADIUM. $VCl_2$ .

On prépare ce composé en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le vanadium métallique ou le protoxyde de vanadium. La liqueur ainsi obtenue est bléue. Lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique le bioxyde de vanadium produit par la calcination en vase clos du vanadate d'ammoniaque, il se forme du bichlorure de vanadium; la dissolution est brune et devient bleue quand on la soumet à l'évaporation.

Le bichlorure de vanadium n'a pas été obtenu à l'état anhydre.

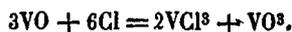
#### PERCHLORURE DE VANADIUM. $VCl_3$ .

Le perchlorure de vanadium anhydre est un liquide d'un jaune pâle, qui répand des fumées jaunes au contact de l'air, en formant de l'acide vanadique. Il n'est pas décomposé par l'eau; sa dissolution aqueuse dégage du chlore et se transforme en bichlorure quand on la soumet à l'action de la chaleur. Il se combine directement avec le gaz ammoniac.

On obtient le perchlorure de vanadium en faisant passer un courant de chlore sur un mélange de protoxyde de vanadium ou d'acide vanadique et de charbon chauffé au rouge vif. Il se présente alors sous la forme d'un liquide rouge foncé; mais il doit cette couleur à un peu d'acide vanadique, dont on le débarrasse en le distillant sur du mercure.

Le perchlorure de vanadium bout à  $127^\circ$ ; sa densité à  $20^\circ$  est 1,764.

On n'a pas obtenu d'oxychlorure en faisant passer du chlore sur de l'oxyde de vanadium porté au rouge. Il se forme du perchlorure  $VCl_3$  et de l'acide vanadique :



Il ne se produit pas non plus d'oxychlorure par la distillation d'un mélange de bivanadate de soude et de sel marin avec de l'acide sulfurique fumant. Il paraît cependant s'en former un lorsqu'on chauffe l'acide vanadique dans le gaz acide chlorhydrique sec.

Lorsqu'on réduit le perchlorure de vanadium par l'hydrogène, il se forme, outre le vanadium métallique et le bichlorure blanc, des écailles brillantes, d'un brun rouge. Ces dernières, exposées à l'air, produisent bientôt un magma vert-noirâtre, semblable à la dissolution chlorhydrique du protoxyde de vanadium. Elles sont probablement formées de chlorure  $VCl$ , correspondant au protoxyde  $VO$ .

Les tubes de verre, dans lesquels on fait ces réductions, se trouvent

recouverts intérieurement d'un enduit rouge, qui est sans doute du silicate de protoxyde de vanadium :  $\text{VO}, \text{SiO}^3$ . (M. SCHAFARIK.)

## BROMURES DE VANADIUM.

L'acide bromhydrique dissout le deutoxyde de vanadium anhydre et forme une liqueur bleue renfermant le bromure  $\text{VBr}^2$ . Ce corps, mêlé avec de l'alcool anhydre, se prend en gelée tout d'abord, mais il redevient liquide à mesure que l'alcool s'évapore. Séché, il passe au brun et se redissout presque entièrement dans l'eau. L'ammoniaque en précipite un bromure double gris-verdâtre. Ce bromure se comporte en tous points comme le chlorure bleu.

Le bromure  $\text{VBr}^3$  est obtenu comme le chlorure correspondant; il forme des aiguilles cristallines d'un brun foncé, à reflets métalliques bleuâtres.

Un mélange de protoxyde de vanadium et de charbon, chauffé dans la vapeur de brome, donne un sublimé brun, cristallin, très-hygroscopique, fumant légèrement et se transformant peu à peu à l'air en un déliquium d'un bleu foncé. Il se sublime difficilement, et lorsqu'il a attiré l'humidité, il donne à la distillation un liquide clair, qui se prend par le refroidissement en croûtes cristallines verdâtres. Sa composition correspond à la formule  $\text{VBr}^2\text{O}$ . (M. SCHAFARIK.)

L'iodure de vanadium  $\text{VI}^2$ , produit par voie humide, donne une dissolution bleue qui verdit promptement à l'air.

## FLUORURES DE VANADIUM.

Le fluorure  $\text{VF}^2$ , à l'état de dissolution, est bleu; desséché, il devient brun et se dissout de nouveau dans l'eau. Lorsqu'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée, il se forme un sirop verdâtre et des cristaux de même couleur. Dans cet état, le fluorure est soluble dans l'alcool anhydre. Il se combine avec les fluorures alcalins, et forme ainsi des sels doubles d'un bleu clair, très-solubles dans l'eau, mais non dans l'alcool.

L'acide fluorhydrique dissout l'acide vanadique à l'aide de la chaleur. La dissolution est incolore; et lorsqu'on l'évapore à  $40^\circ$ , elle laisse une masse solide, blanche, soluble dans l'eau, constituée par le fluorure  $\text{VF}^3$ . Exposé à une température plus élevée, ce sel devient rouge; mais, chauffé plus fortement encore, il dégage de l'acide fluorhydrique et laisse de l'acide vanadique pour résidu.

L'acide hydrofluosilicique dissout également l'acide vanadique en prenant une couleur rouge. Après l'évaporation au bain-marie, il reste une masse orange, non cristallisée, de fluorure double de silicium et de vanadium.

## CYANURE DE VANADIUM.

Lorsqu'on traite le deutoxyde de vanadium hydraté par l'acide cyanhydrique, il devient brun et se change en cyanure de vanadium. Ce sel est soluble dans le cyanure de potassium; mais le liquide ne donne par l'évaporation spontanée que du vanadate de potasse neutre, en exhalant toujours l'odeur de l'acide cyanhydrique.

Le *ferricyanure de vanadium* se précipite en masse volumineuse, d'un beau jaune-citron, tirant sur le vert. A l'air, il devient verdâtre. Les acides étendus ne le dissolvent pas.

Le *ferricyanure* forme une masse gélatineuse d'un vert jaunâtre.

BISULFURE DE VANADIUM. VS<sup>2</sup>.

Le bisulfure de vanadium est un corps noir, brillant, qu'on obtient en chauffant au rouge du protoxyde de vanadium ou de l'acide vanadique dans un courant d'hydrogène sulfuré. Préparé de cette manière, le bisulfure de vanadium est complètement insoluble dans les acides sulfurique et chlorhydrique, et dans les alcalis hydratés.

On prépare encore le bisulfure de vanadium en traitant un sel de vanadium par un sulfure soluble; le précipité noir ainsi formé est insoluble dans les acides, mais il se dissout dans les alcalis hydratés et dans les sulfures alcalins, en formant des *sulfovanadites* d'un rouge pourpre foncé, solubles dans l'eau, qu'ils colorent en rouge pourpre magnifique. Les acides précipitent de ces dissolutions du sulfure noir de vanadium, qui se dépose assez difficilement.

Le bisulfure de vanadium, calciné à l'air ou traité par l'acide azotique, passe de nouveau à l'état d'acide vanadique. Sa densité est égale à 4,70.  
(M. SCHAFARIK.)

TRISULFURE DE VANADIUM. VS<sup>3</sup>.

Le trisulfure de vanadium correspond à l'acide vanadique. On le prépare en traitant par l'acide sulfhydrique une dissolution neutre d'un vanadate alcalin; on obtient ainsi une liqueur brune tenant en dissolution un sulfosel qu'on décompose ensuite par un acide; il se dépose un précipité brun foncé de trisulfure de vanadium qui peut être desséché et conservé sans altération, et qui dégage du soufre à une température élevée en passant à l'état de bisulfure.

Le trisulfure de vanadium forme, avec les sulfures alcalins, des *sulfovanadates* d'un brun foncé, très-solubles. Leur dissolution dans l'eau a la couleur de la bière. Ils sont précipités par l'alcool, et le dépôt est rouge foncé. Les acides les précipitent également.

Le sulfovanadate de potasse KS, VS<sup>3</sup>, est obtenu, soit en décomposant le vanadate de potasse par l'acide sulfhydrique, soit en dissolvant l'acide vanadique dans le sulfhydrate de potasse. Sa dissolution a une belle

couleur marron, et laisse, quand on l'évapore dans le vide, une masse noirâtre, amorphe, entièrement soluble dans l'eau.

#### AZOTURES DE VANADIUM.

Lorsqu'on sature à froid du perchlorure de vanadium par du gaz ammoniac bien sec, on obtient une masse blanche amorphe de perchlorure de vanadium ammoniacal qui, chauffée dans un courant de gaz ammoniac, donne naissance à trois azotures de vanadium différents suivant la température de l'opération.

Le composé  $V\text{Az}$  est obtenu à une douce chaleur; c'est une masse noire, recouvrant en partie le tube de verre d'une couche brillante. En chauffant au rouge sombre, on obtient l'azoture  $V^2\text{Az}$ , en poudre noire. A une température plus élevée, il se forme un azoture  $V^3\text{Az}$ .

Ces trois composés sont réduits à la chaleur blanche : il se dégage de l'ammoniaque, et le vanadium reste à l'état métallique.

D'après M. Uurlaub, on obtient aussi des combinaisons azotées du vanadium en chauffant au rouge l'acide vanadique ou le protoxyde de vanadium dans le gaz ammoniac.

#### AZOTATE DE VANADIUM. $\text{VO}^2,(\text{AzO}^5)^2$ .

On prépare l'azotate de vanadium en dissolvant dans l'acide azotique le vanadium métallique, le protoxyde ou le bioxyde de ce métal. La liqueur a une couleur bleue que n'altère pas l'ébullition.

Lorsque l'acide azotique est saturé d'oxyde de vanadium et abandonné à l'évaporation, il verdit quand il arrive à un certain degré de concentration, et, au moment de la dessiccation complète, l'acide azotique se décompose, et laisse de l'acide vanadique combiné avec une petite quantité d'acide azotique non décomposé.

L'acide azotique étendu dissout fort peu d'acide vanadique, et se colore en jaune pâle. Par l'évaporation spontanée, on obtient une masse rouge qui cède à l'eau encore un peu d'azotate d'acide vanadique.

#### SULFATES DE DEUTOXYDE DE VANADIUM.

L'acide sulfurique se combine au deutoxyde de vanadium pour donner le composé  $\text{VO}^2,(\text{SO}^3)^2$ . On le prépare en dissolvant l'acide vanadique ou l'oxyde de vanadium dans l'acide sulfurique étendu, et en faisant passer dans la dissolution un courant d'hydrogène sulfuré, pour réduire les dernières traces d'acide vanadique dissous. Par l'évaporation, le sel se dépose en croûte cristalline, transparente, d'un bleu sale. Un lavage à l'alcool, le gonfle et le réduit en une poudre légère, d'un bleu d'outre-mer.

Sous cette forme, le sulfate de deutoxyde de vanadium paraît peu soluble dans l'eau froide; mais dans l'eau chaude, il se dissout promptement. Il est déliquescent, et, si on le laisse exposé à l'air humide et

chaud, il forme en peu de temps une masse sirupeuse, qui cristallise, au bout de quelques semaines, dans une atmosphère exempte d'humidité. Ces cristaux sont bleus, prismatiques et renferment 4 équivalents d'eau.

Le sulfate de vanadium se décompose au feu; il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique anhydre, et il reste de l'acide vanadique fondu.

Lorsqu'on fait digérer avec le sulfate neutre du bioxyde de vanadium hydraté, celui-ci se dissout, et on obtient un sous-sel soluble qui, par l'évaporation spontanée, se dessèche en un vernis bleu et transparent, lequel devient brun en perdant de l'eau quand on le chauffe à 100°. L'eau le redissout; mais la solution, exposée pendant longtemps à l'air, verdit, et le sel se transforme enfin en vanadate de vanadium, qui se dépose. Il reste du sel neutre bleu à l'état de dissolution concentrée.

Le sulfate de bioxyde de vanadium forme avec le sulfate de potasse un sel double :  $KO,SO^3 + VO^2,(SO^3)^3$ .

Ce composé ne cristallise pas, mais il se dessèche en une masse gommeuse, d'un bleu clair, quand on soumet à l'évaporation un mélange des dissolutions des deux sels neutres.

#### SULFATES D'ACIDE VANADIQUE.

Le sulfate neutre d'acide vanadique  $VO^3,(SO^3)^3$ , cristallise en paillettes d'un brun rougeâtre. Il est très-déliquescent, et se convertit en peu d'heures en un sirop rouge et clair, que l'on peut étendre d'eau ou d'alcool sans qu'il se trouble.

On le prépare en dissolvant l'acide vanadique dans de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau, et en chauffant légèrement le mélange, de manière à ce que la température s'élève le moins possible. Lorsque la masse ne fume plus, on la laisse refroidir.

La dissolution du sulfate neutre dans l'eau est d'un jaune pâle. Chauffée jusqu'à l'ébullition, elle dépose un sous-sel rouge. La partie liquide évaporée, donne une masse sirupeuse, contenant un excès d'acide.

En dissolvant le sulfate neutre dans l'acide azotique, et en évaporant à sec, on obtient un sous-sel double, en masse saline rouge, déliquescente, dont la dissolution dans l'eau est presque incolore. L'acide s'y trouve combiné avec une fois et demie autant de base que dans le sel neutre.

On connaît aussi un sulfate double d'acide vanadique et de potasse :



Il se dépose en grains d'abord rouges, puis incolores, et enfin jaunes, formés d'aiguilles cristallines microscopiques. Ils sont très-peu solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool.

## PRÉPARATION DES COMPOSÉS DE VANADIUM.

Le vanadium a été retiré du minerai de fer de Taberg à l'état de vanadate d'ammoniaque; ce sel peut servir à préparer les autres composés de vanadium.

Dans l'affinage des fontes provenant du traitement du minerai de Taberg, le vanadium se concentre presque entièrement dans les scories, à l'état d'acide vanadique, qu'on isole par la méthode suivante :

On calcine fortement un mélange de 1 partie de scories finement pulvérisées, 1 partie de nitre et 2 parties de carbonate de soude. La masse réduite en poudre est épuisée par l'eau bouillante; la liqueur est saturée par l'acide azotique et précipitée par le chlorure de baryum ou l'acétate de plomb. On obtient ainsi du vanadate de baryte ou de plomb, mêlé de silice, d'alumine, de zircon et de phosphate de baryte ou de plomb; ce vanadate impur est décomposé par l'acide sulfurique concentré; le mélange se colore en rouge foncé; on y ajoute de l'alcool qui réduit l'acide vanadique et forme du sulfate de bioxyde de vanadium. La dissolution de ce sel, qui est bleue, est évaporée à sec dans un creuset de platine avec une petite quantité d'acide fluorhydrique qui fait passer la silice à l'état de fluorure de silicium; le résidu est calciné au rouge et se change ainsi en acide vanadique impur.

Pour purifier cet acide, on le fond avec du nitre; la masse reprise par l'eau lui abandonne du vanadate de potasse, et laisse un résidu d'alumine et de zircon qui ne retient que très-peu d'acide vanadique. La dissolution du vanadate de potasse est mise en contact avec un morceau de sel ammoniac qui se dissout peu à peu, tandis qu'il se forme un précipité blanc, pulvérulent, de vanadate d'ammoniaque, insoluble dans une dissolution saturée de sel ammoniac. L'acide phosphorique reste en dissolution à l'état de phosphate d'ammoniaque. Le vanadate d'ammoniaque est lavé d'abord avec une dissolution de sel ammoniac, puis avec de l'alcool à 86°, qui enlève l'excès de ce sel.

On peut retirer l'acide vanadique du résidu du traitement par le nitre, en fondant ce résidu avec du soufre et du carbonate de potasse. Il se forme ainsi une combinaison soluble de sulfure de potassium et de sulfure de vanadium, de laquelle on précipite ce dernier composé par un acide.

Le vanadate d'ammoniaque calciné en vase clos donne du bioxyde de vanadium; chauffé au contact de l'air, il se transforme en acide vanadique. (M. SEFSTROM.)

Certains laitiers de hauts fourneaux du Staffordshire, qui donnent un métal d'une ductilité remarquable, contiennent une forte proportion d'acide vanadique; on peut en retirer le vanadium par les méthodes indiquées plus haut. (M. DECK.)

M. H. Sainte-Claire Deville a découvert la présence du vanadium dans un minerai de fer des Beaux renfermant du carbonate de chaux cristal-

lisé, du sesquioxyde de fer, de l'alumine, etc. Lorsqu'on traite ce minéral par la soude caustique, puis par l'eau, on voit se déposer dans les liqueurs alcalines des cristaux octaédriques réguliers d'un vanadate de soude à 42 équivalents d'eau. Pour extraire le vanadium de ce minéral, M. Deville traite d'abord la matière par l'acide chlorhydrique faible, qui dissout le calcaire. Le résidu est calciné au rouge sombre avec de la soude caustique; on reprend par l'eau; la masse lessivée est filtrée, et la liqueur séparée est soumise à un courant d'acide sulfhydrique en excès; l'alumine se précipite d'abord, puis la liqueur prend une couleur rouge foncé par suite de la formation d'un sulfovanadate de soude.

La liqueur filtrée saturée par l'acide sulfurique ou par l'acide acétique laisse déposer à l'ébullition du sulfure brun de vanadium; celui-ci, grillé au rouge, fournit l'acide vanadique.

L'acide vanadique a encore été signalé par M. Beauvallet dans l'argile de Gentilly.

---

## ÉTAIN.

ÉQUIVALENT : Sn = 735,29.

---

L'étain est un des métaux les plus anciennement connus; il est presque aussi blanc que l'argent; cependant son reflet est un peu jaunâtre; il exhale une odeur fort désagréable lorsqu'on le frotte entre les doigts. Il est très-malléable; on peut le réduire, par le battage, en feuilles minces. L'étain est peu tenace, un fil de 2 millimètres se brise sous un poids d'environ 24 kilogrammes. Il fait entendre, quand on le ploie, un bruit particulier que l'on appelle *cri de l'étain*. L'étain est un des métaux les plus mous et les moins élastiques, aussi n'a-t-il point de sonorité.

Sa densité est représentée par 7,285, et n'augmente pas sensiblement par le martelage.

L'étain entre en fusion à la température de 228°. On peut le fondre sur une feuille de papier, lorsqu'il est en lames minces.

A l'abri du contact de l'air, l'étain ne se volatilise pas aux températures les plus élevées. Il a une grande tendance à cristalliser. Ses cristaux appartiennent tantôt au système régulier, tantôt au système pyramidal. L'étain fondu, qu'on abandonne à un refroidissement lent, cristallise en prismes à huit faces. Quand on décape l'étain par un acide, on reconnaît que sa texture est cristalline.

L'étain cristallisé peut être obtenu en faisant passer pendant longtemps dans une dissolution étendue de protochlorure d'étain, un courant hydro-électrique très-faible. Les cristaux s'accumulent au pôle négatif; ils sont quelquefois hémitropiques, avec des angles rentrants.

(M. MILLER.)

Pour réduire l'étain en poudre, on le fait fondre à une température aussi basse que possible, on l'agite vivement avec un gros pinceau jusqu'à ce qu'il soit refroidi. On obtient ainsi une poudre métallique que l'on met en suspension dans l'eau, et dont on sépare les parties les plus lourdes par décantation. Cette poudre d'étain, mêlée avec de la glu fondue, sert dans l'Inde à préparer une espèce de peinture métallique qui prend l'aspect de l'argent lorsqu'on la brunit avec une agate.

L'étain n'agit pas sensiblement, à la température ordinaire, sur l'air sec ou humide; aussi peut-on le conserver pendant longtemps à l'air sans altération; mais lorsqu'on élève la température, l'étain s'oxyde rapidement, se transforme d'abord en protoxyde d'étain, et ensuite en acide stannique anhydre. Si l'on chauffe une petite quantité d'étain au rouge blanc, au moyen du chalumeau, et qu'on le projette sur le sol, on voit le métal se diviser en petits globules qui brûlent avec un vif éclat.

L'étain décompose l'eau au rouge en passant à l'état d'acide stannique.

L'acide sulfurique étendu d'eau n'attaque pas l'étain d'une manière bien sensible; mais, lorsqu'il est concentré et bouillant, il l'oxyde rapidement et dégage de l'acide sulfureux en laissant un résidu de sulfate de protoxyde d'étain, ou une combinaison d'acide sulfurique et d'acide stannique.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'étain et le fait passer à l'état de protochlorure, en dégageant de l'hydrogène dont l'odeur est ordinairement alliée :  $\text{Sn} + \text{HCl} = \text{SnCl} + \text{H}$ . Le même acide, étendu d'eau et froid, ne dissout l'étain qu'avec beaucoup de lenteur. L'étain est attaqué par l'acide azotique qui le transforme en acide métastannique hydraté,  $\text{Sn}^{\circ}\text{O}^{10}, 10\text{HO}$ , insoluble dans un excès d'acide azotique. L'eau concourt à cette oxydation, et son hydrogène, en s'unissant à une partie de l'azole de l'acide azotique, produit de l'ammoniaque, qu'on retrouve dans la liqueur à l'état d'azotate. Lorsque l'acide azotique est monohydraté, il peut rester en contact avec l'étain sans l'altérer; mais si l'on fait intervenir une petite quantité d'eau, l'action se détermine tout à coup, le métal est attaqué avec une extrême vivacité, il y a production de chaleur et quelquefois même de lumière : le mélange entre en ébullition et dégage une grande quantité de vapeurs nitreuses.

L'acide azotique très-faible attaque aussi l'étain, mais avec lenteur.

L'eau régale dissout rapidement l'étain et produit du bichlorure d'étain, ou de l'acide métastannique, si l'acide azotique est en excès relativement à l'acide chlorhydrique.

Les alcalis hydratés agissent sur l'étain en dégageant de l'hydrogène et en produisant des métastannates qui restent en dissolution.

Les corps comburants, comme le nitre, attaquent aussi l'étain sous l'influence de la chaleur, et le font passer à l'état d'acide métastannique.

L'étain s'unit directement au soufre, au phosphore, à l'arsenic, au chlore et à un grand nombre de métaux.

PRÉPARATION DE L'ÉTAIN PUR. — L'étain du commerce contient ordinairement de petites quantités de plomb, de fer, de cuivre et d'arsenic. L'étain le plus estimé est celui de Malacca.

Celui de Banca est pour ainsi dire absolument pur; il ne renferme que 0,0004 de métaux étrangers. Voici la composition de l'étain de Banca :

Étain.....	99,961
Plomb.....	0,014
Fer.....	0,019
Cuivre.....	0,006
	100,000 (M. MULDER.)

Les marchands d'étain jugent de la pureté de ce métal en le fondant

à une douce chaleur et en examinant l'aspect de sa surface au moment où il se solidifie : l'étain le plus pur est le plus blanc, le plus brillant et celui qui présente le moins d'indices de cristallisation à sa surface. Lorsque l'étain se recouvre de ramifications cristallines, après le refroidissement ou par l'action des acides, lorsque surtout il présente une surface d'un blanc mat, on peut être à peu près assuré qu'il contient des corps étrangers. Pour reconnaître le degré d'impureté de l'étain, on le soumet aux épreuves suivantes :

On le réduit en grenailles ou en lames, et l'on en pèse 50 grammes qu'on traite dans un matras par 400 ou 500 grammes d'acide chlorhydrique; on ajoute de temps en temps à cet acide quelques gouttes d'acide azotique faible qui accélèrent beaucoup la dissolution de l'étain. Si ce métal est arsénifère, il laisse un résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique, qui consiste en arsenic presque pur; ce résidu répand une odeur fortement alliagée lorsqu'on le projette sur un charbon rouge.

On peut reconnaître si l'étain contient du plomb, du fer et du cuivre, en le faisant bouillir avec de l'acide azotique qui dissout ces trois derniers métaux et transforme l'étain en acide métastannique insoluble. La dissolution, évaporée et reprise par l'eau, forme un précipité blanc avec l'acide sulfurique, quand elle renferme du plomb. Après avoir éliminé le sulfate de plomb par filtration, on divise la liqueur en deux parties. L'une, traitée par le cyanoferrure de potassium, produit un précipité bleu, quand elle contient du fer; une lame de fer plongée dans l'autre partie se recouvre d'une couche métallique rouge quand elle contient du cuivre.

L'étain peut être obtenu à l'état de pureté par le procédé suivant : On fait une dissolution chlorhydrique concentrée d'étain du commerce, on la laisse refroidir, et on la recouvre d'une couche d'eau en l'agitant le moins possible. On plonge une lame d'étain jusque dans la partie inférieure du vase, et, au bout de quelques heures, cette lame se recouvre de beaux cristaux d'étain de la plus grande netteté. Le faible courant électrique produit par l'immersion de l'étain, dans les deux couches de chlorure et d'eau, suffit pour déterminer la précipitation de l'étain métallique.

Lorsque l'étain ne renferme pas d'antimoine, on le traite par l'acide azotique qui le transforme en acide métastannique insoluble et dissout les métaux étrangers; le précipité lavé avec de l'acide chlorhydrique faible et calciné dans un creuset brasqué donne de l'étain pur.

On pensait, à une certaine époque, que l'étain du commerce contenait assez d'arsenic pour être d'un usage dangereux dans la confection des vases culinaires; en 1781, Bayen et Charlard démontrèrent que les étains de Malacca et de Banca ne renferment pas de quantité appréciable d'arsenic, et que les autres espèces d'étain en contiennent au plus 1/600, proportion tout à fait insuffisante pour donner au métal des propriétés vénéneuses.

USAGES DE L'ÉTAIN. — L'étain, étant un métal difficilement altérable, est employé à la fabrication d'un grand nombre de vases et d'ustensiles pour l'usage domestique. Il sert surtout à étamer le cuivre. Les feuilles minces d'étain qui servent à préserver un grand nombre de substances de l'action de l'air et de l'humidité, l'étamage des glaces, la fabrication du bronze, la soudure des plombiers, le fer-blanc, emploient une grande quantité d'étain. Les deux chlorures d'étain sont des mordants très-utiles dans la teinture. L'étain sert aussi à préparer l'or mussif, le pourpre de Cassius, le pink-color, la laque minérale, etc.

#### COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC L'OXYGÈNE.

Les différents oxydes d'étain présentent la composition suivante :

Protoxyde d'étain.....	SnO;
Acide métastannique.....	Sn <sup>5</sup> O <sup>10</sup> , 10HO;
Acide stannique.....	SnO <sup>2</sup> , HO;
Stannate de protoxyde d'étain..	Sn <sup>2</sup> O <sup>3</sup> = SnO, SnO <sup>2</sup> ;
Métastannate de protox. d'étain.	Sn <sup>5</sup> O <sup>11</sup> = SnO, Sn <sup>5</sup> O <sup>10</sup> .

#### HYDRATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN. SnO, HO.

L'hydrate de protoxyde d'étain est préparé en traitant le protochlorure d'étain par l'ammoniaque, ou mieux par le carbonate de potasse ou de soude; il se dégage de l'acide carbonique, et du protoxyde d'étain hydraté se précipite.

Ce corps est blanc, insoluble dans l'eau; quand on le chauffe à l'abri de l'air, il perd son eau et se transforme en protoxyde anhydre.

L'hydrate de protoxyde d'étain peut jouer le rôle d'acide; il se dissout très-facilement dans la potasse et la soude et forme des *stannites*, mais il perd sa solubilité dans les alcalis en devenant anhydre; aussi, lorsqu'on évapore, même dans le vide, une dissolution d'hydrate d'oxyde d'étain dans la potasse, l'alcali en excès déshydrate l'oxyde d'étain à un certain point de la concentration et détermine la précipitation du protoxyde d'étain anhydre qui se dépose souvent en cristaux assez volumineux.

L'expérience démontre que cette déshydratation se fait plus facilement dans une dissolution chaude de potasse que dans une dissolution froide.

Si l'on évapore rapidement une dissolution de protoxyde d'étain dans la potasse concentrée et en excès, il se forme un stannate alcalin et il se dépose de l'étain métallique :  $2(\text{KO}, \text{SnO}) = \text{Sn} + \text{KO}, \text{SnO}^2 + \text{KO}$ .

#### OXYDE D'ÉTAIN ANHYDRE. SnO.

Sn.....	735,29	.....	88,03
O.....	100,00	.....	11,97
	<hr/>		<hr/>
	835,29		100,00

Cet oxyde est insoluble dans l'eau et dans les dissolutions alcalines

étendues; il se dissout facilement dans les acides; chauffé au contact de l'air, il s'enflamme comme de l'amadou et se transforme en acide stannique. Quand il est cristallisé, il est beaucoup moins altérable.

Sa densité est représentée par 6,666.

Selon son mode de préparation, il se présente avec des propriétés physiques différentes; il peut être brun, noir ou rouge: ces deux dernières modifications du protoxyde d'étain ont été trouvées il y a peu d'années. (FREMY.)

On obtient l'oxyde d'étain anhydre et cristallisé en lames de couleur olive, en faisant bouillir de l'hydrate de protoxyde d'étain avec un excès d'ammoniaque.

Une dissolution d'hydrate de protoxyde d'étain dans la potasse donne, lorsqu'on l'évapore dans le vide, des cristaux durs et brillants de protoxyde d'étain qui sont noirs.

Ce mode de cristallisation d'un oxyde a quelque chose de surprenant, car le corps qui cristallise ne change pas d'état; c'est un corps amorphe, qui, en conservant son insolubilité, se transforme en une masse cristalline.

Le protoxyde d'étain est aussi soluble dans les eaux de chaux et de baryte.

L'hydrate de protoxyde d'étain se déshydrate encore lorsqu'on le fait bouillir avec une eau légèrement alcaline, et qui est employée en quantité insuffisante pour le dissoudre; on obtient ainsi des cristaux noirs de protoxyde d'étain anhydre. L'oxyde d'étain noir et cristallisé obtenu par les deux méthodes précédentes éprouve, quand on le chauffe, une espèce de décrépitation; chaque cristal se transforme en un grand nombre de petites lames douces au toucher, qui présentent une couleur olive et ressemblent à l'oxyde préparé par l'ammoniaque.

On obtient de l'oxyde d'étain anhydre d'un noir bleuâtre en fondant un mélange intime de 4 parties de protochlorure d'étain et de 7 parties de carbonate de soude cristallisé. L'oxyde ainsi produit est lavé à l'eau bouillante, qui enlève le chlorure de sodium. (M. BOETTGER.)

On peut préparer un oxyde d'étain anhydre d'un très-beau rouge de minium, en précipitant le protochlorure d'étain par l'ammoniaque; on fait bouillir l'oxyde hydraté pendant quelques minutes avec un excès d'ammoniaque, et on dessèche ensuite le précipité à une température modérée en présence du sel ammoniac qui a pris naissance. On voit l'hydrate blanc se transformer en un corps d'un très-beau rouge. Cet oxyde perd sa couleur rouge quand on le frotte avec un corps dur, et se transforme en oxyde de couleur olive, qui représente l'état le plus stable du protoxyde d'étain.

L'hydrate de protoxyde d'étain dissous dans un léger excès d'acide acétique, d'une densité de 1,06, s'en sépare peu à peu vers 56°, en petits grains cristallins, pesants et compactes, d'un rouge foncé.

(M. ROTHE.)

ACIDE MÉTASTANNIQUE (1).  $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{\text{V}}$ .

Sn <sup>v</sup> .....	3676,45 .....	78,61
O <sup>10</sup> .....	1000,00 .....	21,39
	4676,45	100,00

L'étain traité par l'acide azotique concentré se transforme complètement en une poudre blanche à laquelle on a donné le nom d'*acide métastannique*. (FREMY).

Cet acide, desséché dans de l'air sec, a pour composition :  $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{\text{V}}, 10\text{HO}$ ; exposé pendant quelque temps à la température de  $100^{\circ}$ , il perd 5 équivalents d'eau, et devient alors  $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{\text{V}}, 5\text{HO}$ .

Il est blanc, cristallin, insoluble dans l'eau et dans les acides azotique et sulfurique étendus; l'acide sulfurique monohydraté le dissout en proportion considérable; cette combinaison n'est détruite ni par l'eau ni par l'alcool. L'acide métastannique peut également s'unir à un certain nombre d'acides organiques.

Il se transforme facilement en acide stannique par l'ébullition, et même par une digestion de quelques heures avec l'acide chlorhydrique concentré. (M. J. LOEWENTHAL.)

L'acide métastannique préparé par l'acide azotique est complètement insoluble dans l'ammoniaque; mais si on le dissout dans la potasse et qu'on le précipite par un acide, il devient gélatineux et soluble dans l'ammoniaque; dans cet état, il contient plus d'eau que lorsqu'il est cristallin; par la plus légère dessiccation, ou même par une ébullition de quelques minutes, il se déshydrate et revient à la modification insoluble dans l'ammoniaque.

Cet acide paraît former plusieurs hydrates qui jouissent de propriétés différentes; ces hydrates perdent complètement leur eau lorsqu'on les chauffe, même au-dessous du rouge.

## MÉTASTANNATES.

On a admis pendant longtemps que l'acide métastannique avait pour formule :  $\text{SnO}^2$ ; mais il est prouvé aujourd'hui que cette formule ne représente pas l'équivalent de l'acide métastannique, et que la quantité d'acide métastannique qui sature un équivalent de base est  $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{\text{V}}$ . Cet acide présente, en outre, la particularité remarquable de ne se combiner avec les bases qu'à l'état d'hydrate, et de former des sels qui contiennent toujours une certaine quantité d'eau qu'ils ne perdent qu'en se décomposant. Les métastannates ont pour formule générale :  $\text{MO}, \text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{\text{V}}, 4\text{HO}$ .

Les métastannates de potasse et de soude, chauffés au creuset d'argent avec un excès d'alcali, se transforment en stannates.

Les autres métastannates sont insolubles dans l'eau et sont préparés par double décomposition.

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métastannique et stannique*. Nous rappellerons que dans ce travail on a expliqué l'isomérisie des deux acides métastannique et stannique, en prouvant que ces deux corps n'ont pas le même équivalent.

MÉTASTANNATE DE POTASSE.  $\text{KO}_2\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{10}, 4\text{HO}$ .

Ce sel est gommeux, soluble dans l'eau et incristallisable; il devient insoluble dans une liqueur qui contient de la potasse en excès; sa réaction est fortement alcaline. Lorsqu'on le chauffe au rouge, il perd son eau, se décompose, et l'acide se sépare de la base : la masse calcinée, reprise par l'eau, cède à ce liquide tout l'alcali contenu dans le sel, et laisse un résidu d'acide métastannique insoluble.

On prépare le métastannate de potasse en dissolvant à froid de l'acide métastannique dans la potasse; pour obtenir le sel à l'état solide, on ajoute dans la liqueur des fragments de potasse qui en déterminent la précipitation; on le dessèche d'abord sur de la porcelaine déglourdie, et ensuite à l'étuve.

MÉTASTANNATE DE SOUDE.  $\text{NaO}_2\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{10}, 4\text{HO}$ .

Ce sel correspond au sel de potasse. Il est blanc, cristallin; sa réaction est alcaline; il se dissout lentement dans l'eau; un excès de soude ajouté dans la dissolution le rend insoluble. La plus légère chaleur le déshydrate et le décompose en déterminant la séparation complète de l'acide et de la base; quand on le jette dans de l'eau bouillante, il se décompose également, l'acide métastannique se précipite, et l'on ne trouve en dissolution que de la soude pure.

On prépare le métastannate de soude, comme le sel de potasse, en traitant à froid l'acide métastannique par un excès de soude.

MÉTASTANNATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.  $\text{SnO}_2\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{10}, 4\text{HO}$ .

Ce corps est jaune et insoluble dans l'eau; chauffé au contact de l'air, il se transforme en acide stannique anhydre.

On l'obtient en mettant en contact de l'acide métastannique et du protochlorure d'étain : la liqueur devient fortement acide; il se forme de l'acide chlorhydrique et du protoxyde d'étain qui se combine avec l'acide métastannique pour produire un véritable sel, dont l'acide métastannique et le protoxyde d'étain forment les deux éléments.

Le corps jaune ainsi obtenu, desséché à  $140^\circ$  dans un courant d'azote ou d'acide carbonique, se déshydrate et devient d'un brun noirâtre; ce même composé noir prend naissance quand on traite l'acide métastannique anhydre par du chlorure d'étain; chauffé au contact de l'air, il absorbe immédiatement l'oxygène et devient blanc. Il est soluble dans la potasse, et sa dissolution est jaunâtre; mais elle se décolore par l'ébullition de la liqueur; en la concentrant, elle se comporte comme un mélange de métastannate et de protoxyde d'étain en dissolution dans la potasse; à un certain point de concentration, elle laisse déposer de l'étain métallique.

Le métastannate d'étain se forme avec une telle facilité lorsqu'on traite

l'acide métastannique par le chlorure d'étain, que la coloration de l'acide métastannique dans cette circonstance peut être regardée comme un des meilleurs caractères de l'étain. Il ne faut qu'une trace de chlorure d'étain pour teindre en jaune une grande quantité d'acide métastannique. (FREMY.)

Le métastannate de protoxyde d'étain prend encore naissance lorsqu'on chauffe très-lentement de l'hydrate de protoxyde d'étain au contact de l'air; mais alors il n'est jamais pur.

M. Schiff donne au corps jaune résultant de l'action de l'acide métastannique sur le protochlorure d'étain, la formule  $\text{Sn}^{\text{VO}}\text{O}^{\text{V}}\text{HO}$ .

D'après ce chimiste, si, au lieu d'acide métastannique hydraté, on emploie de l'acide anhydre, la couleur du produit est d'abord grise, puis brune, et sa composition n'est plus la même: il renferme un seul équivalent de base pour vingt équivalents d'acide. Les acides l'attaquent moins facilement que le sel précédent.

ACIDE STANNIQUE.  $\text{SnO}^{\text{V}}\text{HO}$ .

Sn.....	735,29	:.....	78,61
O <sup>v</sup> .....	200,00	.....	21,39
	935,29		100,00

On voit que les acides stannique et métastannique contiennent les mêmes proportions d'oxygène et d'étain, mais ils diffèrent entre eux par leurs propriétés et leur équivalent: ces deux corps constituent donc deux états isomériques du même acide.

L'acide stannique est obtenu en décomposant par l'eau le perchlorure d'étain ou en précipitant un stannate soluble par un acide.

Cet acide est blanc, gélatineux, insoluble dans l'eau; il se dissout dans les acides azotique et sulfurique étendus, tandis que l'acide métastannique est insoluble dans ces acides; il a pour formule  $\text{SnO}^{\text{V}}\text{HO}$ , lorsqu'on l'a desséché dans le vide; si on le soumet à une légère chaleur, il se transforme en acide métastannique.

Chauffé à une température rouge, il se déshydrate complètement, devient jaune et prend une grande dureté; l'acide stannique anhydre n'est pas décomposé par la chaleur.

Le chlorure d'étain transforme l'acide stannique en un corps jaune qui présente une grande analogie avec celui qu'on obtient avec l'acide métastannique. L'acide stannique dissous dans un alcali forme un sel qui, précipité par un acide, produit un acide stannique soluble dans l'ammoniaque, tandis qu'avant sa dissolution dans les alcalis, il y était insoluble. (FREMY.)

On obtient de l'acide stannique anhydre en cristaux incolores, rayant le verre, d'une densité égale à 6,72, en décomposant à la chaleur rouge le bichlorure d'étain par la vapeur d'eau. Les cristaux ainsi produits dérivent d'un prisme droit à base rhomboïdale; ils sont isomorphes avec une des variétés naturelles de l'acide titanique (brookite). Les cristaux

d'acide stannique natif (densité 6,80 à 6,96) dérivent d'un octaèdre droit à base carrée et sont isomorphes avec une autre variété d'acide titanique (rutile). (M. DAUBRÉE.)

M. Graham, dans son travail sur les acides colloïdes, donne un moyen de préparer l'acide stannique à l'état liquide. Il suffit de dialyser le bichlorure d'étain additionné d'alcali, ou bien encore le stannate de soude, auquel on ajoute de l'acide chlorhydrique. Dans les deux cas, il se forme d'abord une gelée sur le dialyseur; mais à mesure que les sels se diffusent, la gelée se peptise de nouveau, grâce à la petite quantité d'alcali libre; celui-ci peut à son tour être séparé par une diffusion prolongée, qu'on facilite par quelques gouttes de teinture d'iode. L'acide stannique liquide se convertit par l'action de la chaleur en acide métastannique liquide. Ces deux acides se distinguent par la facilité avec laquelle ils se laissent peptiser par une quantité minime d'acide chlorhydrique aussi bien que par les sels.

Dans ces circonstances, on peut envisager la dissolution de l'acide stannique comme analogue à la dissolution des colloïdes organiques insolubles qu'on observe dans la digestion animale, avec cette différence que, dans le cas actuel, le dissolvant n'est pas acide, mais alcalin.

(M. GRAHAM.)

L'acide stannique fondu avec du cyanure de potassium abandonne facilement son étain; le métal se sépare sous la forme de petits grains que l'on réunit en traitant la masse par de l'alcool aqueux; la dissolution produite est à peu près exempte d'étain lorsqu'on a soin de la séparer promptement du métal déposé. (M. H. ROSE.)

### STANNATES.

Ces sels sont représentés par la formule générale :  $MO, SnO^2$ . Les stannates alcalins cristallisent facilement. Ils peuvent être obtenus à l'état anhydre. On les prépare en dissolvant de l'acide stannique dans les alcalis, ou bien en calcinant l'acide métastannique ou les métastannates avec un excès de base.

Il existe des caractères distinctifs bien tranchés entre l'acide stannique et l'acide métastannique, et les sels formés par ces deux acides.

L'acide métastannique est insoluble dans les acides étendus; l'acide stannique s'y dissout très-sensiblement.

Les métastannates sont en général incristallisables, tandis que les stannates cristallisent avec facilité.

Les métastannates se décomposent quand on les déshydrate, tandis que les stannates peuvent exister à l'état anhydre; l'équivalent de l'acide métastannique anhydre est  $Sn^5O^{10}$ , et celui de l'acide stannique est  $SnO^2$ .

Les stannates de potasse et de soude sont solubles dans l'eau; les autres stannates sont insolubles; on les obtient par double décomposition.

STANNATE DE POTASSE.  $\text{KO}, \text{SnO}_2, 4\text{HO}$ .

Ce sel est blanc, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, transparents, d'un volume quelquefois très-considérable, qui n'attirent que lentement l'humidité de l'air.

La saveur du stannate de potasse est caustique, et sa réaction est très-alkaline. L'eau paraît le décomposer à la longue en potasse et en métastannate de potasse; il est précipité de sa dissolution par presque tous les sels solubles, et même par les sels de potasse, de soude et d'ammoniaque.

Lorsqu'on le chauffe, il se déshydrate complètement, mais ne se décompose pas comme le métastannate de potasse. Il se transforme en une masse blanche qui se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur.

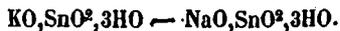
PRÉPARATION. — On obtient le stannate de potasse en dissolvant l'acide stannique dans la potasse, ou bien en calcinant l'acide métastannique ou le métastannate de potasse avec un excès d'alcali dans un creuset d'argent. On reconnaît que le métastannate s'est transformé en stannate, lorsque le sel dissous dans l'eau et décomposé par l'acide azotique donne un précipité qui se redissout dans un excès d'acide. On reprend alors la masse par une petite quantité d'eau, et on l'évapore dans le vide; elle donne au bout de quelques jours de beaux cristaux de stannate de potasse.

STANNATE DE SOUDE.  $\text{NaO}, \text{SnO}_2, 4\text{HO}$ .

Ce sel présente une grande analogie avec le stannate de potasse; on l'obtient de la même manière.

Il est blanc, plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau bouillante; aussi une dissolution de ce sel se trouble-t-elle quand on la fait bouillir. Le stannate de soude cristallise en tables hexagonales; il est insoluble dans l'alcool; sa réaction est fortement alcaline.

M. Moberg donne aux stannates de potasse et de soude les formules suivantes :



En Angleterre, on emploie le stannate de soude en énormes quantités pour mordanger en oxyde stannique les toiles destinées à être imprimées en couleurs-vapeur. Dans un grand nombre de cas, le sel employé à cet effet n'est point du stannate de soude pur, mais un sel double d'arsénite et de stannate.

STANNATE D'AMMONIAQUE.  $\text{AzH}_3, \text{HO}, (\text{SnO}_2)_2$ .

On prépare le stannate d'ammoniaque en dissolvant de l'hydrate d'oxyde d'étain humide dans de l'ammoniaque caustique et en faisant évaporer la dissolution sur de l'acide sulfurique. Il se prend, par la

STANNATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.

287

dessiccation, en une masse jaunâtre et gélatineuse ayant pour formule :  $AzH^3, HO, 2SnO^2$ . Ce sel est, par conséquent, un bistannate.

STANNATE DE BARYTE.  $BaO, SnO^2, 6HO$ .

Le stannate de baryte a été obtenu en précipitant le stannate de potasse par le chlorure de baryum. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche et pesante.

Le *stannate de chaux* se produit de la même manière; il se précipite lentement.

Le *stannate de magnésie* se présente avec l'aspect d'un magma qui bouche les pores du papier et qui ne peut pas être lavé.

Le *stannate de manganèse* forme des flocons blancs qui deviennent bruns à l'air.

Le *stannate de fer* est également blanc et jaunit à l'air.

Parmi les produits du traitement de minerais d'étain, M. Rammelsberg a trouvé une combinaison des acides stannique, silicique et tungstique avec les oxydes de fer et de manganèse. Elle forme de petits cristaux prismatiques allongés, inattaquables par l'acide azotique, et que l'eau régale attaque lentement.

La composition de ce produit est représentée par la formule :



Le protoxyde de fer forme les quatre cinquièmes de la base, et l'oxyde de manganèse le cinquième.

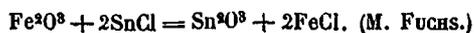
Cette combinaison cristallisée conduit M. Rammelsberg à considérer les stannates et les tungstates comme isomorphes.

Le *stannate de zinc*  $ZnO, SnO^2, 2HO$ , est un précipité blanc.

(M. MOBERG.)

STANNATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.  $SnO, SnO^2$ .

Le stannate de protoxyde d'étain a pour formule :  $Sn^2O^3 = SnO, SnO^2$ . Il est insoluble dans l'eau; on l'obtient en mêlant de l'hydrate de sesquioxyde de fer avec du protochlorure d'étain :



Le stannate de protoxyde d'étain ainsi préparé a une couleur jaunâtre, qu'il doit principalement à ce que le sesquioxyde de fer ne se dissout pas en totalité. Il peut être obtenu plus pur en mêlant du sesquichlorure de fer avec une quantité d'ammoniaque caustique telle, que le précipité formé d'abord se redissolve au bout de quelque temps, et en ajoutant ensuite cette liqueur à une dissolution de protochlorure d'étain également saturée d'ammoniaque. Le mélange des deux dissolutions est

mis à digérer dans un flacon bouché avec soin, à une température de 50 à 60°. Le stannate de protoxyde d'étain ainsi obtenu est presque blanc. Doué d'une consistance mucilagineuse, il s'agglomère insensiblement à la manière d'un mucilage animal, et bouche les pores du papier à filtre; il est difficile à laver et forme après dessiccation des grains jaunes et translucides. Calcinés au rouge, à l'abri de l'air, ils prennent une couleur noire par le refroidissement.

L'ammoniaque caustique le dissout assez facilement lorsqu'il est humide. Il se dissout aussi dans l'acide chlorhydrique; la liqueur donne avec le chlorure d'or un pourpre d'une belle teinte.

#### STANNATE DE CHROME. — PINK-COLOR.

L'acide stannique entre dans la composition d'une couleur rose qui, sous le nom de *pink-color*, sert en Angleterre à imprimer la faïence sous-couverte, et donne par la cuisson une couleur rouge de sang d'un fort bel effet.

L'analyse de cette substance colorante a prouvé qu'elle est principalement formée d'acide stannique, de sesquioxyde de chrome, de chaux et de potasse; on peut la préparer économiquement de la manière suivante :

On mêle ensemble 100 parties d'acide stannique, 34 parties de craie et 3 à 4 parties de chromate de potasse cristallisé, qu'on peut remplacer par 1 partie à 1 partie 1/4 de sesquioxyde de chrome.

On ajoute au mélange 5 parties de silice et 1 partie d'alumine, et on l'expose pendant plusieurs heures à une chaleur rouge. La masse refroidie présente une couleur rouge sale; elle devient d'un beau rose lorsqu'on la lave avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, et constitue alors le *pink-color*.

En calcinant à 150° pyrométriques un mélange intime de 100 parties d'acide stannique et de 2 parties de sesquioxyde de chrome, on obtient une *laque minérale* d'une belle couleur lilas, qui peut être employée non-seulement à la coloration des papiers peints et de la faïence sous-couverte, mais aussi dans la peinture à l'huile. Cette matière doit être préférée aux laques végétales; elle résiste au contact prolongé des sulfures alcalins, à l'action de l'humidité, de l'air et de la lumière.

(M. MALAGUTI.)

#### STANNATE DE COBALT. — CÆRULEUM.

Le *cæruleum* est une nouvelle couleur bleue pour la peinture à l'huile et à l'aquarelle. C'est un bleu clair un peu verdâtre; il se recommande par la propriété précieuse de ne pas paraître violet à la lumière artificielle; il est inaltérable à la lumière du soleil ou dans une atmosphère impure; une chaleur intense, les alcalis caustiques, de même que les acides, n'exercent sur lui aucune influence à la température ordinaire.

Il appartient aux couleurs à base de *cobalt oxydulé*, mais il ne se range

pas parmi les deux groupes déjà connus. Le cœruleum est parfaitement soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique. L'acide azotique en dissout le cobalt et laisse un résidu blanc, qui consiste pour la plus grande partie en oxyde d'étain. L'acide sulfurique concentré n'en dissout rien; le même acide étendu de 4 volumes d'eau le décompose partiellement. L'acide acétique et la potasse caustique ne l'attaquent pas à la température de l'ébullition.

Le cœruleum est principalement une combinaison d'oxyde d'étain avec le cobalt oxydulé; il est composé de :

Oxyde d'étain.....	49,66
Oxydule de cobalt.....	18,66
Sulfate de chaux et silice.....	31,68
	<hr/>
	100,00

Berzelius a mentionné un *stannate de cobalt oxydulé*, qu'il a préparé en ajoutant la dissolution de stannate de potasse à une solution de cobalt. Le précipité bleuâtre qui se forme de cette manière devient rouge clair par le lavage, et paraît brun. Après avoir été desséché et porté à la chaleur du rouge blanc, sa couleur se change en bleu clair.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'ÉTAIN AU MINIMUM.

Les sels formés par le protoxyde d'étain rougissent toujours la teinture de tournesol. Ils sont incolores et possèdent une saveur styptique très-persistante.

Ils exhalent une odeur désagréable de poisson quand on les met en contact avec la peau.

Une petite quantité d'eau les dissout en général; mais si l'eau est en proportion considérable, elle les décompose en sels acides solubles et en sous-sels blancs qui se précipitent : la présence d'un excès d'acide empêche cette décomposition.

Les sels de protoxyde d'étain forment, avec les différents réactifs, les précipités suivants :

*Potasse.* — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde d'étain, soluble dans un excès d'alcali. Cette liqueur, soumise à une évaporation lente dans le vide, abandonne des cristaux de protoxyde d'étain anhydre; elle se décompose par l'ébullition en étain métallique qui se précipite sous la forme d'une poudre noire, et en stannate de potasse qui reste en dissolution.

*Ammoniaque.* — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde d'étain, insoluble dans un excès de précipitant. Par une ébullition prolongée, cet hydrate se transforme en protoxyde d'étain cristallisé, de couleur olive.

*Carbonate de potasse.* — Dégagement d'acide carbonique et précipité blanc de protoxyde d'étain hydraté, insoluble dans un excès de réactif.

*Acide oxalique.* — Précipité blanc d'oxalate d'étain.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité brun gélatineux.

*Cyanoferride de potassium.* — Précipité blanc.

*Tanin.* — Précipité brun jaunâtre.

*Sulphhydrate d'ammoniaque, sulfure de potassium.* — Précipité blanc, soluble dans un grand excès de réactif.

*Acide sulfhydrique.* — Précipité brun.

*Iodure de potassium.* — Précipité blanc, devenant jaune et souvent rouge.

*Chlorure d'or.* — Lorsque la dissolution est très-étendue, on obtient une coloration pourpre. Quand elle est plus concentrée, il se produit un précipité brun (pourpre de Cassius).

*Perchlorure de mercure.* — Réduction du sel de mercure et formation d'un précipité gris de mercure métallique très-divisé.

Le zinc plongé dans les sels d'étain détermine la précipitation de l'étain à l'état métallique qui se dépose sous la forme de paillettes d'un gris blanc.

La présence des matières organiques empêche souvent les sels d'étain d'être précipités par les alcalis.

Au chalumeau, les sels d'étain donnent sur le charbon, avec le carbonate de soude, et plus facilement avec le cyanure de potassium, un culot blanc d'étain métallique, très-fusible et malléable. Ce culot, séparé de la scorie qui l'enveloppe et chauffé sur un charbon dans la flamme oxydante, se recouvre d'une croûte blanche non volatile.

Lorsque l'étain est mêlé avec du fer, on traite le mélange à la flamme de réduction sur le charbon, avec du borax et de la soude; la scorie retient l'oxyde de fer, tandis qu'on obtient un grain d'étain métallique.

Le traitement par la soude, au feu de réduction, permet de reconnaître  $\frac{1}{200}$  d'étain dans certains minerais de tantale, de titane et d'uranium.

Le protoxyde d'étain dissous dans la potasse possède la propriété de réduire le tartrate cupro-potassique à la manière du glucose.

La sensibilité de ce réactif est extrême; des traces de protoxyde d'étain suffisent pour déterminer un dépôt de protoxyde de cuivre.

(M. TERREIL.)

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'ÉTAIN AU MAXIMUM.

Ces caractères se rapportent tous au bichlorure d'étain.

*Potasse.* — Précipité blanc gélatineux, soluble dans un excès de réactif.

*Ammoniaque.* — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

*Carbonate de potasse.* — Précipité blanc accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc gélatineux qui n'apparaît qu'au bout d'un certain temps.

*Cyanoferride de potassium.* — Pas de précipité.

*Taïin.* — Précipité blanc gélatineux n'apparaissant que lentement.

*Sulphhydrate d'ammoniaque.* — Précipité jaune, soluble dans un excès de réactif.

*Acide sulfhydrique.* — Précipité jaune qui n'apparaît qu'au bout d'un certain temps.

*Chlorure d'or.* — Pas de précipité.

*Zinc.* — Précipité d'étain.

Le chlorure d'or et le sulfhydrate d'ammoniaque sont les deux réactifs que l'on emploie de préférence pour reconnaître l'état d'oxydation de l'étain.

Une dissolution fraîchement préparée de cyanoferride de potassium, additionnée de quelques gouttes de sesquichlorure de fer exempt de protochlorure, fournit un réactif très-précieux pour reconnaître des traces de bichlorure d'étain.

Ce réactif détermine aussitôt une coloration ou un précipité bleus.

(M. LÆVENTHAL.)

#### DOSAGE DE L'ÉTAIN ET DE SES COMPOSÉS OXYGÉNÉS.

Lorsque l'on concentre par évaporation une dissolution qui contient de l'acide chlorhydrique et de l'acide *stannique*, la plus grande partie de ce dernier se volatilise à l'état de bichlorure d'étain; une addition d'acide sulfurique et d'acide azotique n'empêche pas la volatilisation de l'acide stannique. Si la dissolution chlorhydrique contient de l'acide *métastannique*, en ajoutant de l'acide sulfurique, le chlore se volatilise à l'état d'acide chlorhydrique, et la totalité de l'étain reste comme résidu et peut être séparé de l'acide sulfurique par la calcination.

Lorsque l'étain est à l'état métallique ou à l'état d'alliage, on fait bouillir avec un excès d'acide azotique concentré; on évapore le mélange; et le résidu est lavé, puis calciné au rouge sombre dans un creuset de platine. Si l'étain est allié à de l'antimoine, il faut recourir à un autre mode d'analyse. (Voy. *Antimoine.*)

L'acide sulfurique peut aussi opérer l'oxydation de l'étain et dissoudre l'oxyde d'étain qui s'est formé. Dans ce cas, on traite l'étain ou l'alliage par de l'acide sulfurique concentré mélangé d'une quantité égale d'eau: on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique et on chauffe jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se volatiliser abondamment; si l'on étend d'eau la matière sirupeuse ainsi formée, tout l'acide stannique peut être précipité.

On utilise peu, dans les analyses quantitatives, la solubilité de l'étain dans l'acide chlorhydrique; mais on se sert de la solubilité de ce métal dans l'eau régale.

La méthode la meilleure et la plus simple pour déterminer l'étain d'une dissolution, consiste à le précipiter au moyen de l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure, qu'on transforme ensuite en acide stannique.

On peut précipiter entièrement par l'ammoniaque l'étain des dissolu-

tions où il entre à l'état d'acide. Il faut toutefois avoir soin de laver le précipité avec une dissolution étendue de chlorure d'ammonium; puis séparer ce dernier du composé d'étain par des lavages au moyen d'une dissolution d'hydrogène sulfuré, qui fait passer l'étain à l'état de sulfure.

L'acide sulfurique est un très-bon réactif pour opérer la précipitation du bioxyde d'étain sous ses deux états isomériques, acide stannique et acide métastannique; si la dissolution contient ce dernier acide, on obtient un précipité par l'acide sulfurique, même lorsque la dissolution n'est pas très-étendue; tandis que l'acide stannique ne peut être complètement précipité que si la dissolution a été préalablement étendue d'une grande quantité d'eau.

Cette méthode peut être employée dans un grand nombre de cas avec beaucoup d'avantage, spécialement lorsque le bioxyde d'étain doit être séparé d'autres oxydes qui ne se précipitent point par l'acide sulfurique.

(M. H. ROSE.)

Au lieu d'acide sulfurique, on a proposé d'employer une dissolution de sulfate de soude.

(M. LÖEVENHAL.)

On a proposé aussi d'opérer cette séparation au moyen d'autres combinaisons salines, comme l'azotate d'ammoniaque, par exemple; mais ces réactifs ne présentent aucun avantage qui doive les faire préférer à l'acide sulfurique étendu.

Enfin, le bioxyde d'étain peut être entièrement précipité, même par l'ébullition seule, de ses dissolutions dans l'acide chlorhydrique, du moins lorsqu'elles ne contiennent pas une trop grande quantité d'acide. Cette méthode ne doit cependant pas être recommandée; car, par une ébullition prolongée, une petite quantité d'étain peut se séparer et se volatiliser à l'état de bichlorure d'étain.

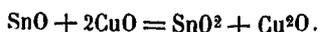
(M. H. ROSE.)

Lorsque l'étain entre dans une combinaison saline à l'état de protoxyde, la méthode suivante permet d'en opérer le dosage; elle est fondée sur la propriété du protoxyde d'étain dissous dans la potasse, de réduire le tartrate cupro-potassique.

La dissolution du sel d'étain est traitée par un petit excès de potasse, de manière à redissoudre le précipité qui se forme d'abord. On ajoute alors à la liqueur alcaline du tartrate cupro-potassique et l'on fait bouillir; il se forme à l'instant un précipité abondant de protoxyde de cuivre; quand il n'existe dans la liqueur que des traces d'oxyde d'étain, le précipité, qui n'est pas apparent tout d'abord, se rassemble et devient parfaitement visible après dix ou douze heures de repos.

Dans cette réaction le protoxyde d'étain passe à l'état d'acide stannique, qui n'agit plus sur le réactif.

L'analyse a prouvé qu'un équivalent de protoxyde d'étain 837,50, en réagissant sur 2 équivalents de bioxyde de cuivre, précipite 1 équivalent de protoxyde de cuivre 893,20 :



En d'autres termes, 1 en poids de protoxyde de cuivre obtenu par la réduction du tartrate cupro-potassique correspond à 0,937 de protoxyde d'étain, ou à 0,825 d'étain métallique. (M. TERREIL.)

## SÉPARATION DE L'ÉTAIN ET DES AUTRES MÉTAUX.

La séparation de l'étain et des autres métaux peut être opérée par cinq méthodes différentes.

On peut d'abord employer l'acide azotique. L'alliage concassé est chauffé avec cet acide, d'abord dans un ballon, puis dans une capsule de porcelaine : lorsque la plus grande partie, mais non la totalité de l'acide, a été chassée, on ajoute de l'eau, on chauffe, on laisse se déposer l'oxyde d'étain séparé, et la liqueur filtrée contient à l'état d'azotates les métaux étrangers.

Dans la deuxième méthode, comme dans la première, on traite l'alliage par l'acide azotique : après que, par l'évaporation dans la capsule de porcelaine, la plus grande partie de l'acide libre s'est évaporée, on humecte la masse avec de l'acide chlorhydrique qui ne soit pas trop faible ; on ajoute de l'eau, et, dans la dissolution, on précipite le bioxyde d'étain par l'acide sulfurique étendu. La liqueur filtrée contient à l'état de sulfates les oxydes des métaux qui étaient alliés à l'étain.

La troisième méthode consiste à dissoudre l'alliage dans l'eau régale, ou bien à le traiter d'abord par l'acide azotique, à humecter ensuite avec de l'acide chlorhydrique la masse oxydée, et à traiter enfin le tout par l'eau qui en opère la dissolution. Dans la liqueur ainsi obtenue, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, et on précipite les oxydes de l'étain à l'état de sulfures que l'on grille avec soin pour les transformer en acide stannique. Dans la liqueur filtrée, on détermine les métaux qui n'ont pas été précipités par l'hydrogène sulfuré.

Lorsque, dans une combinaison oxydée, on veut séparer le bioxyde d'étain des oxydes qui y sont contenus, on doit chercher d'abord à dissoudre cette combinaison en la traitant par l'acide chlorhydrique, par l'eau régale ou par un autre acide. Mais comme, dans la plupart des cas, cela n'est pas possible, il vaut mieux analyser ces combinaisons par la quatrième méthode.

Dans la quatrième méthode, on décompose la combinaison stannique en la faisant fondre avec 6 parties d'un mélange de parties égales de carbonate de soude et de soufre. On opère la fusion dans un creuset de porcelaine au-dessus de la lampe. On laisse refroidir complètement le tout, on place le creuset dans un verre d'eau, et on laisse la masse fondue se ramollir. Le sulfure d'étain se dissout dans la solution de sulfure de sodium, tandis que les autres oxydes, qui se sont transformés en sulfures, restent insolubles. On filtre, on lave les sulfures et on réunit ensemble la liqueur filtrée et l'eau de lavage. On sursature le tout par l'acide sulfurique très-étendu, et on précipite ainsi le sulfure d'étain à l'état de

mélange avec une très-grande quantité de soufre. En grillant avec soin ce sulfure d'étain, on le transforme en bioxyde d'étain.

Une modification de cette méthode consiste à employer le sulfure d'ammonium, au lieu du sulfure de sodium, pour dissoudre les oxydes de l'étain, surtout si l'étain est à l'état de protoxyde.

La cinquième méthode consiste à transformer en chlorures tous les métaux contenus dans l'alliage et à séparer, par distillation, le bichlorure d'étain qui est volatil des chlorures qui ne le sont pas.

Pour arriver à ce résultat, on fait passer du chlore sur un poids déterminé de l'alliage. On place dans la boule de verre D (*fig.* 29, pag. 741), l'alliage concassé et réduit en poudre fine, et, lorsque l'appareil est entièrement rempli de chlore, on commence à chauffer très-légèrement la boule de verre. Le bichlorure d'étain, qui est liquide et très-volatil, distille et se dissout dans l'eau du récipient E. Si l'alliage contenait de petites quantités de bismuth et d'antimoine, les chlorures de ces métaux passeraient à la distillation avec le bichlorure d'étain. (M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'ACIDE STANNIQUE DES ACIDES DU VANADIUM ET DU MOLYBDÈNE.

Voir précédemment, aux articles *vanadium* et *molybdène*, la séparation des acides de ces deux métaux des différents oxydes métalliques.

#### SÉPARATION DE L'ACIDE STANNIQUE DES ACIDES NYPONIOBIQUE, TUNGSTIQUE ET TANTALIQUE.

Pour séparer l'acide stannique de l'acide tungstique, on calcine leur mélange dans un courant d'hydrogène; il y a réduction complète de l'acide stannique, et réduction partielle de l'acide tungstique; en reprenant ensuite par l'acide chlorhydrique, on dissout l'étain, et on laisse l'oxyde de tungstène, que l'on peut de nouveau transformer en acide tungstique par un grillage à l'air. Dans la dissolution filtrée, on précipite l'étain par l'acide sulfhydrique. (M. H. ROSE.)

En expérimentant cette méthode, M. Rammelsberg a reconnu que, par la calcination dans l'hydrogène, une partie du tungstène est aussi réduite à l'état métallique. Cette réduction est d'autant plus complète que la température est plus élevée. Il est même possible de réduire entièrement l'acide tungstique, et, dans ces conditions, la méthode de M. Rose est applicable, car le tungstène métallique ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique.

M. Rammelsberg est encore arrivé à des résultats satisfaisants en chauffant les acides avec du sel ammoniac; dans ce cas, l'étain se volatilise en totalité à l'état de chlorure, tandis que l'acide tungstique n'est pas attaqué; il faut, pour réussir, chauffer le creuset jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids, et le garantir de l'humidité pour que ses bords ne se recouvrent pas d'acide stannique; il suffit pour cela de le placer dans un creuset de plus grandes dimensions.

Si l'on veut séparer d'un acide hyponiobique impur la quantité d'acide tungstique et d'acide stannique qu'il peut contenir, on le traite par le sulfhydrate d'ammoniaque pendant qu'il est encore humide, ou bien, après l'avoir desséché et calciné, on le fait fondre avec un mélange de carbonate de soude et de soufre.

Dans le premier cas, on évapore jusqu'à siccité la liqueur que l'on a séparée de l'acide hyponiobique par filtration, et on calcine au contact de l'air la masse desséchée. Le résidu de la calcination est formé des acides stannique et tungstique et d'un peu d'acide hyponiobique.

Dans le second cas, on précipite par l'acide sulfurique étendu la liqueur séparée de l'acide hyponiobique, et on calcine, au contact de l'air, le précipité obtenu. (M. H. ROSE.)

Quant à la séparation de l'acide stannique et de l'acide tantalique, on opère, pour l'effectuer, comme il a été indiqué, page 665, pour la séparation de l'acide tantalique et des oxydes des autres métaux.

#### SÉPARATION DE L'ÉTAIN ET DU ZINC.

La séparation de l'étain et du zinc peut être opérée, au moyen de l'acide azotique, par la première des cinq méthodes indiquées précédemment. De même que les bases énergiques en général, l'oxyde de zinc est séparé de l'oxyde d'étain par ce procédé, et le résultat obtenu approche beaucoup de l'exactitude.

On opère également bien, et même peut-être encore mieux, la séparation des deux métaux en oxydant l'alliage au moyen de l'acide azotique, humectant la masse oxydée par l'acide chlorhydrique concentré, et dissolvant le tout dans l'eau pour précipiter, dans la dissolution aqueuse, l'acide stannique par l'acide sulfurique étendu.

Lorsque l'étain et le zinc se trouvent dans une dissolution, on peut opérer leur séparation par l'hydrogène sulfuré; mais il faut pour cela que la dissolution ne contienne pas une quantité trop faible d'acide libre, afin qu'il ne se précipite pas avec le sulfure d'étain une petite quantité de sulfure de zinc. (M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'ÉTAIN ET DE L'URANIUM.

Lorsque l'étain et l'uranium sont à l'état d'oxydes, le meilleur mode d'opérer leur séparation est de traiter la combinaison par l'hydrogène à une température élevée. Le bioxyde d'étain est ainsi réduit à l'état métallique, et le sesquioxyde d'uranium à l'état de protoxyde; on les sépare alors au moyen de l'acide chlorhydrique, qui dissout à chaud l'étain métallique, sans exercer aucune action sur le protoxyde d'uranium. (M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'ÉTAIN ET DU FER.

La séparation de l'étain et du fer ne peut pas être effectuée par l'acide azotique; car, lorsque les deux métaux ont été oxydés simultanément, l'acide stannique et le sesquioxyde de fer se dissolvent tous deux dans

l'eau. Lorsque l'étain et le fer sont à l'état de chlorures dans une dissolution étendue, et lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique, il se précipite aussi dans ce cas, en même temps que l'acide stannique, une grande quantité de sesquioxyde de fer.

On ne réussit bien à séparer les deux oxydes qu'en traitant leur dissolution par l'hydrogène sulfuré. Il ne se précipite alors que du sulfure d'étain mélangé de soufre : le fer reste dissous à l'état de protoxyde. On traite la liqueur filtrée par l'acide azotique ou par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique. S'il existe encore d'autres métaux dans la dissolution, le mieux est de sursaturer par l'ammoniaque, et de précipiter simultanément, au moyen du sulfure d'ammonium, le fer et les autres métaux à l'état de sulfures.

En faisant fondre un alliage d'étain et de fer avec un mélange de parties égales de carbonate de soude et de soufre, on transforme facilement les deux métaux en sulfures, et, si on traite par l'eau la masse fondue, le sulfure de fer reste comme résidu insoluble, tandis que le sulfure d'étain se dissout dans la dissolution de sulfure de sodium; mais en même temps une certaine quantité de sulfure de fer se dissout positivement dans le sulfure de sodium, et communique à la dissolution une couleur verte.

Le sulfure de fer ainsi dissous ne se sépare ni par l'action de la chaleur ni par un contact prolongé.

Au lieu de faire fondre l'alliage de fer et d'étain avec du carbonate de soude et du soufre, il vaut mieux le traiter par l'acide azotique, afin d'oxyder les deux métaux, évaporer pour chasser la plus grande partie de l'acide, et traiter la masse oxydée par le sulfure d'ammonium après l'avoir sursaturée d'ammoniaque. Par la chaleur le sulfure d'étain se dissout, et le sulfure de fer reste comme résidu insoluble.

Lorsque les deux métaux sont dissous dans l'eau régale, on peut également les séparer en saturant par l'ammoniaque, en ajoutant du sulfure d'ammonium et en chauffant doucement le tout, autant que possible à l'abri du contact de l'air.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'ÉTAIN ET DU MANGANÈSE.

On ne peut pas employer l'acide azotique pour effectuer cette séparation. L'oxyde d'étain, qui reste comme résidu, contenant du sesquioxyde de manganèse.

On réussit, au contraire, à isoler les deux métaux en les dissolvant dans l'acide chlorhydrique, et en précipitant l'oxyde d'étain par l'acide sulfurique étendu.

Pour analyser un alliage d'étain et de manganèse, ce qui ne se présente, du reste, que rarement, on oxyde d'abord les deux métaux par l'acide azotique, et on les dissout dans l'acide chlorhydrique. Dans la dissolution, on précipite l'acide stannique par l'acide sulfurique ou par l'hydrogène sulfuré.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'ÉTAIN ET DE L'ALUMINIUM.

La séparation des composés oxygénés de ces deux métaux s'effectue en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolution de l'alliage dans l'acide chlorhydrique ou dans l'eau régale, et en séparant ainsi l'acide stannique à l'état de sulfure d'étain.

On peut également séparer, par la même méthode, l'acide stannique des autres oxydes terreux. (M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'ACIDE STANNIQUE ET DE LA MAGNÉSIE.

Comme pour les oxydes terreux, on peut employer l'hydrogène sulfuré.

Dans le stannate de magnésie, on détermine encore la magnésie d'une autre manière. On mélange la combinaison avec environ cinq fois son poids de chlorure d'ammonium pur réduit en poudre, et on calcine jusqu'à ce que ce dernier se soit complètement volatilisé. Le bioxyde d'étain se volatilise aussi presque complètement, et une seconde calcination achève de le chasser. Dans le résidu, on détermine la quantité de magnésie en le dissolvant dans un acide, et en précipitant la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. La quantité d'acide stannique est obtenue par la perte, lorsque la combinaison ne renferme pas d'eau en même temps.

Dans une dissolution de stannate de magnésie, ainsi que dans une dissolution dans laquelle le bioxyde d'étain et la magnésie sont maintenus dissous soit au moyen de l'acide chlorhydrique, soit au moyen de l'eau régale, on peut précipiter le bioxyde d'étain, non-seulement par l'hydrogène sulfuré, mais aussi par l'acide sulfurique étendu. (M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'ACIDE STANNIQUE ET DE LA CHAUX.

Pour effectuer cette séparation, le mieux est d'employer l'hydrogène sulfuré.

Lorsque la combinaison ou le mélange est solide, on peut très-bien opérer au moyen du chlorure d'ammonium. Si on calcine, dans un creuset de porcelaine, du stannate de chaux avec une quantité quintuple de chlorure d'ammonium, une seule calcination suffit pour volatiliser la presque totalité de l'étain. Mais cette opération présente l'inconvénient que la couverture du creuset est très-fortement attaquée. (M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'ACIDE STANNIQUE DE LA STRONTIANE ET DE LA BARYTE.

C'est encore au moyen de l'hydrogène sulfuré que l'on opère incontestablement le mieux cette séparation.

Dans les combinaisons solides, on pourrait, par la calcination avec le chlorure d'ammonium, obtenir les oxydes alcalino-terreux à l'état de chlorures, et les déterminer ainsi exactement. (M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'ACIDE STANNIQUE ET DES OXYDES ALCALINS.

En traitant par l'acide sulfurique les dissolutions des stannates alcalins, on peut en précipiter l'acide stannique et déterminer, dans la liqueur filtrée, les oxydes alcalins à l'état de sulfates.

On peut aussi, après avoir ajouté une petite quantité d'acide chlorhydrique à la dissolution, y précipiter l'étain à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré; en évaporant la liqueur filtrée, on obtient les oxydes alcalins à l'état de chlorures.

On peut encore ajouter à la dissolution du stannate alcalin une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure, et précipiter ainsi l'acide stannique à l'état de stannate de mercure, que l'on doit laver avec une dissolution étendue d'azotate de mercure. Le stannate de mercure, une fois séché, est calciné fortement et transformé ainsi en acide stannique dont on détermine le poids. Dans la liqueur filtrée, on précipite l'oxyde de mercure par l'hydrogène sulfuré, on évapore après avoir filtré, et on ajoute de l'acide sulfurique. Par la calcination de la masse évaporée, on obtient les oxydes alcalins à l'état de sulfates.

Une très-bonne méthode pour déterminer, dans les stannates alcalins, la quantité des oxydes alcalins, consiste à les calciner avec du chlorure d'ammonium : l'acide stannique se volatilise, et la quantité des oxydes alcalins, qui restent sous forme de chlorures, peut être déterminée très-exactement.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DU PROTOXYDE D'ÉTAIN ET DE L'ACIDE STANNIQUE.

Il est très-difficile de déterminer les quantités relatives de ces deux corps, lorsqu'ils se trouvent en même temps dans une combinaison ou dans une dissolution. Les méthodes volumétriques que l'on a proposées ne donnent pas des résultats certains.

Lorsqu'on emploie l'acide sulfurique, il se précipite, en même temps que l'acide stannique, du protoxyde d'étain formant avec le premier une combinaison jaunâtre.

Si on verse peu à peu la dissolution des deux corps à doser, dans un excès de dissolution de bichlorure de mercure, il se précipite une certaine quantité de protochlorure de mercure. Du poids de ce précipité bien lavé et desséché, on déduit facilement la quantité de protoxyde d'étain qui était contenue dans la liqueur. Si on ne connaît pas d'avance la quantité totale d'étain contenue dans la dissolution, on doit employer une partie de la dissolution pour effectuer à part cette détermination. On peut alors facilement, au moyen de la quantité totale de l'étain et de celle qui était à l'état de protoxyde, déterminer la quantité d'acide stannique.

(M. H. ROSE.)

On peut encore opérer comme il suit : on place un disque d'étain pur, pesé d'avance, dans la liqueur préalablement introduite dans un flacon

qui doit en être exactement rempli, et on laisse reposer le tout pendant plusieurs jours dans un endroit chaud, après avoir fermé le flacon. Une certaine quantité du disque se dissout ; on la détermine, et, d'après son poids, on peut juger à quel degré d'oxydation l'étain se trouve dans la liqueur. Si la quantité totale d'étain n'était pas connue d'avance, on diviserait la liqueur en deux parties : on détermine, dans l'une, la quantité totale de l'étain, et on emploie l'autre pour trouver l'étain que la liqueur a absorbé.

(BERZELIUS.)

PROTOCHLORURE D'ÉTAIN. SnCl.

Sn.....	735,29				62,39
Cl.....	443,20				37,61
	1178,49				100,00.

Le chlorure d'étain anhydre est brillant, d'une cassure vitreuse : introduit dans un flacon de chlore, il s'enflamme, en se transformant en bichlorure d'étain liquide. Il est volatil, et distille au rouge blanc.

Le chlorure d'étain hydraté peut cristalliser en octaèdres volumineux ; il se dépose quelquefois d'une dissolution acide en lames micacées et brillantes. On le trouve, dans le commerce, cristallisé en aiguilles transparentes. Calciné fortement dans un creuset, il donne un produit blanc à cassure cristalline.

Le protochlorure d'étain possède une saveur styptique ; il est très-soluble dans l'eau, et s'y dissout en produisant un froid considérable : lorsqu'on étend d'eau sa dissolution, elle se décompose en chlorhydrate de chlorure d'étain qui reste en dissolution, et en une combinaison insoluble d'oxyde d'étain et de chlorure non décomposé qui a pour formule : SnCl, SnO. La présence d'un excès d'acide empêche cette décomposition.

Le protochlorure d'étain anhydre fondu avec du cyanure de potassium se réduit sans peine ; s'il renferme du protoxyde, il abandonne ce dernier sous la forme de poudre brune.

(M. H. ROSE.)

Le chlorure d'étain se dépose de ses dissolutions à l'état hydraté ; cet hydrate a pour formule : SnCl, 2HO. Quand on le chauffe, il se déshydrate ; mais une partie se décompose et dégage de l'acide chlorhydrique. A une température rouge, une quantité considérable de protochlorure d'étain anhydre passe à la distillation, et il ne reste dans le vase distillatoire qu'une trace d'acide stannique.

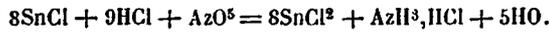
Quand on traite le protochlorure d'étain par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux sous l'influence de la chaleur, il se forme un précipité jaune de bisulfure d'étain :



Cette réaction peut servir à reconnaître la présence de l'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce.

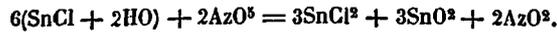
Le protochlorure d'étain additionné d'acide chlorhydrique se trans-

forme en bichlorure d'étain, si l'on oxyde le mélange par l'acide azotique, et il se dépose un précipité cristallin, contenant de l'ammoniaque au nombre de ses éléments :



En produisant la même oxydation sans ajouter d'acide chlorhydrique au protochlorure d'étain, on obtient un liquide sirupeux, qui dépose des aiguilles pendant le refroidissement, et qui ne contient ni ammoniaque ni acide azotique.

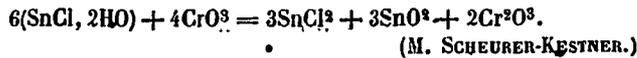
La réaction s'exprime comme il suit :



Avec des quantités d'eau plus grandes, la réaction perd de sa netteté. Du reste, la formation de l'ammoniaque n'est constatée dans aucun de ces cas.

Le chlorate de potasse produit l'oxydation d'une manière très-énergique; et, quelle que soit la quantité d'eau ajoutée, on obtient un liquide qui, évaporé à une douce chaleur, donne des aiguilles ayant pour formule :  $\text{SnCl}^2, 3\text{HO}$ . Ces cristaux desséchés dans le vide se transforment définitivement en bichlorure à deux équivalents.

L'acide chromique cristallisé, ajouté peu à peu à une dissolution de protochlorure d'étain dans l'eau chaude, forme un liquide épais, d'un vert émeraude, qui abandonne, en se refroidissant, les mêmes cristaux de bichlorure à 3 équivalents d'eau :



Le protochlorure d'étain a donc une grande tendance à absorber l'oxygène ou le chlore pour se transformer en acide stannique ou en bichlorure d'étain; aussi l'emploie-t-on comme désoxydant ou comme déchlorurant. Il absorbe très-rapidement l'oxygène quand il est humide, se transforme en bichlorure d'étain et en un composé insoluble de bichlorure d'étain et d'acide stannique. Lorsqu'on le traite par l'acide azotique, il produit des vapeurs rutilantes, et se change en acide métastannique. Il absorbe le deutoxyde d'azote et le décompose en s'emparant de son oxygène.

• Le protochlorure d'étain opère la réduction complète d'un grand nombre d'oxydes, tels que les oxydes d'antimoine, de zinc, de mercure et d'argent. Il réduit aussi les acides sulfureux, arsénieux et arsénique, et ramène au minimum d'oxydation les oxydes de cuivre, de fer, de manganèse, les acides tungstique et molybdique, etc. Le protochlorure d'étain forme dans les dissolutions d'or un précipité brun (pourpre de Cassius). Il fait passer le bichlorure de mercure, d'abord à l'état de protochlorure, et ensuite à l'état métallique, et forme, avec l'oxyde de

plomb, du chlorure de plomb et de l'oxyde d'étain. Il réduit l'oxyde de bismuth en sous-oxyde noir.

Une dissolution de protochlorure d'étain, additionnée d'acide tartrique, n'est pas précipitée par la soude ou par le carbonate de soude; le liquide reste limpide et constitue dès lors un réactif d'un pouvoir réducteur énergique, et qui précipite les dissolutions métalliques en en séparant le métal à l'état de sous-oxyde.

Préparé avec du carbonate de soude et versé dans une dissolution cuivrique contenant de l'acide tartrique et un carbonate alcalin, cet agent réducteur donne, au bout de quelque temps, un précipité orangé contenant du protoxyde de cuivre associé à du protoxyde et à du bioxyde d'étain.

Le précipité ne contient que du protoxyde de cuivre et du bioxyde d'étain, lorsqu'on fait intervenir la chaleur.

Si, au lieu de carbonate alcalin, on emploie de l'alcool concentré, on obtient, avec un excès de réactif, un liquide jaunâtre qui abandonne à la longue un dépôt de protoxyde de cuivre  $\text{Cu}^2\text{O}$ . En chauffant, il se sépare une poudre noire très-fine, contenant du cuivre, de l'étain, de l'eau et de l'oxygène. Chauffée, cette poudre s'enflamme et se transforme en une combinaison formée de bichlorure d'étain et de protochlorure de cuivre.

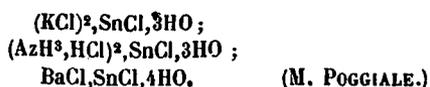
Avec du réactif étendu d'eau, chauffé et additionné d'un peu de sel de cuivre, on obtient un précipité noir contenant 79 pour 100 de cuivre et 14 à 15 pour 100 d'étain; ce précipité n'est autre chose qu'un alliage d'étain et de cuivre très-altérable à l'air. (M. LENNSEN.)

Le gaz ammoniac se combine avec le protochlorure d'étain.

(M. PERSOZ.)

Les chlorures alcalins forment facilement des chlorures doubles avec le protochlorure d'étain.

Les combinaisons suivantes ont été analysées :



PRÉPARATION. — On obtient le protochlorure d'étain anhydre, en chauffant de l'étain dans un courant de gaz acide chlorhydrique, ou en distillant un mélange de parties égales de bichlorure de mercure et d'étain.

Pour préparer le protochlorure d'étain par voie humide, on dissout l'étain dans l'acide chlorhydrique bouillant; il se dégage de l'hydrogène dont l'odeur est fétide; la liqueur est évaporée jusqu'à cristallisation. Pour hâter la dissolution de l'étain dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de temps en temps une petite quantité d'acide azotique.

USAGES. — Le protochlorure d'étain, que l'on nomme souvent dans le commerce *sel d'étain*, sert à préparer le pourpre de Cassius.

Traité par l'acide azotique, il forme la *composition d'étain des teinturiers*. Il sert dans la fabrication des toiles peintes, soit comme *mordant*, soit comme désoxydant énergique. Aussi l'emploie-t-on pour produire des *enlevages* blancs sur des fonds colorés par le sesquioxyde de fer. Il agit de la même manière sur les fonds *bistres* colorés par le peroxyde de manganèse.

Le protochlorure d'étain entre aussi dans la préparation du bleu et du vert d'application, et dans l'avivage du rouge turc.

BICHLORURE D'ÉTAIN.  $\text{SnCl}_2$ .

Sn.....	735,29	45,34	
Cl <sup>2</sup> .....	886,40	54,66	
	1621,69	100,00	

Le perchlorure d'étain anhydre est liquide, incolore; il répand des fumées blanches en se combinant avec l'eau contenue dans l'air : cette propriété lui a fait donner le nom de *liqueur fumante de Libavius*, du nom de l'auteur de sa découverte.

Le bichlorure d'étain est plus lourd que l'eau; sa densité est égale à 2,28. On peut le distiller sans lui faire éprouver de décomposition; il bout à 120°. Sa densité de vapeur est égale à 9,2. (M. DUMAS.)

Il a une grande affinité pour l'eau, et s'unit à ce liquide avec dégagement de chaleur, en formant un hydrate cristallisable qui a pour formule :  $\text{SnCl}_2, 5\text{HO}$ . Ces cristaux perdent 3 équivalents d'eau par la dessiccation dans le vide. (M. LEWY.)

Le bichlorure d'étain, en s'hydratant lentement au contact de l'air, produit des cristaux rhomboédriques représentés par  $\text{SnCl}_2, 3\text{HO}$ .

(M. CASSELMANN.)

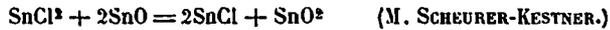
La dissolution aqueuse du perchlorure d'étain se décompose en partie par l'évaporation, dégage de l'acide chlorhydrique, et laisse un dépôt d'acide stannique.

Quand on fait passer un courant de vapeurs d'eau et de bichlorure d'étain dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, on obtient de l'acide chlorhydrique et de l'acide stannique cristallisé.

Le bichlorure d'étain dissout le protoxyde du même métal avec la plus grande facilité. Il se forme dans cette circonstance un liquide épais, coulant difficilement et qui dépose, en le refroidissant avec de la glace, des aiguilles déliquescentes formées de protochlorure d'étain combiné à 4 équivalents d'eau :  $\text{SnCl}_2, 4\text{HO}$ .

Le liquide, séparé de ces cristaux et évaporé à une douce chaleur, dépose des aiguilles de bichlorure à 3 équivalents d'eau. En continuant d'ajouter du protoxyde d'étain, il arrive un moment où tout le liquide se prend en masse : après filtration, la liqueur ne contient plus d'étain au maximum. Évaporée, elle abandonne une cristallisation de protochlorure ordinaire à 2 équivalents d'eau.

Le précipité resté sur le filtre est formé d'acide stannique mélangé au léger excès de protoxyde ajouté :



L'alcool décompose le bichlorure d'étain en produisant un oxychlorure d'étain et de l'éther. L'alcool peut former avec le bichlorure d'étain un composé cristallisé.

Il existe probablement une combinaison d'acide chlorhydrique et d'acide métastannique. En effet, lorsqu'on dissout l'acide métastannique dans l'acide chlorhydrique, on obtient une liqueur qui, par l'addition d'un excès d'acide, laisse déposer un précipité blanc non cristallin, bien différent de l'hydrate de bichlorure d'étain.

Lorsqu'on sature le bichlorure d'étain de gaz ammoniac, il se forme une poudre incolore, qui s'humecte à l'air, et peut être sublimée sans altération. Avant la sublimation elle trouble l'eau dans laquelle on la fait dissoudre; après avoir été sublimée, elle donne une dissolution limpide. Au bout de quelques jours, la dissolution devient gélatineuse; la chaleur opère ce phénomène sur-le-champ. Évaporée dans le vide sur l'acide sulfurique, cette combinaison laisse un sel sec et cristallin qui se sublime de nouveau sans altération.

L'acide sulfurique anhydre absorbe les vapeurs de bichlorure d'étain et se prend ainsi en une masse limpide.

Le bichlorure d'étain absorbe aussi l'acide sulfhydrique et forme une combinaison liquide de bisulfure et de bichlorure d'étain représentée par  $\text{SnS}^2, (\text{SnCl}^2)^2$ ; l'hydrogène de l'acide sulfhydrique se dégage à l'état d'acide chlorhydrique. (M. DUMAS.)

Quand on fait arriver de l'acide cyanhydrique gazeux dans du bichlorure d'étain, on obtient un composé blanc, cristallin, volatil et fumant à l'air; cette combinaison paraît être représentée par la formule  $\text{SnCl}^2, \text{HCy}$ . (M. KLEIN.)

Le bichlorure d'étain forme avec l'hydrogène phosphoré le composé  $\text{SnCl}^2, \text{PhH}^3$ . (M. H. ROSE.) Il se combine aussi avec l'ammoniaque, le chlorure de soufre, le bioxyde d'azote.

On obtient la combinaison de bichlorure d'étain et de bichlorure de soufre  $(\text{SnCl}^2)^2, \text{SnCl}^2$ , en faisant passer un courant de chlore sur du bisulfure d'étain. Il se forme un produit liquide jaunâtre, qui se prend par le refroidissement en une masse de cristaux brillants de couleur jaune. Ces cristaux fondent vers  $20^\circ$ ; le liquide ainsi obtenu ne peut être distillé sans se décomposer. Ils se transforment par l'action de l'air humide en bichlorure d'étain, acide chlorhydrique et acide sulfureux; si les cristaux sont placés dans un vase entouré de glace, il ne se produit pas d'acide sulfureux, mais de l'acide sulfurique et de l'acide hyposulfureux.

(M. H. ROSE.)

Quand on fait agir du protochlorure ou même du perchlorure de phosphore sur la combinaison précédente, on obtient un composé de bichlo-

rure d'étain et de perchlorure de phosphore  $\text{PhCl}^5, 2\text{SnCl}^2$ . Ce corps est solide, incolore, volatil à 200° sans décomposition, ce qui permet de le séparer par distillation du chlorure de soufre et du perchlorure de phosphore dont il est mélangé. Il cristallise aisément par voie de sublimation; il attire l'humidité de l'air en répandant des vapeurs blanches. On peut l'obtenir par l'action directe du perchlorure de phosphore sur le bichlorure d'étain. (M. CASSELMANN.)

Enfin le bichlorure d'étain peut s'unir à un grand nombre de corps organiques, tels que les éthers, l'essence d'amandes amères, etc. : ces composés seront examinés en traitant de la chimie organique. La combinaison de bichlorure d'étain et d'éther sulfurique a pour formule :



Considéré comme liquide indépendamment de ses affinités chimiques, le bichlorure d'étain est un dissolvant comme le sulfure de carbone et la benzine. Il dissout le soufre, l'iode, qui y cristallisent; le phosphore blanc, qui se précipite amorphe; le phosphore rouge y est insoluble. Le silicium, le tellure, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, l'étain et les oxydes ou chlorures métalliques ne s'y dissolvent pas. Il se mêle en toutes proportions au brome et au sulfure de carbone. (M. GERARDIN.)

PRÉPARATION. — On prépare le bichlorure d'étain à l'état anhydre : 1° en chauffant un mélange de 4 parties de bichlorure de mercure et de 1 partie d'étain amalgamé et réduit en poudre; 2° en soumettant à l'action d'un courant de chlore sec l'étain légèrement chauffé; 3° en faisant dissoudre de l'étain dans 3 parties d'acide sulfurique concentré; l'excès d'acide étant chassé par l'évaporation, il reste du sulfate d'étain anhydre. Celui-ci est réduit en poudre, puis mêlé intimement avec du sel marin et soumis à la distillation sèche; le bichlorure d'étain passe à l'état de vapeur, et le sulfate de soude, ainsi que l'excès de sel marin, restent comme résidu.

Pour l'obtenir à l'état d'hydrate, on fait passer du chlore en excès dans une dissolution de protochlorure d'étain, ou bien on dissout l'étain dans une eau régale faite avec un grand excès d'acide chlorhydrique.

USAGES. — Le bichlorure d'étain entre dans la *composition d'étain*; on l'emploie pour préparer les toiles qui doivent recevoir les *couleurs-vapeur*, et surtout pour faire des *couleurs d'application*. Il est connu dans le commerce sous le nom d'*oxymuriate d'étain*.

#### COMBINAISONS DU BICHLORURE D'ÉTAIN AVEC LES CHLORURES MÉTALLIQUES.

Le bichlorure d'étain se combine directement avec un grand nombre de chlorures métalliques, et forme des composés solubles dans l'eau, dont la plupart cristallisent avec une grande facilité. Ces combinaisons sont formées d'équivalents égaux de bichlorure d'étain et des différents chlorures métalliques; on peut, jusqu'à un certain point, les assimiler à des sels dans lesquels le bichlorure d'étain (acide chlorostannique) rem-

plirait le rôle d'acide. Le tableau suivant donne la composition et la forme cristalline de ces chlorures doubles :

$\text{SnCl}^2, \text{KCl}$	cristallise en octaèdres réguliers;
$\text{SnCl}^2, \text{AzH}^3, \text{HCl}$	— octaèdres réguliers, dont tous les angles sont modifiés par les faces du cube;
$\text{SnCl}^2, \text{NaCl}, 5\text{HO}$	— petits prismes;
$\text{SnCl}^2, \text{SrCl}, 5\text{HO}$	— prismes allongés, cannelés, sans sommets déterminés;
$\text{SnCl}^2, \text{BaCl}, 5\text{HO}$	— forme indéterminée;
$\text{SnCl}^2, \text{CaCl}, 5\text{HO}$	— rhomboèdres;
$\text{SnCl}^2, \text{MgCl}, 5\text{HO}$	— rhomboèdres de $125^\circ$ .

(M. LEWY, M. DE LA PROVOSTAYE.)

Le composé  $\text{SnCl}^2, \text{AzH}^3, \text{HCl}$ , ne s'altère pas à l'air, et se dissout à  $48^\circ$  dans 3 parties d'eau. Cette solution supporte l'ébullition; mais en y ajoutant une plus grande quantité d'eau, il se précipite de l'hydrate d'acide stannique pendant l'ébullition. Ce chlorure double est employé comme le meilleur mordant pour le vrai rouge. Il se rencontre dans le commerce sous le nom de *sel pink*. Lorsqu'on dissout dans de l'acide chlorhydrique l'acide stannique, formé par l'action de l'acide azotique sur l'étain, et qu'on traite la solution par le sel ammoniac, le même sel double se produit encore.

#### BROMURES D'ÉTAIN.

Le protobromure d'étain  $\text{SnBr}$  est incolore et soluble dans l'eau.

L'étain en limaille est attaqué par le brome avec un vif dégagement de lumière; il se forme ainsi du bibromure d'étain  $\text{SnBr}^2$ , qui est solide, incolore, très-fusible, volatil et soluble dans l'eau.

#### PROTOIODURE D'ÉTAIN. $\text{SnI}$ .

L'étain en poudre, chauffé avec le double de son poids d'iode, produit une petite quantité de biiodure d'étain qui se sublime, et du protoiodure: ce dernier composé est fixe à la température rouge; il se dissout en petite quantité dans l'eau, d'où il se dépose par l'évaporation et le refroidissement en cristaux qui retiennent 2 équivalents d'eau.

Le protoiodure est aussi obtenu en traitant l'étain en poudre par une dissolution d'acide iodhydrique, ou par double décomposition avec le protochlorure d'étain. On le prépare encore au moyen de l'action de l'iode sur l'étain en poudre, au sein d'une solution concentrée de chlorure de potassium et d'ammonium.

Le protoiodure d'étain se décompose, quand on le chauffe au contact de l'air, en biiodure qui se sublime vers  $180^\circ$ , et en un résidu d'acide métastannique.

Ce corps se combine avec les iodures alcalins et forme des iodures doubles cristallisables.

Ces composés sont représentés par la formule générale:  $\text{MI}_2\text{SnI}$ . La combinaison du protoiodure d'étain avec l'iodhydrate d'ammoniaque ne

présente pas la même composition ; elle a pour formule :  $AzH^3, HI, SnI$ .

Le protoiodure d'étain absorbe directement le gaz ammoniac et forme une combinaison blanche, pulvérulente, représentée par  $(AzH^3)^2, SnI$ .

(M. P. BOULLAY.)

Le protoiodure double d'étain et de potassium se précipite en aiguilles jaunâtres d'un éclat soyeux lorsqu'on traite une solution de protochlorure d'étain par une solution concentrée d'iodure de potassium. Il est décomposé également en présence de l'eau.

Le composé d'étain et de sodium est bien plus soluble que le sel précédent, aussi l'obtient-on en dissolvant l'iodure de sodium solide dans du protochlorure d'étain. Il ressemble au sel double de potassium, et se décompose également en présence de l'eau.

Avec l'iodure de baryum et l'iodure de strontium, on produit des combinaisons semblables, jaunes et cristallisables.

Le protoiodure s'unit au protoxyde d'étain pour former plusieurs composés qui sont obtenus par l'action de l'eau sur le protoiodure ou sur les iodures doubles qu'il forme. Ces composés ont pour formules :



Ils sont pulvérulents, orangés ou jaunes ; l'eau les détruit.

(M. J. PERSONNE.)

Le protoiodure d'étain forme avec le bichlorure d'étain une combinaison dont la composition correspond à la formule  $SnCl^2, SnI$ , et qu'on obtient sous la forme de prismes d'un jaune orangé, en traitant le protochlorure d'étain anhydre par le chlorure d'iode  $ICl$ . (M. KANE.)

#### DEUTOIODURE D'ÉTAIN. $SnI^2$ .

Ce composé se présente en cristaux jaunes, d'un éclat soyeux, qui sont décomposés par l'eau en acides iodhydrique et stannique. Il fond à  $146^\circ$  et se solidifie à  $142^\circ$ . Il bout à  $295^\circ$ .

On prépare le deutoiodure d'étain en dissolvant de l'acide stannique hydraté dans de l'acide iodhydrique.

On peut encore l'obtenir lorsqu'on fait agir directement l'iode sur l'étain à équivalents égaux, le mélange étant placé dans des tubes scellés pour éviter la perte de l'iode occasionnée par la violence de la réaction, qui commence à  $50^\circ$  et s'accompagne d'un dégagement de lumière.

On trouve dans le tube un culot d'étain métallique dont le poids est moitié de celui de l'étain employé, et un corps rouge très-fusible et très-volatil.

En faisant agir l'iode sur un excès d'étain au sein du sulfure de carbone, l'action a lieu à la température ordinaire avec dégagement de chaleur, et on obtient encore du biiodure, quel que soit l'excès d'étain.

Le deutoiodure d'étain ne s'unit pas aux oxydes d'étain non plus

qu'aux iodures alcalins, mais il forme avec le gaz ammoniac sec trois combinaisons :

- 1°  $2(\text{SnI}^2), 3\text{AzH}^3$ ..... jaune ;  
 2°  $\text{SnI}^2, 2\text{AzH}^3$ ..... blanche ;  
 3°  $\text{SnI}^2, 3\text{AzH}^3$ ..... blanche.

Ces corps sont volatils, décomposables par l'eau ; ils prennent naissance par l'action du gaz ammoniac sec sur le deutoiodure en dissolution dans l'éther ou dans le sulfure de carbone. (M. J. PERSONNE.)

#### FLUORURES D'ÉTAIN.

Le protofluorure d'étain  $\text{SnFl}$  est très-soluble dans l'eau ; en évaporant sa dissolution aqueuse, il se dépose en cristaux prismatiques.

Le protofluorure d'étain est facilement obtenu à l'état cristallisé en soumettant le protoxyde d'étain à l'action de l'acide fluorhydrique pur. Suivant la proportion d'acide employé, il se forme du fluorure neutre ou du fluorhydrate de fluorure d'étain. (FREMY.)

Le bifluorure d'étain  $\text{SnFl}^2$  est un corps incristallisable qui se coagule comme l'albumine quand on chauffe sa dissolution.

On connaît un fluorure double d'étain et de silicium :  $3\text{SnFl}^2, 2\text{SiFl}^3$ .

Ce corps est très-soluble dans l'eau, et se dépose en longs cristaux prismatiques. L'air le décompose facilement en y faisant naître un précipité de silicate d'étain. (BERZELIUS.)

#### CYANURES D'ÉTAIN.

Jusqu'à présent les cyanures d'étain n'ont pu être isolés, ni par double décomposition, ni en traitant les oxydes d'étain par l'acide cyanhydrique. Cependant on peut les obtenir en combinaisons avec d'autres cyanures : par exemple, avec ceux du fer.

Le cyanoferrure d'étain forme un précipité blanc, insoluble dans l'eau, quand on traite le protochlorure d'étain par le cyanoferrure de potassium.

Il en est de même du cyanoferride.

#### SULFURES D'ÉTAIN.

Le soufre et l'étain se combinent dans les proportions suivantes :

Protosulfure.....	$\text{SnS}$ ;
Sesquisulfure.....	$\text{Sn}^2\text{S}^3$ ;
Bisulfure.....	$\text{SnS}^2$ .

Ces composés correspondent, comme on le voit, aux oxydes d'étain.

De tous les sulfures métalliques, les sulfures d'étain jouissent seuls de la propriété d'être transformés, par les acides non oxydants, en chlorures ou en oxydes correspondants. Ainsi, le sulfure noir d'étain est dissous par l'acide chlorhydrique avec formation de protochlorure d'étain, et le sulfure jaune fournit du bichlorure d'étain sans résidu de soufre.

Ce dernier sulfure présente encore une particularité remarquable : lorsqu'on l'a transformé par la chaleur en *or mussif*, il n'est plus attaqué par l'acide chlorhydrique, ni même par l'acide azotique, mais seulement par l'eau régale concentrée. (M. H. ROSE.)

#### PROTOSULFURE D'ÉTAIN: SnS.

Ce sulfure est noir et insoluble dans l'eau ; l'acide chlorhydrique concentré le dissout en dégageant de l'acide sulfhydrique pur.

Le protosulfure d'étain doit être considéré comme une sulfobase puissante ; en effet, il se combine avec un grand nombre de sulfures, et forme ainsi des composés dans lesquels il semble jouer le rôle de base : tels sont le sulfocarbonate d'étain ( $\text{SnS}, \text{CS}_2$ ), le sulfarséniate d'étain ( $\text{SnS}, \text{AsS}_3$ ), etc.

Le sulfure noir d'étain fondu avec du cyanure de potassium cède une portion de métal et passe à l'état de sulfure jaune qui forme avec le sulfure de potassium provenant de la réaction, un sulfosel soluble dans l'eau et qui résiste désormais à l'action du cyanure. (M. H. ROSE.)

PRÉPARATION. — Le protosulfure d'étain est obtenu par voie humide, en précipitant un sel de protoxyde d'étain par l'acide sulfhydrique ; pour le préparer par voie sèche, il faut faire chauffer de l'étain avec du soufre, pulvériser la masse résultante et la chauffer avec une nouvelle quantité de soufre, jusqu'à ce que le mélange soit entré en fusion.

Le procédé suivant permet d'obtenir le sulfure d'étain cristallisé.

Le précipité formé par l'action de l'hydrogène sulfuré sur la dissolution d'un sel d'étain au minimum après avoir été séché est introduit par petites portions dans du protochlorure d'étain anhydre et fondant ; la dissolution possède une belle couleur brune ; par le refroidissement elle abandonne le sulfure d'étain en petites lamelles ; on les sépare du chlorure d'étain qui les empâte en lavant avec de l'eau aiguillée d'acide chlorhydrique.

Ces lamelles sont grasses au toucher, d'une couleur gris de plomb. Leur densité est de 4,973.

L'acide azotique attaque à peine ce sulfure cristallisé ; même à l'ébullition, il ne se forme que très-peu d'acide stannique ; l'acide chlorhydrique bouillant le décompose en dégageant de l'hydrogène sulfuré.

(M. SCHNEIDER.)

#### SESQUISULFURE D'ÉTAIN. Sn<sup>2</sup>S<sup>3</sup>.

Le sesquisulfure d'étain se présente sous la forme d'une masse d'un jaune grisâtre foncé, douée de l'éclat métallique, et qui, rayée avec un corps dur, donne une trace brillante. Ce sulfure ne peut pas être porté à un plus haut degré de sulfuration en le refondant avec une plus grande quantité de soufre. Mis en digestion avec de l'acide chlorhydrique il dégage de l'acide sulfhydrique et prend une couleur jaune plus intense, un quart de l'étain se dissout et les trois autres quarts

restent à l'état de bisulfure d'étain. Exposé à un feu violent, il se réduit à l'état de protosulfure d'étain, et abandonne un tiers de son soufre.

Ce corps est sans importance; on l'obtient en chauffant au rouge obscur du protosulfure d'étain avec un excès de soufre.

BISULFURE D'ÉTAIN.  $\text{SnS}_2$ .

Sn.....	735,29	64,76
S <sup>2</sup> .....	400,00	35,24
	1135,29	100,00

Ce sulfure peut être obtenu par voie sèche et par voie humide.

On le prépare par voie humide soit en traitant une dissolution de bichlorure d'étain par l'acide sulfhydrique, soit en traitant le sesquisulfure d'étain par l'acide chlorhydrique ou enfin en dissolvant l'hydrate d'acide stannique dans du sulfate de potasse ou d'ammoniac, et en précipitant la liqueur par l'acide chlorhydrique.

Le bisulfure d'étain ainsi obtenu est d'un jaune sale, insoluble dans l'eau, soluble dans la potasse; il est précipité de cette dissolution par les acides.

Le bisulfure d'étain obtenu par voie sèche a reçu le nom d'*or mussif*.

Pour le préparer, on amalgame 12 parties d'étain avec 6 parties de mercure; on broie l'amalgame avec 7 parties de fleur de soufre et 6 parties de sel ammoniac. On introduit le mélange dans un matras de verre à long col, et on le chauffe lentement au rouge sombre dans un bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de vapeurs blanches. La réaction est très-complexe; il se forme du sulfure, des chlorures de mercure, d'étain, qui se volatilisent en même temps qu'une certaine quantité de sel ammoniac, et l'on trouve au fond du ballon une couche cristalline d'or mussif.

Dans cette opération, le sel ammoniac, en se volatilissant, emprunte à la masse une certaine quantité de chaleur latente, ce qui empêche la température de s'élever assez pour que le bisulfure d'étain soit décomposé; en outre, les molécules de sulfure d'étain sont entraînées par les différents produits volatils et cristallisent en quelque sorte par sublimation.

On peut aussi obtenir le bisulfure d'étain sous la forme de paillettes cristallines, en faisant passer dans un tube chauffé au rouge sombre de l'acide sulfhydrique sec et saturé de vapeurs de bichlorure d'étain anhydre.

L'or mussif est d'un jaune d'or; il cristallise en belles paillettes hexagonales, douces au toucher, inattaquables par tous les acides, excepté par l'eau régale.

Chauffé au rouge avec le double de son poids de nitre, il fait entendre une violente explosion, et forme du sulfate et du stannate de potasse.

Le bisulfure d'étain se comporte comme un sulfacide puissant, et se combine avec les sulfobases. Il se dissout dans l'hydrate de potasse; dans ce cas, une partie du sulfure se décompose pour produire du stannate de potasse et du sulfure de potassium, qui se combine avec le sulfure d'étain

non décomposé. Lorsqu'on le fait bouillir avec une dissolution de carbonate de potasse, il chasse l'acide carbonique, et forme du sulfostannate de potassium ( $\text{KS, SnS}^2$ ).

Le bisulfure d'étain se décompose par l'action de la chaleur, et donne un mélange de protosulfure et de sesquisulfure d'étain.

Lorsqu'on chauffe lentement, à l'abri de l'air, un mélange de 1 équivalent de bisulfure d'étain et de 2 équivalents d'iode, on voit le mélange se liquéfier et donner ensuite un sublimé cristallin de la couleur de l'oxyde de mercure, et renfermant de l'iode, du soufre et de l'étain. Il se produit aussi quelques cristaux de couleur foncée qui paraissent être de l'iodure de soufre. Le sublimé d'iodosulfure d'étain se dissout facilement et sans décomposition dans le sulfure de carbone et dans le chloroforme, et cristallise par évaporation en beaux cristaux de la couleur du bichromate de potasse.

L'eau décompose ces cristaux avec formation d'acide iodhydrique et dépôt de soufre et d'oxyde d'étain.

Ils renferment  $\text{SnS}^2\text{I}^2$  ou  $\text{SnSI, SI}$ . L'iode dissous dans le sulfure de carbone n'agit pas, même à chaud, sur le bisulfure d'étain.

(M. R. SCHNEIDER.)

L'or mussif sert à bronzer le bois; il est aussi employé pour enduire les coussins des machines électriques.

#### SÉLÉNIURE D'ÉTAIN. $\text{SnSe}^2$ .

On prépare le sélénure d'étain, soit en précipitant le bichlorure d'étain par l'hydrogène sélénié, soit en amenant des vapeurs de sélénium sur de l'étain en fusion. Ce dernier procédé fournit une masse blanche de sélénure d'étain, à cassure conchoïde, fusible, inattaquable par l'acide chlorhydrique, mais facilement décomposée par l'acide azotique. Sa densité est égale à 5,133.

(M. LITTLE.)

#### PHOSPHURES D'ÉTAIN.

Le phosphure d'étain obtenu en chauffant un mélange d'étain et de phosphore en excès contient 15 à 16 pour 100 de phosphore. (PELLETIER.) Il est d'un blanc d'argent, moins fusible que l'étain, mou, malléable et d'une texture lamelleuse. La limaille de ce phosphure projetée sur des charbons ardents prend feu, et le phosphore brûle avec flamme.

Lorsqu'on fait arriver un excès d'hydrogène phosphoré sur du protochlorure d'étain anhydre, et qu'on arrose avec de l'eau le composé qui en résulte, il reste un résidu jaune, dont la composition est représentée par la formule :  $\text{Sn}^2\text{Ph}^3$ .

(M. H. ROSE.)

#### ARSÉNIURES D'ÉTAIN.

L'étain et l'arsenic se combinent pour ainsi dire en toutes proportions par la voie sèche. Les corps ainsi obtenus sont gris, cassants, lamelleux,

moins fusibles que l'étain, et facilement oxydés par le grillage qui en dégage de l'acide arsénieux. Traités par l'acide chlorhydrique, ils donnent des mélanges d'hydrogène et d'hydrogène arsénié qui se dégagent, et du chlorure d'étain qui se dissout ; une certaine quantité d'arsenic se sépare à l'état de liberté.

Il suffit d'une très-petite quantité d'arsenic pour durcir l'étain, altérer sa malléabilité, et lui communiquer la propriété de cristalliser en larges lames.

## SILICIURE D'ÉTAIN.

Le silicium fait perdre à l'étain sa ductilité et sa couleur blanche. Le corps cède à l'acide chlorhydrique tout son étain, et laisse du silicium cristallisé et pur ; néanmoins, une partie de celui-ci se transforme en silice, ce qui semble démontrer la combinaison du silicium et de l'étain.

(M. WINKLER.)

## ALLIAGES D'ÉTAIN.

La plupart des métaux malléables deviennent cassants et perdent leur ductilité quand on les unit à l'étain.

L'étain se combine aisément avec le potassium et le sodium ; ces combinaisons sont moins fusibles que l'étain.

L'alliage d'étain et de potassium s'enflamme facilement à l'air quand il contient plus d'un cinquième de potassium.

L'étain s'allie en toutes proportions avec le fer : ces alliages sont cassants, et plus ou moins fusibles, selon la quantité de fer qu'ils contiennent ; lorsqu'on les soumet à l'action d'une douce chaleur, on peut séparer en partie, par liquation, l'étain du fer.

Un alliage cristallisé a donné à l'analyse 3 équivalents de fer et 1 équivalent d'étain.

(M. LASSAIGNE.)

L'étain que l'on dissout pour préparer le protochlorure de ce métal laisse souvent comme résidu une poudre cristalline, inattaquable par les acides chlorhydrique et azotique, soluble dans l'eau régale et renfermant de l'étain. Cette poudre a pour formule  $\text{Sn}^2\text{Fe}$  ; elle brûle avec étincelles et fumées blanches lorsqu'elle est projetée dans la flamme d'une bougie. Sa densité est de 7,446.

(M. NOELLNER.)

MM. H. Deville et Caron ont signalé un alliage cristallisé de fer et d'étain renfermant équivalents égaux de ces deux métaux.

M. Rammelsberg a fait connaître récemment l'existence d'un alliage d'étain et de fer contenant, pour 1 équivalent de fer, 5 ou 6 équivalents d'étain. Il forme de fines aiguilles d'un gris clair, d'une densité de 7,534. L'acide chlorhydrique dissout lentement cet alliage.

Il paraît donc exister une série d'alliages cristallisés de fer et d'étain en proportions définies.

Les alliages d'étain et de zinc sont tous plus durs que l'étain, mais d'autant plus mous qu'ils renferment moins de zinc. L'étain allié au zinc

peut se réduire en feuilles extrêmement minces. On l'emploie pour l'argenture en faux.

**AZOTATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.**  $\text{SnO}, \text{AzO}^5$ .

Ce sel n'est pas connu à l'état solide : quand on concentre sa dissolution, il se décompose et donne de l'acide métastannique. Il éprouve la même altération lorsqu'on le laisse au contact de l'air. On le prépare en dissolvant dans l'acide azotique étendu l'hydrate de protoxyde d'étain ou le protosulfure d'étain.

Quand on traite l'étain par de l'acide azotique d'une densité égale à 1,114, on obtient une dissolution d'un azotate double de protoxyde d'étain et d'ammoniaque qui se décompose par la concentration, et donne, comme l'azotate d'étain, un dépôt d'acide métastannique hydraté.

**AZOTATE DE BIOXYDE D'ÉTAIN.**  $\text{SnO}^2, 2\text{AzO}^5$ .

On prépare ce sel en dissolvant l'acide stannique dans de l'acide azotique froid, jusqu'à saturation de ce dernier. Ce sel se décompose lorsqu'il est chauffé et il se précipite de l'acide stannique sous forme gélatineuse (1).

**IODATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.**  $\text{SnO}, \text{IO}^5$ .

L'iodate de protoxyde d'étain se précipite quand on verse goutte à goutte du protochlorure d'étain dans de l'iodate de soude. Il présente l'aspect d'une poudre blanche dont la couleur se fonce à mesure que de l'iode est mis en liberté ; il se produit aussi en même temps du bioxyde d'étain. Si l'on verse, au contraire, l'iodate de soude dans le protochlorure d'étain, le précipité se redissout avec une couleur jaune.

(M. RAMMELSBERG.)

**SULFATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.**  $\text{SnO}, \text{SO}^3$ .

Le sulfate d'étain est très-soluble dans l'eau froide ; cette dissolution se décompose facilement et produit un sous-sel blanc et insoluble.

Le sulfate d'étain est anhydre, et a pour formule :  $\text{SnO}, \text{SO}^3$  ; il se décompose par la chaleur, dégage de l'acide sulfureux, et laisse un résidu d'acide métastannique. Il forme des sels doubles assez stables avec le sulfate de potasse et le sulfate d'ammoniaque.

**PRÉPARATION.** — Ce sel a été obtenu pour la première fois en chauffant l'acide sulfurique avec le protochlorure d'étain. (BERTHOLLET.) Le meilleur moyen de le préparer consiste à saturer à chaud de l'acide sulfurique étendu par du protoxyde d'étain hydraté et encore humide. Cet oxyde se dissout rapidement, et laisse déposer par le refroidissement une

(1) Pour nous, les sels de bioxyde d'étain, admis par quelques auteurs, sont plutôt des acides doublés que de véritables sels.

grande quantité de cristaux lamelleux, incolores, d'un aspect nacré.  
(M. BOUQUET.)

En distillant un mélange de protosulfure d'étain et d'oxyde de mercure, il se forme du sulfate de protoxyde d'étain que l'on peut exposer à la chaleur du rouge obscur sans qu'il soit décomposé.

SULFATE DE BIOXYDE D'ÉTAIN.  $\text{SnO}_2, 2\text{SO}_3$ .

Le sulfate de bioxyde d'étain est obtenu, soit à l'état anhydre, en dissolvant de la limaille d'étain dans trois fois son poids d'acide sulfurique concentré bouillant, et chassant l'excès d'acide par l'évaporation à une douce chaleur, soit à l'état de dissolution, en traitant l'acide stannique par l'acide sulfurique.  
(M. KRASKOWITZ.)

## SULFITE ET HYPOSULFITE D'ÉTAIN.

Pour préparer le sulfite d'étain  $\text{SnO}, \text{SO}_2$ , on dissout le métal dans l'acide sulfureux liquide. Celui-ci se réduit en partie, et il se forme une dissolution de sulfite d'étain contenant un peu d'hyposulfite ; du sulfure d'étain noir se dépose aussi au fond du vase.

Quand on mêle une solution de protochlorure d'étain avec du sulfite de soude, le sulfite d'étain se précipite sous forme de poudre blanche qui, chauffée dans la liqueur, se décompose en un sous-sel. Elle jaunit, mais ne noircit pas par l'ébullition.

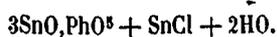
L'hyposulfite d'étain  $\text{SnO}, \text{S}^2\text{O}_2$ , est soluble dans l'eau : les sels de protoxyde d'étain ne sont donc pas précipités par les hyposulfites solubles. Si l'on introduit une feuille d'étain dans de l'acide sulfureux, elle devient brune et demi-transparente ; la masse prend une consistance gélatineuse due à la présence du bioxyde d'étain qui s'est formé ; mais elle ne contient que de légères traces d'acide hyposulfureux. (BERZELIUS.)

SÉLÉNITE DE BIOXYDE D'ÉTAIN.  $\text{SnO}_2, (\text{SeO}_2)_2$ .

Le sélénite de bioxyde d'étain est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et se précipite de la dissolution étendue d'eau. Soumis à la calcination, il se décompose, donne d'abord de l'eau, puis un sublimé d'acide sélénieux, et laisse pour résidu du bioxyde d'étain pur.  
(BERZELIUS.)

## PHOSPHATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.

Une solution neutre de protochlorure d'étain, mélangée avec une solution faiblement acidulée de phosphate de soude ordinaire, produit un précipité blanc volumineux, qui devient grenu et cristallin. Ce précipité n'offre pas toujours la même composition ; lorsqu'on a ajouté le protochlorure d'étain en excès, il constitue une combinaison de phosphate et de protochlorure d'étain :



Ce sel est inaltérable à l'air; l'eau chaude ne le décompose pas. A 100°, il perd une partie de son eau de cristallisation. Si le phosphate de soude est en excès, on obtient un phosphâte de protoxyde d'étain dont la composition correspond à la formule :



Ce nouveau composé est insoluble dans l'eau et inaltérable à 100°. Au rouge, il se décompose en acide phosphorique et en acide stannique, avec production d'étain métallique. (M. LENNSEN.)

#### PHOSPHITES D'ÉTAIN.

Le phosphite de protoxyde d'étain  $2\text{SnO},\text{PhO}^3,\text{HO}$ , se précipite sous forme de poudre blanche insoluble. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique, et cette dissolution est un réducteur des plus puissants.

Le phosphite de bioxyde d'étain se précipite également sous la forme d'une poudre blanche, insoluble, qui donne de l'eau par la calcination et se change en phosphate de protoxyde d'étain. (M. H. ROSE.)

#### ARSÉNIATES D'ÉTAIN.

L'arséniate de potasse donne deux sels différents lorsqu'on le mélange soit avec un excès, soit avec une petite quantité de protochlorure d'étain. Dans le premier cas il se forme un composé :  $3\text{SnO},\text{AsO}^5 + \text{SnCl} + 2\text{HO}$ .

Cet arséniate chauffé dans un tube fermé, se décompose avec dégagement de vapeurs blanches et formation d'un miroir d'arsenic métallique.

Lorsque l'arséniate de potasse est en excès, il se produit de l'arséniate de protoxyde d'étain :  $2\text{SnO},\text{AsO}^5,2\text{HO}$ , qui se transforme au rouge en  $\text{AsO}^3$  et  $2\text{SnO}^2$ . (M. LENNSEN.)

---

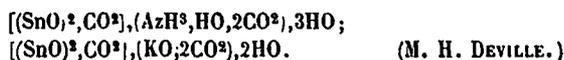
L'arsénite de bioxyde d'étain présente l'aspect d'une poudre insoluble, d'apparence gélatineuse, qui ne s'altère pas quand on la calcine, et n'entre en fusion qu'à une température très-élevée.

(BERZELIUS.)

#### CARBONATE D'ÉTAIN.

On ne connaît qu'une seule combinaison formée par l'acide carbonique avec le protoxyde d'étain : c'est un carbonate bibasique anhydre  $(\text{SnO})^2,\text{CO}^2$ , qu'on obtient sous la forme d'une poudre cristalline pesante, quand on fait digérer, dans un flacon fermé, du protochlorure d'étain cristallisé avec une dissolution concentrée de bicarbonate de soude. Ce composé s'altère très-rapidement au contact de l'air en prenant une teinte jaune.

Dans cette préparation, si l'on remplace le bicarbonate de soude par le bicarbonate de potasse ou d'ammoniaque, on a des carbonates doubles cristallisés en aiguilles soyeuses et représentés par les formules :



Le borate de protoxyde d'étain est une poudre blanche, insoluble, qui se précipite quelquefois en petits grains cristallins. Il fond difficilement en un verre opaque.

#### CHROMATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN. $\text{SnO}, \text{CrO}^3$ .

Le chromate de protoxyde d'étain se précipite en flocons volumineux d'un jaune brunâtre, lorsqu'on traite une solution de chromate de potasse neutre par le protochlorure d'étain. Si l'on verse, au contraire, le chromate de potasse dans une solution de protochlorure d'étain, l'acide chromique est réduit par celui-ci, et il se dépose un précipité vert.

Le chromate de protoxyde d'étain devient violet par la calcination. Il est employé dans la peinture sur verre et sur porcelaine.

Le chromate de bioxyde d'étain  $\text{SnO}^2, (\text{CrO}^3)^2$ , est une poudre insoluble, d'une belle couleur jaune-citron.

#### MOLYBDATE ET VANADATE D'ÉTAIN.

Le molybdate de bioxyde d'étain  $\text{SnO}^2, (\text{Mbo}^3)^2$ , est gris, pulvérulent, insoluble dans l'eau, soluble en brun dans la potasse caustique, en vert dans l'acide chlorhydrique concentré, et en bleu dans l'acide étendu. L'acide azotique ne l'altère pas.

Les vanadates de protoxyde et de bioxyde d'étain sont des sels insolubles. (BERZELIUS.)

#### SULFOSELS D'ÉTAIN.

*Sulfotellurites d'étain.* — Le sulfotellurite  $(\text{SnS})^3, \text{TeS}^2$ , est un précipité jaune brun qui devient noir par la dessiccation.

Le sel  $(\text{SnS}^2)^3, (\text{TeS}^2)^2$ , est déjà presque noir quand il se précipite.

*Sulfarséniates d'étain.* — Le sulfarséniate  $(\text{SnS})^2, \text{AsS}^5$ , est un précipité châtain foncé, qui conserve sa couleur en séchant. Le sel basique est tout à fait semblable au sel neutre.

Le sulfarséniate  $\text{SnS}^2, \text{AsS}^5$ , forme, tant à l'état neutre qu'avec excès de base, un dépôt mucilagineux, d'un jaune pâle, difficile à filtrer. A l'état sec, il est d'un beau jaune orangé.

*Sulfarsénites d'étain.* — Le premier,  $(\text{SnS})^2, \text{AsS}^3$ , forme un précipité d'un brun rougeâtre, infusible. Le second,  $\text{SnS}^2, \text{AsS}^3$ , est jaune, mucilagineux, et donne, en séchant, une poudre d'un beau jaune.

*Sulfocarbonates d'étain.* — Le sulfocarbonate  $\text{SnS}, \text{CS}_2$ , est brun foncé, et conserve sa couleur en se desséchant. Le sel  $\text{SnS}^2, (\text{CS}_2)^2$ , forme un précipité d'un jaune pâle, qui devient orange foncé par la dessiccation.

*Sulfotungstates d'étain.* — Le sel qui a pour formule  $\text{SnS}, \text{TuS}^3$ , se dépose en flocons bruns volumineux; l'autre, à base de bisulfure d'étain,  $\text{SnS}^2, (\text{TuS}^3)^2$ , forme des flocons jaune grisâtre.

*Sulfomolybdates d'étain.* —  $\text{SnS}, \text{MbS}^3$  —  $\text{SnS}^2, (\text{MbS}^3)^2$ . — Le premier se précipite en noir, le second en brun.

*Hypersulfomolybdates d'étain.* —  $\text{SnS}, \text{MbS}^4$  —  $\text{SnS}^2, (\text{MbS}^4)^2$ . — L'un est un précipité brun foncé, l'autre est rouge et se dissout légèrement dans l'eau. (BERZELIUS.)

#### MINÉRAIS D'ÉTAIN.

Les seules espèces minérales qui contiennent de l'étain sont l'oxyde (acide stannique) et le sulfure; encore ce dernier est-il très-rare.

#### ACIDE STANNIQUE NATUREL.

Ce minéral se trouve en filons, en amas, et le plus souvent en veinules très-disséminées dans les terrains anciens. Il est presque toujours accompagné de wolfram, de molybdène sulfuré et de pyrites arsenicales.

Les principaux gîtes exploitables sont aux Indes, au Chili, au Mexique, dans le comté de Cornouailles, en Espagne, en Saxe et en Bohême.

L'acide stannique naturel est ordinairement d'un brun rouge pâle; quelquefois brun, noir, gris jaune, vert; le plus souvent opaque. Il est très-dur, et d'une densité égale à 6,7.

Il cristallise en prismes droits, à base carrée; il est isomorphe avec l'acide titanique.

L'acide stannique contient presque toujours de l'oxyde de fer, de l'oxyde de manganèse et quelquefois de l'oxyde de tantale.

#### MÉTALLURGIE DE L'ÉTAIN.

L'extraction de l'étain est une des opérations métallurgiques qui présentent le moins de difficultés; car on retire toujours ce métal de l'acide stannique, qui est facilement réduit par le charbon, et donne de l'étain métallique.

Le minéral d'étain se trouve ordinairement dans les terrains anciens à l'état cristallin, dans les granites, les porphyres, les schistes, etc. Celui qui se rencontre dans les terrains d'alluvion donne le métal le plus estimé.

Le minéral cru est trié, bocardé et lavé sur des tables pour le séparer des gangues pierreuses qui l'accompagnent. Lorsqu'il s'agit d'un minéral provenant de filons ou de stockwerks, on le soumet ensuite à un grillage soigné dans des fours à réverbère; cette opération a surtout pour but d'en séparer le fer, le soufre et l'arsenic.

Le grillage décompose les pyrites cuivreuses, ferrugineuses et arse-

nicales. Lorsque le minerai contient du cuivre, on le retire des schlichs grillés par le lessivage; l'arsenic est recueilli à l'état d'acide arsénieux dans des chambres de condensation interposées entre le four de grillage et sa cheminée. On soumet à un nouveau lavage le schlich grillé et bocardé, afin de séparer l'oxyde de fer pulvérulent et les autres matières altérées par le grillage.

Par des lavages nombreux et soignés, on arrive à donner à un minerai très-pauvre une grande richesse. Le minerai d'alluvion n'a jamais besoin de subir un grillage et un lavage subséquents. Le résidu des lavages est en grande partie formé d'acide stannique; il est immédiatement soumis à la réduction.

Le minerai d'étain de la Saxe, de la Bohême et de la Cornouaille est surtout accompagné de wolfram. Dans ce cas, il est pulvérisé et parfaitement grillé pour en éliminer le plus possible le soufre et l'arsenic; on lave le minerai grillé pour en séparer les impuretés plus légères, après quoi on l'introduit dans un four à réverbère, et on l'étend par couches pas trop épaisses sur la sole.

Lorsque le minerai se trouve chauffé au rouge vif, on y jette 10 pour 100 de son poids de sel de soude; on brasse bien, et on continue à entretenir le mélange au rouge pendant 3 à 4 heures. Dans ces circonstances, le minerai d'étain n'est pas attaqué, mais l'acide tungstique se combine à la soude, en formant du tungstate de soude; la masse, retirée du four et refroidie, est traitée par l'eau bouillante, qui dissout le tungstate de soude.

Les oxydes de fer et de manganèse restent mélangés avec le minerai d'étain, mais à un état de division tel, qu'ils peuvent être facilement enlevés par un lavage mécanique. Ce procédé est pratiqué dans les mines de Drakwall et de East-Pool (Angleterre).

Lorsque le minerai d'étain est accompagné de cuivre natif, on élimine ce dernier en arrosant le minerai préparé avec de l'acide sulfurique étendu, auquel on ajoute quelquefois de l'acide chlorhydrique. En lavant avec de l'eau chaude, on obtient une solution cuivrique impure, d'où l'on peut précipiter, par du fer ou de la fonte, du cuivre de cémentation.

Les minerais plus légers qui souillent souvent le minerai d'étain, et qu'il faut éliminer rigoureusement, sont les pyrites de fer, poids spécifique 5,0, et les pyrites de cuivre, poids spécifique 4,8; l'arséniure de fer, poids spécifique 6,0; et le cuivre gris (sulfarsénite et sulfantimonite de cuivre, fer, zinc et argent), poids spécifique, 5,5; tandis que l'oxyde d'étain naturel a une densité de 6,8 à 7,0.

Par le grillage, on élimine le soufre, l'arsenic, l'antimoine, du moins en grande partie, et les minerais grillés, étant devenus plus légers, peuvent être enlevés par le lavage. Le minerai d'étain bien lavé renferme cependant encore souvent, surtout dans les portions les plus fines, une matière brune presque aussi pesante que le minerai. Cette matière est constituée, pour la majeure partie, par de l'oxyde de fer magnétique.

L'élimination de cette substance par grillages et lavages répétés est longue, dispendieuse et difficile. On atteint le but plus facilement et plus économiquement en chauffant le minerai d'étain, dont les impuretés plus légères ont déjà été enlevées par le lavage, dans un four approprié, et en le jetant tout chaud dans un réservoir en pierre renfermant de l'acide chlorhydrique concentré.

On y jette assez de minerai chaud pour que le tout arrive à l'ébullition; on couvre et on laisse digérer pendant douze heures. Une grande partie de l'oxyde de fer est dissoute par l'acide chlorhydrique bouillant, et ce qui n'est pas dissous est modifié d'une telle manière, qu'il est devenu beaucoup plus volumineux et plus léger, et peut alors facilement être séparé par le lavage mécanique.

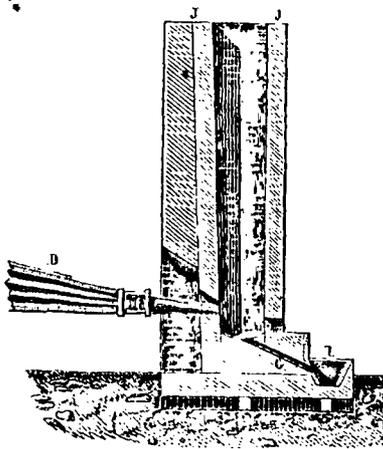
Partout où le prix de l'acide chlorhydrique est peu élevé, cette méthode est à la fois expéditive et peu dispendieuse. (M. A. PEARCE.)

La fusion des minerais d'étain se fait par deux méthodes différentes, suivant la nature des minerais.

Les minerais des terrains d'alluvion, qui donnent un métal très-pur, se réduisent par le charbon de bois dans un fourneau à manche; ceux des filons sont traités par la houille dans des fours à réverbère.

#### FUSION DU MINERAI D'ÉTAIN AU FOURNEAU A MANCHE.

Les fourneaux à manche, dont on fait usage pour réduire le minerai d'étain (*fig. 30*), ont une certaine ressemblance avec les hauts fourneaux qui servent à la fabrication de la fonte; ils ont environ 3 mètres de hauteur. Le massif est bâti de brique; il forme un prisme à base carrée, un peu moins large que haut; le gueulard est sensiblement rond: il a



*Fig. 30.*

0<sup>m</sup>,50 de diamètre. On jette alternativement dans le fourneau le minerai et le combustible. L'intérieur du fourneau est formé d'un cylindre vertical de fonte JJ, revêtu d'argile, et présentant une ouverture pour le passage du vent; cette ouverture reçoit une tuyère, dans laquelle se rendent les buses de deux soufflets; elle se trouve un peu au-dessus de la sole du fourneau F. Au niveau de la sole, le cylindre présente une échancrure au-dessous de laquelle se trouve le bassin de réception I. Un second bassin plus grand que le premier est placé au niveau du sol; non loin de ce second bassin, s'en trouve un troi-

sième qui sert au raffinage. Tous ces bassins sont de brique ou de fonte.

L'étain vient se rendre dans le premier bassin de réception, où on le

laisse en repos pendant quelque temps. Il se partage ainsi en plusieurs zones : l'étain pur occupe la surface, tandis que l'étain allié se rassemble au fond du bassin. On décante les parties supérieures dans le troisième bassin, préalablement chauffé, et l'on procède au raffinage.

Cette opération, a pour but de réduire l'oxyde que retient le métal, et de déterminer au sein de la masse fondue une ébullition artificielle qui le débarrasse des scories ou des poussières qu'il contient. A cet effet, on introduit dans le bain métallique des charbons mouillés ou du bois vert.

Après cette opération, qui dure environ trois heures, on laisse reposer le métal, et on le coule dans des moules.

Quelquefois on chauffe l'étain fondu à une température où il devient cassant; et, en le laissant tomber sur le sol, on le divise en fragments qui présentent une apparence cristalline; l'étain ainsi préparé porte le nom d'*étain en larmes*. Il est d'autant plus pur que ses cristaux sont plus volumineux.

#### FUSION DU MINÉRAI D'ÉTAÏN AU FOUR A RÉVERBÈRE.

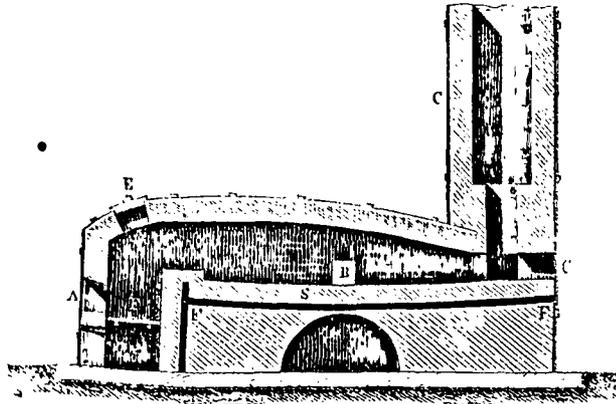
En Angleterre, le minerai d'étain qui provient des filons est réduit par la houille des fours à réverbère qui peuvent contenir une charge de 600 à 800 kilogrammes (*fig. 31*). Ces fourneaux sont à une seule chauffe : la voûte est très-surbaissée ; son point le plus élevé n'est qu'à 0<sup>m</sup>,50 au-dessus de la sole.

Le fourneau est muni de trois portes, A, B, C, une pour la chauffe, une pour la charge et une troisième pour brasser la masse et faire sortir les scories.

La sole est légèrement concave, et de son point le plus bas part un conduit qui amène l'étain dans des bassins de réception. Ce conduit est bouché pendant la fonte avec un tampon d'argile.

Le minerai est mélangé avec de la houille : dans quelques localités, on y ajoute de la chaux pour faciliter la fusion de la gangue.

Le point important de la conduite du feu est de réduire l'acide stannique avant la fusion des gangues; sinon, il se formerait un émail qui serait d'une réduction très-difficile.



*Fig. 31.*

On enlève de temps en temps les scories qui recouvrent la surface du bain, et l'on coule le métal dans le bassin de réception : les scories qui se rassemblent à sa surface sont mises de côté, et le métal est coulé en plaques ou en lingots.

On raffine l'étain brut dans des fourneaux qui ressemblent à ceux qui ont servi à la fusion; et on le sépare ensuite par liqutation des substances étrangères qu'il contient, en ayant égard à la densité et à la fusibilité comparatives de l'étain et des corps étrangers avec lesquels il est mélangé.

Les couches métalliques qui fondent le plus facilement, et qui sont les plus légères, donnent toujours le métal le plus pur.

#### ESSAI D'UN MINERAI D'ETAIN.

Le minerai porphyrisé est traité par l'eau régale et le résidu est lavé sur un filtre. La liqueur desséchée et calcinée est mêlée avec du charbon de sucre candi blanc et chauffée pendant un quart d'heure sous le moufle d'un fourneau de coupelle dans un petit creuset de porcelaine.

La matière ainsi obtenue examinée à la loupe présente au milieu du charbon en excès une multitude de petits sphéroïdes d'étain métallique. Tout l'étain de la matière ainsi traitée est dissous par l'eau régale. Le résidu calciné représente la partie insoluble de la gangue. L'étain est précipité de la liqueur par du zinc distillé, on le pèse après l'avoir fondu sous une légère couche de cyanure de potassium dans un creuset de terre.

(M. LEVOL.)

Le procédé suivant proposé par M. Moissenet comprend généralement cinq opérations :

- 1° Traitement par l'eau régale, purification du minerai ;
- 2° Réduction en présence d'un excès de charbon ;
- 3° Dissolution par l'acide chlorhydrique de l'étain et du fer ;
- 4° Précipitation de l'étain par le zinc dans la liqueur chlorhydrique ;
- 5° Fonte de l'étain précipité, au moyen d'un bain d'acide stéarique.

La précipitation de l'étain par le zinc est assez rapide. La forme du précipité peut varier. On obtient, selon les circonstances, des aiguilles brillantes; des écailles soit unies, soit à bord dentelé, soit striées en feuilles de fougère et d'un éclat nacré; une mousse; enfin un dépôt boueux qui, traversé par les bulles d'hydrogène, a tout à fait l'aspect d'une éponge de couleur grise. Ce dernier état caractérise toujours la fin d'une précipitation, car il correspond à une liqueur d'étain très-étendue.

L'étain se précipite autour d'un bouton de zinc suspendu par un fil de cuivre au sein du liquide. L'enveloppe d'étain qui s'est ainsi formée est séparée du bouton de zinc et fondue en quelques minutes en présence d'un peu de bougie stéarique. Le bouton a tous les caractères de pureté désirables.

## FER-BLANC.

On donne le nom de *fer-blanc* à la tôle recouverte d'un alliage de fer et d'étain. Les couches qui sont en contact avec le fer sont un véritable alliage de fer et d'étain ; la surface est de l'étain métallique.

Le fer-blanc est très-précieux pour les usages domestiques, car il possède la ténacité du fer, et peut, comme l'étain, se conserver à l'air humide sans s'oxyder.

Pour que l'étain adhère à la surface des feuilles de tôle, il est indispensable de les décaper, en enlevant les couches d'oxyde de fer qui les recouvrent ordinairement. Dans ce but, on les plonge dans une eau acidulée par un mélange d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'elles soient devenues très-brillantes, et qu'elles ne présentent plus de taches noires à leur surface. Les plaques de tôle sont ensuite passées dans l'eau pure, et frottées avec du chanvre et du sable. Après ces opérations préparatoires, on les plonge pendant une heure environ dans un bain de graisse qui les sèche, et on les passe dans un bain d'étain, qui est lui-même recouvert de graisse. Les plaques séjournent environ une heure et demie dans l'étain. Après cette immersion, on les laisse égoutter sur une grille de fer.

Les feuilles qui sortent de ce bain métallique contiennent toujours un excès d'étain, qu'on leur enlève au moyen d'une opération qui porte le nom de *lavage*.

Cette opération consiste à plonger rapidement la feuille de fer-blanc dans un bain d'étain très-pur, de manière à fondre l'excès d'étain qui recouvre la surface du fer-blanc ; on brosse la plaque, on la passe dans un nouveau bain d'étain pour effacer les marques de la brosse, et on la plonge dans un bain de suif fondu qui fait écouler l'excès d'étain. Pour terminer la préparation des plaques de fer-blanc, il ne reste plus qu'à les nettoyer, ce qu'on fait en les frottant avec du son.

Le fer-blanc a l'aspect de l'étain ; il conserve longtemps son éclat, à moins qu'il ne présente à sa surface une fissure qui met le fer à découvert ; il se forme alors des taches de rouille qui augmentent rapidement.

*Moiré.*

Lorsqu'on plonge du fer-blanc dans une liqueur acide, les couches d'étain qui forment la surface entrent en dissolution, et mettent à nu les couches inférieures qui se montrent alors avec une apparence cristalline et chatoyante : c'est ainsi que se prépare le moiré.

On peut employer pour moirer le fer-blanc les mélanges suivants :

1° 8 parties d'eau, 4 de sel marin, 2 d'acide azotique ;

2° 8 parties d'eau, 2 d'acide azotique, 3 d'acide chlorhydrique ;

3° 8 parties d'eau, 1 d'acide sulfurique, 2 d'acide chlorhydrique.

Le fer-blanc le plus convenable pour la fabrication du moiré est celui qui est préparé avec de l'étain très-pur.

Le fer-blanc destiné au moiré métallique doit être recouvert d'une couche d'étain plus épaisse que celle que l'on met ordinairement sur le fer-blanc ; si la couche d'étain était trop mince, les cristaux mis à nu seraient toujours petits.

Pour préparer le moiré, on chauffe légèrement la feuille de fer-blanc, et l'on y passe à l'aide d'une éponge une couche bien égale de liqueur acide : on voit apparaître immédiatement les cristaux métalliques. On arrête l'action de l'acide en plongeant la feuille de fer-blanc dans l'eau ; si l'acide agissait trop longtemps, la tôle serait bientôt mise à nu, et donnerait des taches noires.

On peut modifier à volonté l'aspect du moiré, en changeant la cristallisation de l'étain. Dans l'état ordinaire, l'étain qui recouvre le fer-blanc est refroidi lentement, et ses cristaux sont volumineux. Mais si l'on fait chauffer le fer-blanc, de manière à faire fondre l'étain, qu'on saupoudre la feuille avec du sel ammoniac, afin de réduire l'oxyde formé, et qu'on la plonge rapidement dans de l'eau froide, l'étain affecte la forme de petits cristaux radiés ; si l'on traite ensuite par de l'eau acidulée une plaque préparée ainsi, on obtient un moiré qui présente l'aspect du granit.

Pour conserver le moiré, il faut le sécher rapidement et le recouvrir ensuite d'une couche de vernis. En employant des vernis diversement colorés, on obtient des moirés dont l'effet est souvent très-agréable.

# TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE TOME TROISIÈME (PREMIÈRE PARTIE).

<b>MANGANÈSE</b> .....	1
Historique.....	1
Propriétés.....	1
Préparation.....	2
<b>COMBINAISONS DU MANGANÈSE AVEC L'OXYGÈNE</b> .....	4
<b>PROTOXYDE DE MANGANÈSE</b> .....	4
Préparation.....	5
<b>OXYDE ROUGE DE MANGANÈSE</b> .....	5
<b>SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE</b> .....	6
Préparation.....	7
<b>BIOXYDE OU PEROXYDE DE MANGANÈSE</b> .....	7
État naturel.....	9
Préparation.....	9
Usages.....	10
<b>ACIDE MANGANIQUE. — MANGANATES</b> .....	10
<b>MANGANATE DE POTASSE</b> .....	10
<b>MANGANATE DE SOUDE</b> .....	12
<b>ACIDE PERMANGANIQUE</b> .....	12
Préparation.....	13
<b>PERMANGANATE DE POTASSE</b> .....	14
Préparation.....	14
Usages.....	15
<b>SELS DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE</b> .....	16
Caractères distinctifs.....	16
<b>SELS DE SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE</b> .....	18
Caractères distinctifs.....	18
Dosage du protoxyde de manganèse.....	18
Dosage du sesquioxyde de manganèse.....	22
Dosage du peroxyde de manganèse.....	25
Séparation du protoxyde de manganèse et de la zirconé.....	32
Séparation du protoxyde de manganèse et des oxydes du cérium, du lanthane et du didyme.....	33
Séparation du protoxyde de manganèse et de l'yttria.....	33
Séparation du protoxyde de manganèse et de la thorine.....	34
Séparation du protoxyde de manganèse et de la glucine.....	34
Séparation du protoxyde de manganèse et de l'alumine.....	34
Séparation du protoxyde de manganèse et de la magnésie.....	36
Séparation du protoxyde de manganèse, de l'alumine et de la magnésie.....	39
Séparation du protoxyde de manganèse et de la chaux.....	39
Séparation du protoxyde de manganèse, de l'alumine, de la magnésie et de la	

chaux.....	40
Séparation du protoxyde de manganèse et de la strontiane.....	41
Séparation du protoxyde de manganèse et de la baryte.....	41
Séparation du protoxyde de manganèse et des oxydes alcalins.....	41
CHLORURE DE MANGANÈSE.....	41
Usages.....	42
SESQUICHLORURE DE MANGANÈSE.....	43
PERCHLORURE DE MANGANÈSE.....	43
BROMURE DE MANGANÈSE.....	43
IODURE DE MANGANÈSE.....	44
FLUORURE DE MANGANÈSE.....	44
PERFLUORURE DE MANGANÈSE.....	44
CYANURE DE MANGANÈSE.....	44
SULFURE DE MANGANÈSE.....	45
BISULFURE DE MANGANÈSE.....	46
PHOSPHURE DE MANGANÈSE.....	46
ARSÉNIURE DE MANGANÈSE.....	46
CARBURE DE MANGANÈSE.....	46
SILICIURE DE MANGANÈSE.....	46
AZOTATE DE MANGANÈSE.....	47
AZOTITE DE MANGANÈSE.....	47
SULFATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.....	48
Préparation.....	48
SULFATE DE POTASSE ET DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.....	49
SULFATE DE SOUDE ET DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.....	49
SULFATE D'AMMONIAQUE ET DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.....	50
SULFATE DE SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE.....	50
SULFATE DE POTASSE ET DE SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE.....	52
SULFATE D'AMMONIAQUE ET DE SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE.....	52
SULFITE DE MANGANÈSE.....	53
HYPOSULFATE DE MANGANÈSE.....	53
HYPOSULFITE DE MANGANÈSE.....	53
SÉLÉNITES DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.....	53
TELLURATE ET TELLURITE DE MANGANÈSE.....	54
PERCHLORATE DE MANGANÈSE.....	54
CHLORATE ET BROMATE DE MANGANÈSE.....	54
IODATE DE MANGANÈSE.....	54
PHOSPHATES DE MANGANÈSE.....	54
PHOSPHITES DE MANGANÈSE.....	56
HYPOPHOSPHITE DE MANGANÈSE.....	56
ARSÉNIATE DE MANGANÈSE.....	56
ARSÉNIATE D'AMMONIAQUE ET DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.....	56
ARSÉNITE DE MANGANÈSE.....	57
BORATE DE MANGANÈSE.....	57
CARBONATE DE MANGANÈSE.....	57
SILICATES DE MANGANÈSE.....	58
MINÉRAIS DE MANGANÈSE.....	58
MANGANÈSE BARYTIQUE, PSILOMÉLANE OU OXYDE SANS CLIVAGE.....	58
FER.....	60
FER PUR.....	60
FER DU COMMERCE.....	61
FER PASSIF.....	65
COMBINAISONS DU FER AVEC L'OXYGÈNE.....	66
SOUS-OXYDE DE FER.....	66
PROTOXYDE DE FER.....	67

TABLE DES MATIÈRES.

III

SESQUIOXYDE OU PEROXYDE DE FER.....	68
SESQUIOXYDE DE FER ALLOTROPIQUE.....	70
Préparation du sesquioxycle de fer allotropique par l'action de la chaleur sur l'acétate de sesquioxycle de fer.....	71
Préparation du sesquioxycle de fer allotropique au moyen des azotates de fer..	72
SESQUIOXYDE DE FER MAGNÉTIQUE.....	73
FERRITES DE POTASSE ET DE SOUDE.....	76
FERRITE DE CHAUX.....	76
FERRITE DE MAGNÉSIE.....	77
FERRITE DE ZINC.....	77
OXYDE DE FER MAGNÉTIQUE.....	77
État naturel.....	79
OXYDE DE FER DES BATTITURES.....	79
ACIDE FERRIQUE. — FERRATES.....	80
AZOTURE DE FER.....	83
CARBURE DE FER.....	85
HYDRURE DE FER.....	85
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE FER.....	86
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE SESQUIOXYDE DE FER.....	87
Dosage du fer, du protoxyde de fer, du sesquioxycle de fer et de l'oxyde de fer intermédiaire.....	88
Séparation du sesquioxycle de fer et du protoxyde de manganèse.....	96
Séparation du protoxyde de fer et du protoxyde de manganèse.....	101
Séparation du sesquioxycle de fer et de la zircone.....	102
Séparation du sesquioxycle de fer et des oxydes du cérium, du lanthane et du didyme.....	103
Séparation du sesquioxycle de fer et de l'yttria.....	104
Séparation du sesquioxycle de fer et de la thordine.....	104
Séparation du sesquioxycle de fer et de la glucine.....	104
Séparation du sesquioxycle de fer et de l'alumine.....	105
Séparation du sesquioxycle de fer et de la magnésie.....	108
Séparation du sesquioxycle de fer, de la chaux et de la strontiane.....	109
Séparation du sesquioxycle de fer et de la baryte.....	111
Séparation du sesquioxycle de fer, de l'alumine, du protoxyde de manganèse, de la magnésie et de la chaux.....	111
Séparation du sesquioxycle de fer et des oxydes alcalins.....	111
Séparation du sesquioxycle de fer, du protoxyde de manganèse, de l'alumine, de la magnésie, de la chaux et des oxydes alcalins.....	112
Dosage d'un mélange de sesquioxycle de fer et de protoxyde de fer.....	112
CHLORURES DE FER.....	120
PROTOCHLORURE DE FER.....	120
Préparation.....	121
PROTOCHLORURE DE FER ET DE POTASSIUM.....	121
PROTOCHLORURE DE FER ET D'AMMONIAQUE.....	122
PROTOCHLORURE DE FER AMMONIACAL.....	122
SESQUICHLORURE DE FER.....	122
Préparation.....	123
Action de l'acide sulfureux et des sulfites alcalins sur le sesquichlorure de fer.....	125
BROMURES DE FER.....	125
PROTOBROMURE DE FER.....	126
SESQUIBROMURE DE FER.....	126
IODURES DE FER.....	126
FLUORURES DE FER.....	127
PROTOFLUORURES DE FER ET DE POTASSIUM.....	127
SESQUIFLUORURES DE FER ET DE POTASSIUM.....	127

PROTOFLUORURE DE SILICIUM ET DE FER.....	127
SESQUIFLUORURE DE SILICIUM ET DE FER.....	128
CYANURES DE FER.....	128
PROTOCYANURE DE FER.....	128
SESQUICYANURE DE FER.....	129
CYANURE DE FER MAGNÉTIQUE.....	129
COMBINAISONS DES CYANURES DE FER AVEC LES AUTRES CYANURES.....	130
ACIDE FERROCYANHYDRIQUE.....	130
Préparation.....	131
CYANOFERRURES. — FERROCYANURES.....	132
CYANOFERRURE DE POTASSIUM. — FERROCYANURE DE POTASSIUM.....	133
Préparation.....	136
Fabrication du cyanoferrure de potassium avec les matières animales.....	137
Fabrication du cyanoferrure de potassium au moyen de l'azote de l'air.....	138
Fabrication du cyanoferrure de potassium au moyen du sulfure de carbone et du sulfhydrate d'ammoniaque.....	140
Couleur des précipités formés par le cyanoferrure de potassium dans les dissolutions métalliques.....	142
CYANOFERRURE DE SODIUM.....	142
FERROCYANHYDRATE D'AMMONIAQUE.....	143
CYANOFERRURE DE BARYUM.....	143
CYANOFERRURE DE STRONTIUM.....	144
CYANOFERRURE DE CALCIUM.....	144
CYANOFERRURE DE MAGNÉSIUM.....	145
ACIDE FERRICYANHYDRIQUE.....	145
CYANOFERRIDES. — FERRICYANURES.....	146
CYANOFERRIDE DE POTASSIUM. — FERRICYANIDE DE POTASSIUM.....	147
CYANOFERRIDE DE POTASSIUM COMBINÉ AVEC L'IODURE DE POTASSIUM.....	148
CYANOFERRIDE DE SODIUM.....	149
CYANOFERRIDE DE BARYUM.....	149
CYANOFERRIDE DE BARYUM ET DE POTASSIUM.....	149
BLEU DE PRUSSE.....	150
<b>Bleu de Prusse ordinaire</b> .....	150
Fabrication du bleu de Prusse avec les résidus de la fabrication du gaz de la houille.....	154
Essai de MM. Margueritte et Sourdeval pour produire le cyanogène par l'azote de l'air.....	155
Essais de production du cyanogène par l'azote de l'ammoniaque.....	156
<b>Bleu de Prusse basique</b> .....	156
<b>Bleu de Prusse solide</b> .....	156
<b>Bleu de Turnbull</b> .....	157
ACIDE NITROPRUSSIANHYDRIQUE. — ACIDE NITROPRUSSIQUE.....	159
NITROPRUSSIANURES.....	159
Préparation.....	160
● NITROPRUSSIANURE DE SODIUM. — NITROPRUSSATE DE SOUDE.....	160
NITROSULFURES DOUBLES DE FER.....	164
SULFOCYANURE DE FER.....	172
SULFOCYANIDE DE FER.....	172
CHLOROCYANURE DE FER.....	175
SULFURES DE FER.....	176
SOUS-SULFURES DE FER.....	176
PROTOSULFURE DE FER.....	176
SESQUISULFURE DE FER.....	178
BISULFURE DE FER.....	179
Usages.....	180

TABLE DES MATIÈRES.

V

PYRITE MAGNÉTIQUE.....	183
PERSULFURE DE FER.....	184
SÉLÉNIURE DE FER.....	185
PHOSPHURES DE FER.....	185
ARSÉNIURES DE FER.....	187
BORURE DE FER.....	187
SILICIURES DE FER.....	188
AMMONIURE DE FER.....	189
ALLIAGES DE FER.....	189
AZOTATE DE PROTOXYDE DE FER.....	190
AZOTATE DE SESQUIOXYDE DE FER.....	191
SOUS-AZOTATES DE FER.....	193
CHLORATE DE PROTOXYDE DE FER.....	194
CHLORATE DE SESQUIOXYDE DE FER.....	194
PERCHLORATE DE PROTOXYDE DE FER.....	195
PERCHLORATE DE SESQUIOXYDE DE FER.....	195
BROMATE DE PROTOXYDE DE FER.....	195
BROMATE DE SESQUIOXYDE DE FER.....	195
IODATE DE PROTOXYDE DE FER.....	195
IODATE DE SESQUIOXYDE DE FER.....	195
SULFATE DE PROTOXYDE DE FER.....	196
Usages.....	198
SULFATE DE PROTOXYDE DE FER ET DE BIOXYDE D'AZOTE.....	199
SULFATE DE SESQUIOXYDE DE FER.....	199
Préparation.....	200
SULFATES DE PEROXYDE DE FER BASIQUES.....	201
SOUS-SULFATE DE FER SOLUBLE.....	202
ALUNS DE FER.....	203
SULFATE DE FER FORMÉ PAR L'OXYDE MAGNÉTIQUE.....	204
SULFITE DE PROTOXYDE DE FER.....	206
SULFITE DE SESQUIOXYDE DE FER.....	206
SOUS-SULFITE DE FER ET DE POTASSE.....	206
HYPOSULFATE DE PROTOXYDE DE FER.....	206
HYPOSULFATE DE SESQUIOXYDE DE FER.....	207
HYPOSULFITE DE PROTOXYDE DE FER.....	207
TÉTRATHIONATE DE PROTOXYDE DE FER.....	207
SÉLÉNIATE DE PROTOXYDE DE FER.....	207
SÉLÉNIATE DE SESQUIOXYDE DE FER.....	207
SÉLÉNITE DE PROTOXYDE DE FER.....	207
SÉLÉNITE DE SESQUIOXYDE DE FER.....	208
BISÉLÉNITE DE SESQUIOXYDE DE FER.....	208
SOUS-SÉLÉNITE DE SESQUIOXYDE DE FER.....	208
TELLURATE DE PROTOXYDE DE FER.....	208
TELLURATE DE SESQUIOXYDE DE FER.....	208
PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE FER.....	208
SOUS-PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE FER.....	209
PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE FER ET DE BIOXYDE D'AZOTE.....	209
PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE FER ET D'AMMONIAQUE.....	209
PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE FER ET DE MANGANÈSE.....	210
PHOSPHATES DE SESQUIOXYDE DE FER.....	210
PHOSPHITE DE PROTOXYDE DE FER.....	211
PHOSPHITE DE PEROXYDE DE FER.....	211
HYPOPHOSPHITES DE FER.....	211
ARSÉNIATE DE PROTOXYDE DE FER.....	211
ARSÉNIATES DE PEROXYDE DE FER.....	211

ARSÉNITE DE PROTOXYDE DE FER.....	212
SOUS-ARSÉNITE DE SESQUIOXYDE DE FER.....	212
CARBONATE DE PROTOXYDE DE FER.....	213
CARBONATE DE PEROXYDE DE FER.....	214
BORATE DE PROTOXYDE DE FER.....	214
BORATE DE SESQUIOXYDE DE FER.....	215
SILICATES DE FER.....	215
SULFOSELS DE FER.....	215
SULFARSÉNIATE DE PROTOXYDE DE FER.....	215
SULFARSÉNIATE DE SESQUIOXYDE DE FER.....	216
SULFARSÉNITE DE PROTOXYDE DE FER.....	216
SULFARSÉNITE DE SESQUIOXYDE DE FER.....	216
SULFOCARBONATE DE PROTOXYDE DE FER.....	216
SULFOCARBONATE DE SESQUIOXYDE DE FER.....	216
MINÉRAUX DE FER.....	216
Fer natif. — Aérolithes.....	217
Peroxyde de fer anhydre.....	219
Peroxyde de fer hydraté. — Fer oxydé hydraté.....	220
Oxyde de fer magnétique. — Fer oxydulé.....	222
Sulfures de fer.....	222
Phosphates de fer.....	223
Silicates de fer.....	223
Carbonate de fer.....	223
MÉTALLURGIE DU FER.....	224
Préparation des minerais.....	225
MÉTHODE CATALANE.....	226
FABRICATION DE LA FONTE.....	229
DE L'AIR CHAUD.....	235
Énumération des effets principaux de l'air chaud.....	235
THÉORIE DU HAUT FOURNEAU.....	236
EMPLOI DES GAZ DES HAUTS FOURNEAUX.....	248
AFFINAGE DE LA FONTE.....	250
AFFINAGE AU PETIT FOYER.....	250
AFFINAGE A LA HOUILLE PAR LE PROCÉDÉ ANGLAIS.....	253
MÉTHODE ALLEMANDE.....	261
MÉTHODE CHAMPENOISE.....	262
MÉTHODE BOURGUIGNONNE.....	262
FABRICATION DE LA TOLE.....	263
FABRICATION DU FIL DE FER.....	263
CLASSIFICATION ET PROPRIÉTÉS DES FERS DU COMMERCE.....	264
FONTES.....	273
Composé graphitoïde tiré de la fonte.....	276
Densité.....	278
Dureté.....	278
Trempe des fontes.....	278
Action du manganèse sur les fontes sulfurées.....	284
De l'influence des flux sur la composition des fontes manganésifères.....	285
FONTE NOIRE.....	288
FONTE GRISE.....	288
FONTE BLANCHE.....	289
FONTES TRUITÉES.....	290
FONTE MALLÉABLE.....	290
Emploi.....	292
Fonte malléable et soudable.....	293
HYDROCARBURES RÉSULTANT DE LA DISSOLUTION DE LA FONTE DANS LES ACIDES.....	294

TABLE DES MATIÈRES.

VII

FABRICATION DES OBJETS MOULÉS EN FONTE.....	297
FONTE ÉTAMÉE. — FONTE ÉMAILLÉE.....	299
ACIERS.....	300
COMPOSITION DE L'ACIER.....	300
PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE L'ACIER.....	304
Trempe de l'acier.....	308
Recuit de l'acier.....	311
Action des acides.....	313
ESSAI DES ACIERS.....	313
ACIER NATUREL.....	317
Propriétés et usages de l'acier naturel.....	319
Acier sauvage.....	320
ACIER PUDDLÉ.....	320
Propriétés et emploi de l'acier puddlé.....	322
ACIER DE CÉMENTATION.....	322
Historique.....	322
Cémentation.....	344
Propriétés et usages de l'acier brut de cémentation.....	349
État du charbon dans les aciers cémentés.....	349
ACIER CORROYÉ.....	351
Propriétés et usages de l'acier corroyé.....	351
FERS A ACIER.....	352
Corps ou propension aciéreuse.....	353
Pureté aciéreuse.....	354
Causes de la supériorité des fers suédois.....	355
Propriétés physiques des fers à acier.....	356
ACIER FONDU.....	357
Historique.....	357
Fusion de l'acier.....	364
Propriétés et emploi de l'acier fondu.....	365
ACIER DAMASSÉ. — ACIER WOOTZ. — ACIER INDIEN.....	367
MÉTHODE RIVOISE.....	369
PROCÉDÉ BESSEMER.....	370
Procédé Taylor.....	374
Procédé de Galy-Cazalat.....	374
Procédé Chenot.....	374
Procédé de M. Newton.....	375
Procédé Uchatius.....	375
Procédé Johnson.....	376
Méthode d'Auguste-Édouard Laradoux Belford.....	376
Procédé de M. le baron de Herr-Zell.....	376
Acier Obuchow.....	376
Procédé de M. Newil.....	377
Procédé de M. W. Onion.....	378
Procédés de MM. Manevy et Mainssieux.....	378
COMBINAISONS DE L'ACIER AVEC DIFFÉRENTS MÉTAUX.....	378
EMPLOIS DE L'ACIER.....	381
Limes et râpes.....	381
Scies, faux.....	382
Fil d'acier.....	382
Tôle d'acier.....	383
Bandages de roues, rails de chemin de fer.....	383
ANALYSE DES MINÉRAIS ET MINÉRAUX DE FER.....	384
MÉTÉORITES.....	384
Fer météorique.....	384

Analyse.....	384
Pierres météoriques.....	388
Analyse.....	389
<b>PEROXYDE DE FER ANHYDRE.....</b>	<b>392</b>
Analyse.....	394
<b>PEROXYDE DE FER HYDRATÉ.....</b>	<b>395</b>
Analyse.....	398
<b>FER OXYDULÉ.....</b>	<b>402</b>
<b>FRANKLINITE.....</b>	<b>403</b>
<b>PYRITES DE FER.....</b>	<b>403</b>
<b>PHOSPHATES.....</b>	<b>404</b>
<b>SILICATES.....</b>	<b>405</b>
Analyse.....	406
<b>CARBONATES.....</b>	<b>407</b>
<b>ANALYSE DES FERS, DES FONTES ET DES ACIERS.....</b>	<b>408</b>
Action du chlore, du brome, de l'iode et de l'acide chlorhydrique sur les fontes.....	409
Dosage de l'azote.....	412
Dosage du soufre.....	414
Dosage du phosphore.....	415
Dosage de l'arsenic.....	418
Dosage du carbone.....	418
Dosage du silicium.....	424
Dosage du manganèse.....	425
Dosage du chrome.....	426
Recherche de l'aluminium, du titane et du tungstène.....	426
Recherche du molybdène et du vanadium.....	427
Recherche du cuivre.....	427
<b>ANALYSE DES LAITIERS.....</b>	<b>429</b>
<b>ANALYSE DES SCORIES.....</b>	<b>432</b>
<b>ESSAI DES MINÉRAIS DE FER.....</b>	<b>434</b>
<b>RÉSUMÉ DES RECHERCHES DE M. FREMY SUR L'ACIÉRATION.....</b>	<b>437</b>
<b>CHROME.....</b>	<b>454</b>
Préparation.....	454
Propriétés.....	455
<b>COMBINAISONS DU CHROME AVEC L'OXYGÈNE.....</b>	<b>455</b>
<b>PROTOXYDE DE CHROME.....</b>	<b>456</b>
<b>DEUTOXYDE DE CHROME.....</b>	<b>456</b>
<b>BIOXYDE DE CHROME. — CHROMATES DE SESQUIOXYDE DE CHROME.....</b>	<b>456</b>
<b>SESQUIOXYDE DE CHROME.....</b>	<b>457</b>
Sesquioxyde de chrome anhydre.....	457
Préparation.....	458
Hydrates de sesquioxyde de chrome.....	458
Verts de chrome. — Vert Guignet.....	461
<b>ACIDE CHROMIQUE.....</b>	<b>462</b>
Préparation.....	464
<b>COMBINAISON D'ACIDE CHROMIQUE ET D'ACIDE SULFURIQUE.....</b>	<b>465</b>
<b>CHROMATES.....</b>	<b>466</b>
<b>CHROMATE NEUTRE DE POTASSE.....</b>	<b>466</b>
Préparation.....	467
<b>BICHROMATE DE POTASSE.....</b>	<b>468</b>
Préparation.....	468
<b>TRICHROMATE DE POTASSE.....</b>	<b>468</b>
<b>BICHROMATE DE CHLORURE DE POTASSIUM.....</b>	<b>469</b>
<b>CHROMATES DE SOUDE.....</b>	<b>469</b>
Chromate neutre de lithine.....	469

TABLE DES MATIÈRES.

IX

CHROMATES D'AMMONIAQUE.....	470
Chromate de baryte.....	470
Chromate de strontiane.....	470
Chromates de chaux.....	470
Chromate de magnésie.....	471
Chromate d'alumine.....	471
Chromate de glucine.....	471
Chromates de thorine.....	471
Chromate d'yttria.....	471
Chromates de cérium.....	471
Chromates de manganèse.....	471
Chromates de fer.....	472
ACIDE PERCHROMIQUE.....	472
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE CHRÔME.....	472
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE SESQUIOXYDE DE CHRÔME.....	473
Dosage du chrôme.....	474
Séparation de l'oxyde de chrôme et de l'acide chromique des oxydes du fer et du manganèse.....	475
Séparation de l'oxyde de chrôme et de l'acide chromique de l'alumine.....	478
Séparation de l'oxyde de chrôme et de l'acide chromique de la magnésie.....	479
Séparation de l'oxyde de chrôme et de l'acide chromique, de la chaux, de la strontiane et de la baryte.....	479
Séparation de l'oxyde de chrôme et de l'acide chromique des oxydes alcalins... ..	480
Détermination des quantités respectives d'oxyde de chrôme et d'acide chromique lorsqu'ils se trouvent mélangés ensemble.....	481
PROTOCHLORURE DE CHRÔME.....	482
SESQUICHLORURE DE CHRÔME.....	483
Action du zinc et de l'étain sur les dissolutions de sesquichlorure de chrôme... ..	484
Préparation.....	485
CHLORHYDRATE DE SESQUIOXYDE DE CHRÔME.....	486
BICHLORURE DE CHRÔME.....	488
BICHROMATE DE PERCHLORURE DE CHRÔME, OU ACIDE CHLOROCHROMIQUE.....	488
Préparation.....	489
BROMURE DE CHRÔME.....	489
IODURE DE CHRÔME.....	490
FLUORURES DE CHRÔME.....	490
CYANURES DE CHRÔME.....	491
CYANOFERRURE DE CHRÔME.....	491
PROTOSULFURE DE CHRÔME.....	491
SESQUISULFURE DE CHRÔME.....	491
Préparation.....	492
PHOSPHURE DE CHRÔME.....	493
AZOTURE DE CHRÔME.....	493
ALLIAGES DE CHRÔME.....	494
AZOTATE DE SESQUICHLORURE DE CHRÔME.....	495
BROMATE ET IODATE DE SESQUIOXYDE DE CHRÔME.....	495
SULFATE DOUBLE DE PROTOXYDE DE CHRÔME ET DE POTASSE.....	495
SULFATE DE SESQUIOXYDE DE CHRÔME.....	496
SULFATE NEUTRE DE SESQUIOXYDE DE CHRÔME.....	496
SULFATES BASIQUES DE SESQUIOXYDE DE CHRÔME.....	497
ALUNS DE CHRÔME.....	497
ALUN DE CHRÔME A BASE DE POTASSE.....	498
Préparation.....	500
ALUN DE CHRÔME A BASE DE SOUDE.....	500
ALUN DE CHRÔME A BASE D'AMMONIAQUE.....	500

SULFITE DE SESQUIOXYDE DE CHRÔME.....	501
HYPOSULFATE DE SESQUIOXYDE DE CHRÔME.....	501
PHOSPHATES DE SESQUIOXYDE DE CHRÔME.....	501
PHOSPHITE DE SESQUIOXYDE DE CHRÔME.....	502
Arséniate de sesquioxyde de chrôme.....	502
CARBONATE DE SESQUIOXYDE DE CHRÔME.....	502
SULFOSELS DE CHRÔME.....	502
SULFARSÉNIATE DE CHRÔME.....	502
SULFARSÉNITE DE CHRÔME.....	502
SULFOCARBONATE DE CHRÔME.....	502
COMPOSÉS AMIDO-CHROMIQUES.....	503
PRODUITS QUI RÉSULTENT DE LA DÉCOMPOSITION DES CORPS AMIDO-CHROMIQUES.....	504
MINÉRAUX DE CHRÔME.....	505
<b>NICKEL</b> .....	507
Propriétés.....	507
<b>COMBINAISONS DU NICKEL AVEC L'OXYGÈNE</b> .....	508
PROTOXYDE DE NICKEL.....	508
État naturel.....	509
SESQUIOXYDE DE NICKEL.....	509
PEROXYDE DE NICKEL.....	510
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE NICKEL.....	510
Dosage du nickel et de l'oxyde de nickel.....	511
Dosage du peroxyde de nickel.....	512
Séparation de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de chrôme.....	512
• Séparation de l'oxyde de nickel et du protoxyde de fer.....	512
Séparation de l'oxyde de nickel et du protoxyde de manganèse.....	513
Séparation de l'oxyde de nickel et de l'alumine.....	514
Séparation de l'oxyde de nickel et de la magnésie.....	514
Séparation de l'oxyde de nickel et de la chaux.....	515
Séparation de l'oxyde de nickel, de la baryte et de la strontiane.....	515
Séparation de l'oxyde de nickel et des oxydes alcalins.....	515
CHLORURE DE NICKEL.....	516
BROMURE DE NICKEL.....	516
IODURE DE NICKEL.....	517
FLUORURE DE NICKEL.....	517
CYANURE DE NICKEL.....	517
CYANOFERRURE DE NICKEL.....	519
SULFOCYANURE DE NICKEL.....	519
SULFURES DE NICKEL.....	519
SÉLÉNIURE DE NICKEL.....	520
PHOSPHURE DE NICKEL.....	520
AZOTURE DE NICKEL.....	521
CARBURE DE NICKEL.....	521
ALLIAGES DE NICKEL.....	521
AZOTATE DE NICKEL.....	521
AZOTITE DE NICKEL.....	522
CHLORATE DE NICKEL.....	522
BROMATE DE NICKEL.....	522
IODATE DE NICKEL.....	522
SULFATE DE NICKEL.....	523
SULFATE DE NICKEL ET DE POTASSE.....	523
SULFATE DE NICKEL ET D'AMMONIAQUE.....	523
SULFITE DE NICKEL.....	524
HYPOSULFATE DE NICKEL.....	524
HYPOSULFITE DE NICKEL.....	524

SÉLÉNIATE DE NICKEL.....	525
PHOSPHATES DE NICKEL.....	525
PHOSPHITE DE NICKEL.....	525
ARSÉNIATE DE NICKEL.....	525
ARSÉNITE DE NICKEL.....	526
CARBONATES DE NICKEL.....	526
BORATE DE NICKEL.....	526
CHROMATES DE NICKEL.....	527
SULFOSELS DE NICKEL.....	527
SULFARSÉNIATE DE NICKEL.....	527
SULFARSÉNITE DE NICKEL.....	527
SULFOCARBONATE DE NICKEL.....	527
MINÉRAUX DE NICKEL.....	527
Kupfernickel.....	528
Speiss.....	528
EXTRACTION DU NICKEL.....	528
PRÉPARATION DU NICKEL MÉTALLIQUE.....	531
<b>COBALT</b> .....	533
Historique.....	533
Propriétés.....	533
Préparation.....	533
COMBINAISONS DU COBALT AVEC L'OXYGÈNE.....	534
PROTOXYDE DE COBALT.....	534
SESQUIOXYDE DE COBALT.....	535
Préparation.....	535
OXYDES DE COBALT INTERMÉDIAIRES.....	536
ACIDE COBALTIQUE.....	536
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE COBALT.....	537
Dosage du cobalt et du protoxyde de cobalt.....	538
Dosage du sesquioxyde de cobalt.....	539
Séparation de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de nickel.....	539
Séparation de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de chrome.....	540
Séparation de l'oxyde de cobalt et du sesquioxyde de fer.....	541
Séparation de l'oxyde de cobalt et du protoxyde de fer.....	542
Séparation de l'oxyde de cobalt et du protoxyde de manganèse.....	542
Séparation de l'oxyde de cobalt et de l'alumine.....	543
Séparation de l'oxyde de cobalt et de la magnésie.....	543
Séparation de l'oxyde de cobalt et de la chaux.....	544
Séparation de l'oxyde de cobalt et de la strontiane.....	544
Séparation de l'oxyde de cobalt et de la baryte.....	544
Séparation de l'oxyde de cobalt et des oxydes alcalins.....	544
CHLORURE DE COBALT.....	545
BROMURE DE COBALT.....	546
IODURE DE COBALT.....	546
FLUORURE DE COBALT.....	546
PROTOCYANURE DE COBALT.....	547
CYANURE DE COBALT INTERMÉDIAIRE.....	547
SULFOCYANURE DE COBALT.....	547
ACIDE HYDROCOBALTICYANIQUE.....	548
CYANOCOBALTIDE DE POTASSIUM.....	548
CYANOCOBALTIDE DE SODIUM.....	549
Cyanocobaltides d'ammonium et de baryum.....	549
SULFURES DE COBALT.....	549
PROTOSULFURE DE COBALT.....	549
SESQUISULFURE DE COBALT.....	550

BISULFURE DE COBALT.....	550
SÉLÉNIURE DE COBALT.....	550
PHOSPHURE DE COBALT.....	551
ARSÉNIURES DE COBALT.....	551
AZOTATE DE PROTOXYDE DE COBALT.....	551
AZOTATE DE SESQUIOXYDE DE COBALT.....	552
CHLORATE DE COBALT.....	552
BROMATE DE COBALT.....	553
IODATE DE COBALT.....	553
SULFATE DE COBALT.....	553
SULPITE DE COBALT.....	554
HYPOSULFATE DE COBALT.....	554
HYPOSULFITE DE COBALT.....	555
SÉLÉNIATE ET SÉLÉNITE DE COBALT.....	555
TELLURATE ET TELLURITE DE COBALT.....	555
PHOSPHATES DE COBALT.....	555
PHOSPHITE ET HYPOPHOSPHITE DE COBALT.....	556
ARSÉNIATE ET ARSÉNITE DE COBALT.....	556
CARBONATES DE COBALT.....	556
BORATE DE COBALT.....	558
SILICATE DE COBALT. — SAFRE.....	558
ALUMINATE DE COBALT.....	558
SMALT OU AZUR.....	558
CHROMATE DE COBALT.....	558
SULFOSELS DE COBALT.....	559
SULFARSÉNIATE DE COBALT.....	559
SULFARSÉNITE DE COBALT.....	559
SULFOCARBONATE DE COBALT.....	559
EXTRAIT DU TRAVAIL DE M. FREMY SUR LES BASES AMMONIACOBALTIQUES.....	559
SELS AMMONIACOBALTIQUES A BASE DE PROTOXYDE.....	563
CHLORURE AMMONIACOBALTIQUE.....	563
AZOTATE AMMONIACOBALTIQUE.....	563
SULFATE AMMONIACOBALTIQUE.....	563
SELS D'OXYCOBALTIAQUE.....	564
AZOTATE D'OXYCOBALTIAQUE.....	564
SULFATE D'OXYCOBALTIAQUE.....	565
CHLORHYDRATE D'OXYCOBALTIAQUE.....	565
SELS DE LUTÉOCOBALTIAQUE.....	565
AZOTATE DE LUTÉOCOBALTIAQUE.....	566
SULFATE DE LUTÉOCOBALTIAQUE.....	566
CHLORHYDRATE DE LUTÉOCOBALTIAQUE.....	566
SELS DE FUSCOBALTIAQUE.....	567
AZOTATE DE FUSCOBALTIAQUE.....	567
AZOTATE DE FUSCOBALTIAQUE GRENU.....	567
SULFATE DE FUSCOBALTIAQUE.....	568
CHLORHYDRATE DE FUSCOBALTIAQUE.....	568
CHLORHYDRATE DE FUSCOBALTIAQUE GRENU.....	568
SELS DE ROSÉOCOBALTIAQUE.....	568
AZOTATE DE ROSÉOCOBALTIAQUE.....	569
SULFATE ACIDE DE ROSÉOCOBALTIAQUE.....	569
SULFATE NEUTRE DE ROSÉOCOBALTIAQUE.....	570
CHLORHYDRATE DE ROSÉOCOBALTIAQUE.....	570
Oxyde de cobalt résultant de la décomposition des sels ammoniacobaltiques suroxygénés.....	570
Sels xanthocobaltiques.....	571

Sels purpurécobaltiques.....	571
PRINCIPAUX MINÉRAUX DE COBALT.....	573
Oxyde de cobalt.....	573
Arséniures.....	573
Arséniosulfures, cobalt gris.....	573
EXTRACTION DU COBALT.....	573
<b>URANIUM</b> .....	575
Propriétés.....	575
Préparation.....	575
COMBINAISONS DE L'URANIUM AVEC L'OXYGÈNE.....	576
SOUS-OXYDES D'URANIUM.....	576
PROTOXYDE D'URANIUM.....	576
OXYDE NOIR D'URANIUM.....	577
OXYDE VERT D'URANIUM.....	577
PEROXYDE D'URANIUM.....	577
Préparation.....	578
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS VERTS D'URANIUM (sels de protoxyde).....	580
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS JAUNES D'URANIUM (sels de peroxyde).....	580
Dosage du peroxyde d'uranium.....	581
Dosage du protoxyde d'uranium.....	582
Séparation des oxydes de l'uranium, des oxydes du cobalt, du nickel et du manganèse.....	583
Séparation des oxydes de l'uranium et des oxydes du fer.....	583
Séparation des oxydes de l'uranium, des oxydes du didyme, du lanthane et du cérium.....	584
Séparation des oxydes de l'uranium et de l'yttria.....	584
Séparation des oxydes de l'uranium et de la thorine.....	584
Séparation des oxydes de l'uranium et de la zircone.....	584
Séparation des oxydes de l'uranium et de la glucine.....	584
Séparation des oxydes de l'uranium et de l'alumine.....	585
Séparation des oxydes de l'uranium et de la magnésie.....	585
Séparation des oxydes de l'uranium, de la chaux et de la strontiane.....	585
Séparation des oxydes de l'uranium et de la baryte.....	585
Séparation des oxydes de l'uranium et des oxydes alcalins.....	586
PROTOCHLORURE D'URANIUM.....	586
PROTOMBROMURE D'URANIUM.....	586
PROTOIODURE D'URANIUM.....	587
Fluorure et cyanure d'uranium.....	587
Fluorure double de silicium et d'uranium.....	587
Cyanure double de fer et d'uranium.....	587
SULFURE D'URANIUM.....	587
AZOTATE D'URANIUM.....	587
PERCHLORATE ET CHLORATE D'URANIUM.....	588
BROMATE D'URANIUM.....	588
PERIODATE ET IODATE D'URANIUM.....	588
SULFATES DE PROTOXYDE D'URANIUM.....	588
SULFATE D'OXYDE VERT D'URANIUM.....	589
SULFATE DE PEROXYDE D'URANIUM.....	589
SULFATE DE PEROXYDE D'URANIUM ET DE POTASSE.....	590
Sulfate double d'uranium et de soude.....	590
Sulfate double d'uranium et d'ammoniaque.....	590
SULFITES D'URANIUM.....	590
SÉLÉNITE DE PEROXYDE D'URANIUM.....	590
TELLURATE DE PEROXYDE D'URANIUM.....	591
Tellurite de peroxyde d'uranium.....	591

PHOSPHATE DE PROTOXYDE D'URANIUM.....	591
PHOSPHATES DE PEROXYDE D'URANIUM.....	591
ARSÉNIATES D'URANIUM.....	592
CARBONATES D'URANIUM.....	592
Borate de protoxyde d'uranium.....	592
Borate de peroxyde d'uranium.....	593
CHROMATES D'URANIUM.....	593
SULFOSELS D'URANIUM.....	593
Sulfarséniate d'uranium.....	593
Sulfarsénite d'uranium.....	593
Sulfocarbonate d'uranium.....	593
<b>ZINC.....</b>	<b>594</b>
Propriétés.....	594
Préparation du zinc pur.....	596
Usages du zinc.....	597
<b>COMBINAISONS DU ZINC AVEC L'OXYGÈNE.....</b>	<b>597</b>
<b>SOUS-OXYDE DE ZINC.....</b>	<b>597</b>
<b>PROTOXYDE DE ZINC ANHYDRE.....</b>	<b>598</b>
Préparation.....	599
Usages.....	599
<b>HYDRATE D'OXYDE DE ZINC.....</b>	<b>599</b>
<b>BIOXYDE DE ZINC.....</b>	<b>601</b>
<b>CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE ZINC.....</b>	<b>601</b>
Dosage du zinc et de l'oxyde de zinc.....	603
Séparation de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de cobalt.....	604
Séparation de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de nickel.....	605
Séparation de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de chrome.....	605
Séparation de l'oxyde de zinc et du sesquioxyde de fer.....	606
Séparation de l'oxyde de zinc et du protoxyde de fer.....	606
Séparation de l'oxyde de zinc et du protoxyde de manganèse.....	606
Séparation de l'oxyde de zinc, de la zircone, de la thorine et de la glucine.....	607
Séparation de l'oxyde de zinc, des oxydes du cérium, du lanthane et du didyme.....	607
Séparation de l'oxyde de zinc et de l'alumine.....	607
Séparation de l'oxyde de zinc et de la magnésie.....	608
Séparation de l'oxyde de zinc et de la chaux.....	608
Séparation de l'oxyde de zinc et de la strontiane.....	608
Séparation de l'oxyde de zinc et de la baryte.....	609
Séparation de l'oxyde de zinc et des oxydes alcalins.....	609
<b>CHLORURE DE ZINC.....</b>	<b>609</b>
<b>OXYCHLORURES DE ZINC.....</b>	<b>609</b>
<b>BROMURE DE ZINC.....</b>	<b>611</b>
<b>IODURE DE ZINC.....</b>	<b>611</b>
<b>FLUORURE DE ZINC.....</b>	<b>612</b>
<b>CYANURE DE ZINC.....</b>	<b>612</b>
<b>SULFOCYANURE DE ZINC.....</b>	<b>614</b>
<b>SULFURE DE ZINC.....</b>	<b>614</b>
État naturel.....	615
<b>OXYSULFURES DE ZINC.....</b>	<b>615</b>
<b>SÉLÉNIURE DE ZINC.....</b>	<b>615</b>
<b>PHOSPHURE DE ZINC.....</b>	<b>616</b>
<b>AZOTURE DE ZINC.....</b>	<b>616</b>
<b>CARBURE DE ZINC.....</b>	<b>616</b>
<b>BOROAZOTURE DE ZINC.....</b>	<b>616</b>
<b>ALLIAGES DE ZINC.....</b>	<b>617</b>
<b>AZOTATE DE ZINC.....</b>	<b>618</b>

TABLE DES MATIÈRES.

XV

PERCHLORATE DE ZINC.....	619
CHLORATE DE ZINC.....	619
Hypochlorite de zinc.....	619
BROMATE DE ZINC.....	619
IODATE DE ZINC.....	620
SULFATE NEUTRE DE ZINC.....	620
Préparation.....	622
Usages.....	622
SULFATES DE ZINC BASIQUES.....	623
HYPOSULFATE DE ZINC.....	624
SULFITE DE ZINC.....	624
HYPOSULFITE DE ZINC.....	624
SÉLÉNIATE DE ZINC.....	625
SÉLÉNITE DE ZINC.....	625
Tellurite de zinc.....	625
PHOSPHATES DE ZINC.....	625
PHOSPHITE ET HYPOPHOSPHITE DE ZINC.....	626
ARSÉNIATE DE ZINC.....	626
CARBONATE NEUTRE DE ZINC.....	627
CARBONATES DE ZINC BASIQUES.....	627
BORATE DE ZINC.....	628
SILICATE DE ZINC.....	628
ALUMINATE DE ZINC.....	628
PERMANGANATE DE ZINC.....	629
FERRITE DE ZINC.....	629
CHROMATES DE ZINC.....	629
CHROMITE DE ZINC.....	630
FULMINATE DE ZINC.....	630
SULFOSELS DE ZINC.....	630
SULFOTELLURATE DE ZINC.....	630
HYPOSULFOPHOSPHITE DE ZINC.....	630
SULFARSÉNIATE ET SULFARSÉNITE DE ZINC.....	631
SULFOCARBONATE DE ZINC.....	631
MINÉRAIS DE ZINC.....	631
EXTRACTION DU ZINC.....	633
Méthode anglaise.....	634
Méthode belge.....	635
Méthode silésienne.....	636
LAMINAGE DU ZINC.....	638
FABRICATION ET USAGE DU BLANC DE ZINC.....	638
ESSAI D'UN MINÉRAI DE ZINC.....	642
<b>CADMIUM.....</b>	644
Historique.....	644
Propriétés.....	645
OXYDE DE CADMIUM.....	646
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE CADMIUM.....	647
Dosage du cadmium et de l'oxyde de cadmium.....	
Séparation de l'oxyde de cadmium, des oxydes du zinc, de l'uranium, du cobalt, du nickel, du chrome, du fer, du manganèse, des oxydes terreux et des oxydes alcalins.....	647
CHLORURE DE CADMIUM.....	648
BROMURE DE CADMIUM.....	649
IODURE DE CADMIUM.....	650
FLUORURE DE CADMIUM.....	650
CYANURE DE CADMIUM.....	650

Sulfocyanure de cadmium.....	651
SULFURE DE CADMIUM.....	651
SÉLÉNIURE DE CADMIUM.....	651
PHOSPHURE DE CADMIUM.....	651
ALLIAGES DE CADMIUM.....	651
• AZOTATE DE CADMIUM.....	652
AZOTITE DE CADMIUM.....	652
PERCHLORATE DM CADMIUM.....	653
CHLORATE DE CADMIUM.....	653
BROMATE DE CADMIUM.....	653
IODATE DE CADMIUM.....	653
SULFATE DE CADMIUM.....	658
SULFITE DE CADMIUM.....	655
HYPOSULFATE ET HYPOSULFITE DE CADMIUM.....	655
PHOSPHATES DE CADMIUM.....	655
PHOSPHITE ET HYPOPHOSPHITE DE CADMIUM.....	655
CARBONATE DE CADMIUM.....	656
Borate de cadmium.....	656
• CHROMATE DE CADMIUM.....	656
FULMINATE DE ZINC ET DE CADMIUM.....	656
SULFOSELS DE CADMIUM.....	656
Sulfotellurite de cadmium.....	656
Sulfarséniate et sulfarsénite de cadmium.....	656
Sulfocarbonate de cadmium.....	657
EXTRACTION DU CADMIUM.....	657
<b>TANTALE.</b> .....	658
Historique.....	658
Propriétés.....	658
Préparation.....	658
COMBINAISONS DU TANTALE AVEC L'OXYGÈNE.....	659
OXYDE DE TANTALE.....	659
ACIDE TANTALIQUE.....	659
TANTALATES DE POTASSE.....	661
TANTALATES DE SOUDE.....	662
TANTALATES D'AMMONIAQUE.....	662
Tantalate de baryte.....	663
Tantalate de magnésie.....	663
Tantalates d'argent et d'oxydule de mercure.....	663
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES TANTALATES ALCALINS.....	663
Dosage de l'acide tantalique.....	664
Séparation de l'acide tantalique des oxydes métalliques et des oxydes terreux..	665
Séparation de l'acide tantalique et des oxydes du fer et du manganèse.....	666
Séparation de l'acide tantalique et de la zircone.....	667
Séparation de l'acide tantalique, de la glucine, de l'alumine, de la magnésie et de la chaux.....	667
Séparation de l'acide tantalique et de la baryte.....	667
Séparation de l'acide tantalique et des oxydes alcalins.....	667
CHLORURE DE TANTALE.....	668
Bromure de tantale.....	669
FLUORURE DE TANTALE.....	669
SULFURE DE TANTALE.....	670
Cyanure de tantale.....	670
AZOTURE DE TANTALE.....	670
ALLIAGES DE TANTALE.....	671
SULFATE D'ACIDE TANTALIQUE.....	671

<b>NIOBIUM</b> .....	672
Historique.....	672
Propriétés.....	672
Préparation.....	673
<b>COMBINAISONS DU NIOBIUM AVEC L'OXYGÈNE</b> .....	673
<b>ACIDE HYPONIObIQUE</b> .....	673
<b>HYPONIObATES</b> .....	675
<b>HYPONIObATE DE POTASSE</b> .....	675
<b>HYPONIObATE DE SOUDE</b> .....	675
<b>HYPONIObATE DE PEROXYDE DE FER</b> .....	676
<b>ACIDE NIOBIQUE</b> .....	676
<b>NIOBATES</b> .....	677
<b>CARACTÈRES DISTINCTIFS DES HYPONIObATES</b> .....	678
<b>CARACTÈRES DISTINCTIFS DES NIOBATES</b> .....	680
Dosage de l'acide hyponiobique.....	681
Séparation de l'acide hyponiobique et de l'acide tantalique.....	682
Séparation de l'acide hyponiobique et des oxydes des métaux qui précèdent le tantale.....	682
Dosage de l'acide niobique.....	682
<b>HYPOCHLORURE DE NIOBIUM</b> .....	682
<b>CHLORURE DE NIOBIUM</b> .....	683
<b>BROMURES DE NIOBIUM</b> .....	684
<b>SESQUIFLUORURE DE NIOBIUM</b> .....	684
<b>FLUORURE DE NIOBIUM</b> .....	685
<b>CYANURES DE NIOBIUM</b> .....	686
<b>AZOTURE ET HYPOAZOTURE DE NIOBIUM</b> .....	686
<b>SULFATES DE NIOBIUM</b> .....	686
<b>TUNGSTÈNE</b> .....	687
Historique.....	687
Propriétés.....	687
Préparation.....	688
<b>COMBINAISONS DU TUNGSTÈNE AVEC L'OXYGÈNE</b> .....	688
<b>OXYDE DE TUNGSTÈNE</b> .....	688
<b>ACIDE TUNGSTIQUE</b> .....	689
<b>TUNGSTATES</b> .....	691
<b>TUNGSTATES DE POTASSE</b> .....	694
<b>TUNGSTATES DE SOUDE</b> .....	696
<b>TUNGSTATES ACIDES DE POTASSE ET DE SOUDE</b> .....	697
<b>TUNGSTATES D'AMMONIAQUE</b> .....	698
<b>TUNGSTATES ACIDES DE SOUDE ET D'AMMONIAQUE</b> .....	701
Tungstates de lithine, de baryte, de strontiane, de chaux, de magnésie.....	702
Tungstate double d'ammoniaque et de magnésie; tungstates d'alumine, de thoria, d'yttria, de manganèse, de fer; tungstate de fer et de manganèse (Wolfram).....	703
Tungstates de chrome, de nickel, de cobalt, d'uranium, de zinc, de cadmium; tungstate double de cadmium et d'ammoniaque.....	704
<b>OXYDE BLEU DE TUNGSTÈNE</b> .....	705
Tungstates doubles d'oxyde de tungstène et de potasse, d'oxyde de tungstène et de soude, d'oxyde de tungstène et de lithine.....	705
<b>ACIDE MÉTATUNGSTIQUE</b> .....	706
<b>MÉTATUNGSTATES</b> .....	706
<b>MÉTATUNGSTATES DE POTASSE</b> .....	708
<b>MÉTATUNGSTATE DE SOUDE</b> .....	709
<b>MÉTATUNGSTATE D'AMMONIAQUE</b> .....	709
Métatungstates de lithine, de baryte, de strontiane, de chaux.....	710

Métatungstates de magnésie, d'alumine, de glucine, de cérium, de lanthane, de didyme, de protoxyde de manganèse, de fer, de nickel, de cobalt, de zinc, de cadmium.....	711
COMBINAISONS DE L'ACIDE TUNGSTIQUE ET DE L'ACIDE SILICIQUE.....	711
SILICOTUNGSTATES.....	713
TUNGSTOSILICATES.....	713
SILICODÉCITUNGSTATES.....	714
Dosage de l'oxyde de tungstène et analyse de ses combinaisons.....	714
Dosage de l'acide tungstique.....	715
Séparation de l'acide tungstique et des oxydes métalliques proprement dits.....	716
Séparation de l'acide tungstique et des oxydes terreux.....	718
Séparation de l'acide tungstique et des oxydes alcalins.....	718
CHLORURES DE TUNGSTÈNE.....	719
BICHLORURE DE TUNGSTÈNE.....	719
PERCHLORURE DE TUNGSTÈNE.....	719
OXYCHLORURES DE TUNGSTÈNE.....	720
BROMURES DE TUNGSTÈNE.....	721
Oxybromures de tungstène.....	721
IODURE DE TUNGSTÈNE.....	721
FLUORURE DE TUNGSTÈNE.....	722
FLUOXYTUNGSTATES.....	722
SULFURES DE TUNGSTÈNE.....	724
Bisulfure de tungstène.....	724
Trisulfure de tungstène.....	724
SULFOTUNGSTATES.....	725
PHOSPHURES DE TUNGSTÈNE.....	726
AZOTURE DE TUNGSTÈNE.....	726
AMIDOAZOTURES DE TUNGSTÈNE.....	727
OXYAMIDOAZOTURE DE TUNGSTÈNE.....	727
AZOTATE DE TUNGSTÈNE.....	727
CHLORHYDRATE DE TUNGSTÈNE.....	728
SULFATE D'ACIDE TUNGSTIQUE.....	728
Phosphate d'acide tungstique.....	728
<b>MOLYBDÈNE</b> .....	729
Historique.....	729
Propriétés.....	729
COMBINAISONS DU MOLYBDÈNE AVEC L'OXYGÈNE.....	729
PROTOXYDE DE MOLYBDÈNE.....	730
DEUTOXYDE DE MOLYBDÈNE.....	730
ACIDE MOLYBDIQUE.....	731
MOLYBDATES.....	732
MOLYBDATES DE POTASSE.....	732
MOLYBDATES DE SOUDE.....	733
MOLYBDATES D'AMMONIAQUE.....	734
MOLYBDATES DE BARYTE.....	735
MOLYBDATE DE MAGNÉSIE.....	736
MOLYBDATE D'ALUMINE.....	736
MOLYBDATES DE MANGANÈSE ET DE FER.....	736
MOLYBDATE DE CHRÔME.....	737
MOLYBDATES DE DEUTOXYDE DE MOLYBDÈNE.....	737
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE MOLYBDÈNE.....	738
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE DEUTOXYDE DE MOLYBDÈNE.....	738
Dosage du molybdène.....	739
Séparation de l'acide molybdique et de l'acide tungstique.....	739
Séparation de l'acide molybdique et des oxydes métalliques proprement dits.....	740

Séparation du molybdène métallique et des autres métaux.....	740
Séparation de l'acide molybdique et des oxydes terreux.....	742
Séparation de l'acide molybdique et des oxydes alcalins.....	742
CHLORURES DE MOLYBDÈNE.....	742
PROTOCHLORURE DE MOLYBDÈNE.....	742
SESQUICHLORURE DE MOLYBDÈNE.....	744
BICHLORURE DE MOLYBDÈNE.....	744
BROMURES DE MOLYBDÈNE.....	746
IODURES DE MOLYBDÈNE.....	746
FLUORURES DE MOLYBDÈNE.....	747
CYANURE DE MOLYBDÈNE.....	748
SULFOCYANURE DE MOLYBDÈNE.....	748
SULFURES DE MOLYBDÈNE.....	748
BISULFURE DE MOLYBDÈNE.....	748
TRISULFURE DE MOLYBDÈNE.....	748
SULFOMOLYBDATES.....	749
QUADRISULFURE DE MOLYBDÈNE.....	752
HYPERSULFOMOLYBDATES.....	752
SÉLÉNIURE DE MOLYBDÈNE.....	753
PHOSPHURE DE MOLYBDÈNE.....	753
AZOTURES DE MOLYBDÈNE.....	753
AZOTATES DE MOLYBDÈNE.....	754
SULFATES DE MOLYBDÈNE.....	754
PHOSPHATES DE MOLYBDÈNE.....	755
ARSÉNIATES DE MOLYBDÈNE.....	755
BORATES DE MOLYBDÈNE.....	756
CHROMATES DE MOLYBDÈNE.....	756
TUNGSTATE DE MOLYBDÈNE.....	756
<b>VANADIUM.....</b>	758
Historique.....	758
Propriétés.....	758
Préparation.....	758
<b>COMBINAISONS DU VANADIUM AVEC L'OXYGÈNE.....</b>	759
PROTOXYDE DE VANADIUM.....	759
DEUTOXYDE DE VANADIUM.....	759
ACIDE VANADIQUE.....	760
VANADATES.....	762
VANADATES DE POTASSE.....	762
VANADATES DE SOUDE.....	762
VANADATES DE LITHINE.....	763
VANADATES D'AMMONIAQUE.....	763
VANADATES DE BARYTE.....	764
VANADATES DE STRONTIANE.....	764
VANADATES DE CHAUX.....	764
VANADATES DE MAGNÈSIE.....	765
VANADATES D'ALUMINE, DE GLUCINE, DE ZIRCONÉ.....	765
VANADATES DE THORINE ET D'YTRIA.....	765
VANADATES DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.....	765
VANADATES DE FER.....	766
VANADATES DE NICKEL ET DE COBALT.....	766
VANADATES D'URANIUM, DE ZINC, DE CADMIUM.....	766
COMBINAISONS DE L'ACIDE VANADIQUE AVEC LES ACIDES.....	766

OXYDES DE VANADIUM INTERMÉDIAIRES.....	767
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE BIOXYDE DE VANADIUM.....	767
Dosage du vanadium et de ses combinaisons oxygénées.....	767
Séparation de l'acide vanadique et des oxydes métalliques proprement dits.....	768
Séparation de l'acide vanadique et de la baryte.....	769
Séparation de l'acide vanadique et des oxydes alcalins fixes.....	769
DICHLORURE DE VANADIUM.....	770
PERCHLORURE DE VANADIUM.....	770
BROMURE DE VANADIUM.....	771
Iodure de vanadium.....	771
FLUORURES DE VANADIUM.....	771
CYANURE DE VANADIUM.....	772
Ferrocyanure de vanadium.....	772
Ferricyanure de vanadium.....	772
BISULFURE DE VANADIUM.....	772
TRISULFURE DE VANADIUM.....	772
AZOTURES DE VANADIUM.....	773
AZOTATE DE VANADIUM.....	773
SULFATES DE DEUTOXYDE DE VANADIUM.....	773
SULFATES D'ACIDE VANADIQUE.....	774
PRÉPARATION DES COMPOSÉS DE VANADIUM.....	775
<b>ÉTAIN</b> .....	777
Préparation de l'étain pur.....	778
Usages de l'étain.....	780
COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC L'OXYGÈNE.....	780
HYDRATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.....	780
OXYDE D'ÉTAIN ANHYDRE.....	780
ACIDE MÉTASTANNIQUE.....	782
MÉTASTANNATES.....	782
MÉTASTANNATE DE POTASSE.....	783
MÉTASTANNATE DE SOUDE.....	783
MÉTASTANNATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.....	783
ACIDE STANNIQUE.....	784
STANNATES.....	785
STANNATE DE POTASSE.....	786
Préparation.....	786
STANNATE DE SOUDE.....	786
STANNATE D'AMMONIAQUE.....	786
STANNATE DE BARYTE.....	787
Stannate de chaux.....	787
Stannate de magnésie.....	787
Stannate de manganèse.....	787
Stannate de fer.....	787
Stannate de zinc.....	787
Stannate de protoxyde d'étain.....	787
STANNATE DE CHROME. — PINK-COLOR.....	788
STANNATE DE COBALT. — CŒRULEUM.....	788
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'ÉTAIN AU MINIMUM.....	789
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'ÉTAIN AU MAXIMUM.....	790
Dosage de l'étain et de ses composés oxygénés.....	791
Séparation de l'étain des autres métaux.....	793
Séparation de l'acide stannique des acides du vanadium et du molybdène.....	794
Séparation de l'acide stannique des acides hyponiobique, tungstique et tantanique.....	794

Séparation de l'étain et du zinc .....	795
Séparation de l'étain et de l'uranium.....	795
Séparation de l'étain et du fer.....	795
Séparation de l'étain et du manganèse.....	796
Séparation de l'étain et de l'aluminium.....	797
Séparation de l'acide stannique et de la magnésie.....	797
Séparation de l'acide stannique et de la chaux.....	797
Séparation de l'acide stannique de la strontiane et de la baryte.....	797
Séparation de l'acide stannique et des oxydes alcalins.....	798
Séparation du protoxyde d'étain et de l'acide stannique.....	798
PROTOCHLORURE D'ÉTAÏN.....	799
Préparation.....	801
BICHLORURE D'ÉTAÏN.....	802
Préparation.....	804
Usages.....	804
Combinaisons du bichlorure d'étain avec les chlorures métalliques.....	804
BROMURES D'ÉTAÏN.....	805
PROTOIODURE D'ÉTAÏN.....	805
DEUTOIODURE D'ÉTAÏN.....	806
FLUORURES D'ÉTAÏN.....	807
CYANURES D'ÉTAÏN.....	807
SULFURES D'ÉTAÏN.....	807
PROTOSULFURE D'ÉTAÏN.....	808
Préparation.....	808
SESQUISULFURE D'ÉTAÏN.....	808
BISULFURE D'ÉTAÏN.....	809
SÉLÉNIURE D'ÉTAÏN.....	810
PHOSPHURES D'ÉTAÏN.....	810
ARSÉNIURES D'ÉTAÏN.....	810
SILICIURE D'ÉTAÏN.....	811
ALLIAGES D'ÉTAÏN.....	811
AZOTATE DE PROTOXYDE D'ÉTAÏN.....	812
AZOTATE DE BIOXYDE D'ÉTAÏN.....	812
IODATE DE PROTOXYDE D'ÉTAÏN.....	812
SULFATE DE PROTOXYDE D'ÉTAÏN.....	812
SULFATE DE BIOXYDE D'ÉTAÏN.....	813
SULFITE ET HYPOSULFITE D'ÉTAÏN.....	813
SÉLÉNITE DE BIOXYDE D'ÉTAÏN.....	813
PHOSPHATE DE PROTOXYDE D'ÉTAÏN.....	813
PHOSPHITES D'ÉTAÏN.....	814
ARSÉNIATES D'ÉTAÏN.....	814
Arsénite de bioxyde d'étain.....	814
CARBONATE D'ÉTAÏN.....	814
Borate de protoxyde d'étain.....	815
CHROMATE DE PROTOXYDE D'ÉTAÏN.....	815
MOLYBDATE ET VANADATE D'ÉTAÏN.....	815
SULFOSELS D'ÉTAÏN.....	815
Sulfotellurites d'étain.....	815
Sulfarséniates d'étain.....	815
Sulfarsénites d'étain.....	815
Sulfocarbonates d'étain.....	816
Sulfotungstates d'étain.....	816
Sulfomolybdates d'étain.....	816
Hypersulfomolybdates d'étain.....	816

MINÉRAIS D'ÉTAÏN.....	816
Acide stannique naturel.....	816
MÉTALLURGIE DE L'ÉTAÏN.....	816
Fusion du minéral d'étain au fourneau à manche.....	818
Fusion du minéral d'étain au four à réverbère.....	819
ESSAI D'UN MINÉRAL D'ÉTAÏN.....	820
FER-BLANC.....	821
Moisé.....	821

FIN DE LA TABLE.





00039968



