

dessiccation, il se réduit en une poudre noire, attirable à l'aimant. Soumis à une température élevée, l'oxyde magnétique fond sans décomposition.

L'oxyde magnétique doit être considéré comme une combinaison de protoxyde et de sesquioxyde de fer; il correspond à l'oxyde rouge de manganèse, Mn^2O^3, MnO . On connaît, du reste, plusieurs oxydes doubles qui correspondent à l'oxyde magnétique et qui sont formés par la combinaison d'un protoxyde et d'un sesquioxyde.

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 noir qui porte le nom de *battitures de fer*; cet oxyde est, comme l'oxyde magnétique, formé par la combinaison du sesquioxyde de fer avec le protoxyde.

Le protoxyde de fer se combine avec l'alumine et le sesquioxyde de fer équivalent à équivalent et donne des composés isomorphes de l'oxyde magnétique de fer.

On obtient de même des corps isomorphes de cet oxyde en combinant un équivalent de sesquioxyde de fer avec un équivalent de magnésie, d'oxyde de zinc ou de protoxyde de manganèse.

Acide ferrique. FeO^3 .

Equiv. = 52.

On a cru pendant longtemps que le fer, en se combinant avec l'oxygène, ne pouvait former que des oxydes basiques; mais on a découvert une combinaison de fer et d'oxygène plus oxygénée que le sesquioxyde, et qui a été nommée *acide ferrique* (1).

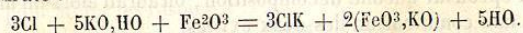
L'acide ferrique n'est pas connu à l'état de liberté; il n'existe qu'en combinaison avec les bases et forme des sels qui sont représentés d'une manière générale par la formule FeO^3, MO .

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 : $2FeO^3 = Fe^2O^3 + O^2$.

C'est en déterminant le poids du sesquioxyde de fer qui se dépose 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;
- 2° En calcinant du fer avec du 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 :



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

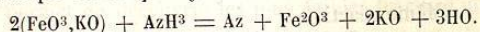
Le ferrate de potasse est très-soluble dans l'eau; sa dissolution est d'un très-beau rouge. Un excès d'alcali le précipite, sans l'altérer, sous la forme de flocons noirs; aussi, dans la préparation précédente, on ajoute de temps en temps des fragments de potasse, afin de déterminer la précipitation du ferrate de potasse qu'on recueille et qu'on dessèche sur de la porcelaine déglacée.

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 de matières organiques, par l'action des acides même les plus faibles.

Les alcalis et les hypochlorites donnent de la fixité au ferrate de potasse.

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

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 baryte, 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 les plus grandes analogies avec celles de l'acide manganique et des manganates, et la découverte de l'acide ferrique a établi une analogie de plus entre le fer et le manganèse.

CARACTÈRES DES SELS DE FER

Sels de protoxyde.

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

Le meilleur procédé de préparation d'un sel de fer au minimum pur consiste à introduire du fil de fer dans un flacon portant 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 d'eau acidulée, et, lorsqu'on emploie la dissolution du sel de fer, avoir le 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 de sous-sel de peroxyde de fer. L'acide nitrique, les convertit, déjà à froid, en sels de sesquioxyde, et les colore en brun.

La chaleur rouge les décompose.

Potasse. — Précipité blanc, verdâtre, soluble dans un excès de réactif, se transformant à l'air, d'abord en hydrate vert d'oxyde magnétique, et ensuite en hydrate de sesquioxyde de fer qui est rouge-brun.

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. La présence des sels ammoniacaux empêche la précipitation.

Carbonates alcalins, phosphates alcalins. — Précipité blanc verdissant à l'air. Le carbonate de baryte n'agit pas à froid sur les solutions des sels de protoxyde de fer soustraites à l'action de l'air.

Cyanure de potassium. — Précipité rouge-brun, soluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc bleuâtre, devenant bleu à l'air à la longue, et immédiatement sous l'influence du chlore.

Cyanoferride de potassium. Précipité bleu.

Tannin. — Il ne se forme pas d'abord de précipité; la liqueur exposée à l'air devient d'un bleu noirâtre.

Acide sulfhydrique. — Ne précipite pas les solutions acides des sels de protoxyde de fer.

Sulfhydrate d'ammoniaque et sulfures solubles. — Précipité noir de protosulfure, insoluble dans un excès de réactif.

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.

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

Chlorure d'or. — Précipité d'or métallique

Sels de sesquioxyde de fer.

Les sels de sesquioxyde de fer neutres sont d'une couleur jaune ou jaune rougeâtre. Leur dissolution rougit toujours la teinture de de tournesol.

Une forte chaleur décompose les sels de sesquioxyde.

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

Soude, ammoniaque. — Même réaction.

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

Le carbonate de baryte précipite complètement, même à froid, les sels de fer au maximum, ce qui permet de séparer le fer du manganèse.

Cyanure de potassium. — Précipité rouge-brun, soluble dans un excès de réactif.

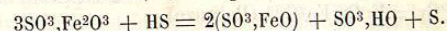
Cyanoferrure de potassium. — Précipité de bleu de Prusse.

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

Sulfocyanure 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 d'un noir bleuâtre (encre).

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



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

Succinate et 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 sulfhydrate d'ammoniaque; pour reconnaître alors le 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.

Chlorures de fer.

Il existe deux chlorures de fer; tous deux sont volatils.

Le *protochlorure* FeCl s'obtient à l'état anhydre en faisant passer du gaz chlorhydrique sec sur du fer chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. Il se dépose dans les parties froides du tube en écailles blanches nacrées.

Le *protochlorure hydraté* se prépare en dissolvant le fer dans

l'acide chlorhydrique et évaporant la dissolution. On obtient des prismes obliques à base rhombe d'un vert bleuâtre qui ont pour formule $\text{FeCl} + 4\text{HO}$.

Le *perchlorure* de fer anhydre Fe^2Cl^3 se prépare en faisant arriver un excès de chlore sur du fer chauffé au rouge; on l'obtient ainsi sous forme de belles paillettes d'un rouge foncé. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se sublime un peu au-dessus de 100° . Chauffé dans un courant d'oxygène, il se transforme en sesquioxyde de fer avec dégagement de chlore; dans un courant de vapeur d'eau, il donne de l'acide chlorhydrique et du sesquioxyde de fer cristallisé.

Le sesquichlorure hydraté s'obtient en traitant le fer par l'eau régale, ou en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de protochlorure de fer. Par évaporation de la dissolution concentrée, il se dépose des cristaux jaune orangé qui ont pour composition $\text{Fe}^2\text{Cl}^3 + 12\text{HO}$.

La solution de ce dernier chlorure est employée avec succès en médecine contre les hémorrhagies et comme caustique dans les maladies de la gorge.

Cyanures de fer. — Cyanoferrures. — Cyanoferrides. — Bleu de Prusse.

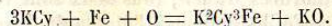
Les cyanures de fer correspondent aux oxydes de fer; ils sont représentés par les formules suivantes :

Protocyanure FeCy . — Sesquicyanure Fe^2Cy^3 . — Cyanure magnétique $\text{Fe}^3\text{Cy}^4 = \text{FeCy}, \text{Fe}^2\text{Cy}^3$ (Pelouze).

Cyanoferrure de potassium. $\text{K}^2\text{Cy}^3\text{Fe} + 3\text{HO}$.

Le protocyanure de fer se combine avec le cyanure de potassium, et forme un sel jaune que l'on nomme *cyanoferrure de potassium*, ou *ferrocyanure de potassium*, et qui a pour formule $\text{K}^2\text{Cy}^3\text{Fe} + 3\text{HO} = 2\text{KCy}, \text{FeCy} + 3\text{HO}$.

Ce sel, appelé souvent *prussiate de potasse*, est employé en grandes quantités dans l'industrie. On le prépare en chauffant, en présence du fer, un mélange de carbonate de potasse et de matières animales; il se forme, aux dépens de l'azote et du carbone contenus dans ces matières, du cyanogène qui se combine à la potasse et donne du cyanure de potassium, lequel au contact du fer et de l'oxygène de l'air produit de la potasse et du cyanoferrure de potassium :



On lessive la masse, et on obtient des cristaux de cyanoferrure de potassium par l'évaporation des eaux de lavage.

On prépare aussi en grand le prussiate de potasse en chauffant du charbon chargé d'une dissolution de carbonate de potasse

dans un courant d'azote qu'on se procure en faisant passer de l'air atmosphérique sur du coke incandescent qui le dépouille de son oxygène; le charbon se combine avec l'azote sous l'influence de la potasse et donne du cyanure de potassium; on chauffe ensuite ce dernier produit avec de l'eau et du carbonate de fer natif qui se trouve abondamment dans certaines localités; on obtient ainsi une dissolution de cyanoferrure de potassium.

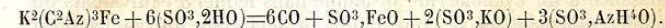
Le cyanoferrure de potassium cristallise en octaèdres droits à base carrée de couleur jaune-citron. Il est soluble dans 12 fois son poids d'eau froide et dans 4 fois son poids d'eau bouillante.

Chauffé à 100° , il perd ses 3 équivalents d'eau et devient blanc; au rouge sombre, il dégage de l'azote et laisse un résidu formé de cyanure de potassium et de carbure de fer.

Chauffé avec un corps oxydant comme le bioxyde de manganèse, il se forme du sesquioxyde de fer et du cyanate de potasse.

Le chlore le décompose en chlorure de potassium et cyanoferride.

L'acide sulfurique concentré le décompose en donnant de l'oxyde de carbone et des sulfates de potasse, de fer et d'ammoniaque :



Le cyanoferrure de potassium a tout d'abord été considéré comme un cyanure double de potassium et de fer, et avait pour formule $2\text{KCy} + \text{FeCy} + \text{Ag}$.

Cette hypothèse est inadmissible si l'on remarque que ce produit ne présente en rien les propriétés vénéneuses des cyanures solubles, et qu'en outre la présence du fer ne peut y être décelée par l'emploi des réactifs qui servent à en manifester l'existence. Il n'en est plus de même en ce qui concerne le potassium, les réactifs se comportant à l'égard de ce composé comme ils le font avec les différents sels de potasse.

Partant de ces observations, Gay-Lussac fut conduit à considérer ce composé comme résultant de la combinaison du potassium avec un radical particulier qu'il désigna sous le nom de *cyanoferre* et dont il exprima la composition par la formule Cy^3Fe .

Le cyanoferrure de potassium dut dès lors être représenté par la formule $\text{K}^2, \text{Cy}^3\text{Fe}$, dans ce composé, le potassium existant seul à l'état sensible et pouvant être remplacé par un autre métal.

En effet, si dans la dissolution du cyanoferrure de potassium on verse un sel de cuivre, il se précipite immédiatement des flocons brun-marron, qui ont pour composition $\text{Cu}^2\text{Cy}^3\text{Fe}$. Remplace-t-on le sel de cuivre par des sels de plomb ou d'argent, on obtient des précipités blancs qui ont pour formules $\text{Pb}^2, \text{Cy}^3\text{Fe}$ et $\text{Ag}^2\text{Cy}^3\text{Fe}$, et de même pour tous les métaux des cinq dernières sections.

Ces précipités possédant des colorations qui leur sont particulières, on conçoit tout le parti qu'on peut tirer d'un pareil réactif au point de vue de l'analyse qualitative, aussi ce produit est-il fort employé dans les laboratoires.

Si l'on fait passer un courant d'acide sulfhydrique à travers de l'eau tenant en suspension du cyanoferrure de plomb, il se forme du sulfure noir de plomb et l'eau retient en dissolution un acide que l'évaporation abandonne sous forme de paillettes blanches nacrées et qui a pour composition H^2Cy^3Fe . C'est l'acide cyanoferrhydrique, qui, en présence d'un oxyde quelconque, reproduit un cyanoferrure. Cet acide se conduit donc comme un véritable hydracide bibasique.

Cyanoferride de potassium. $K^3Cy^6Fe^2$

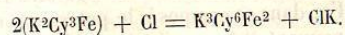
Le sesquicyanure de fer peut, comme le protocyanure, se combiner avec le cyanure de potassium et former un sel que l'on nomme *cyanoferride de potassium*, ou *ferricyanure de potassium*, et qui est représenté par la formule suivante : $K^3Cy^6Fe^2 = 3KCy, Fe^2Cy^3$. Ce sel sert, comme le précédent, de réactif pour caractériser les métaux; versé dans une dissolution métallique, il donne naissance à un cyanoferride insoluble dans lequel 3 équivalents du métal remplacent les 3 équivalents de potassium qui se trouvent dans le cyanoferride de potassium.

Gay-Lussac fut amené, par des raisons analogues à celles que nous avons exposées précédemment, à considérer le cyanoferride de potassium comme formé de la combinaison du potassium avec un radical Cy^6Fe^2 .

En faisant passer de l'acide sulfhydrique à travers de l'eau tenant en suspension du cyanoferride de plomb, on obtient du sulfure de plomb et un hydracide tribasique que l'on peut avoir cristallisé par l'évaporation de la solution et qui a pour formule $H^3Cy^6Fe^2$.

Le cyanoferride de potassium est le meilleur réactif que l'on puisse employer pour caractériser un sel de fer au minimum qui est précipité en bleu (bleu de Turnbull), tandis que les sels de fer au maximum ne sont pas précipités.

Le cyanoferride de potassium s'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de cyanoferrure de potassium :

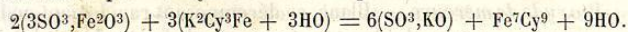


La dissolution évaporée donne des cristaux rouges de cyanoferride de potassium, sous forme de prismes à base rhombe.

Le cyanoferride de potassium est employé en teinture pour obtenir la couleur dite *bleu de France*.

On donne le nom de *bleu de Prusse* à un composé bleu que l'on peut considérer comme formé par la combinaison du protocyanure

avec le sesquicyanure de fer. Le bleu de Prusse a pour formule $Fe^7Cy^9 + 9HO$; on le prépare en précipitant un sel de fer au maximum par le cyanoferrure de potassium



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.

Le bleu de Prusse est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé, il se décompose en donnant de l'eau, du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque. La potasse le décompose en sesquioxyle de fer et cyanoferrure de potassium.

L'acide oxalique le dissout et forme une belle encre bleue.

Il est employé en teinture.

Nous donnons ici deux tableaux indiquant les couleurs des précipités formés par le cyanoferrure et le cyanoferride de potassium dans les dissolutions métalliques.

Couleurs des précipités formés par le cyanoferrure de potassium dans les dissolutions métalliques. — *Sels de magnésium, calcium, strontium, baryum.* — Précipité blanc cristallin dans les liqueurs très-concentrées; pas de précipité dans les liqueurs étendues.

Yttrium. — Précipité blanc, pas de précipité avec l'acétate.

Cérium. — Précipité blanc.

Lanthane. — Précipité blanc.

Thorium. — Précipité 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, bleuissant à l'air.

Palladium. — Olive.

Or. — Blanc.

Platine. — Blanc.

Couleurs des précipités formés par le cyanoferride de potassium dans les dissolutions métalliques.

Sels de protoxyde de fer. — Bleu.

Sesquioxycide de fer. — Coloration brune sans précipité.

— *uranium.* — Brun rougâtre.

— *titane.* — Jaune brunâtre.

— *manganèse.* — Gris brunâtre foncé.

— *cobalt.* — Brun rougeâtre foncé.

— *nickel.* — Brun jaunâtre.

— *cuivre.* — Brun jaunâtre sale.

— *mercure.* — Jaune.

— *argent.* — Jaune orangé.

— *bismuth.* — Brun jaunâtre.

— *zinc.* — Jaune orangé.

— *étain.* — Blanc.

Sulfures de fer.

Le soufre a une grande affinité pour le fer : ces deux corps se combinent en plusieurs proportions; nous ne parlerons que des sulfures les plus importants.

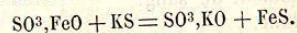
Protosulfure de fer. FeS.

Équiv. = 44.

Ce sulfure s'obtient artificiellement en chauffant dans un creuset un mélange, à parties égales, de fer et de soufre. Lorsque la masse est en pleine fusion, on la coule sur une plaque. Le protosulfure ainsi préparé est cassant et présente un reflet métallique. Il sert pour la préparation de l'acide sulfhydrique.

C'est encore du protosulfure de fer qui se forme lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange intime de fleur de soufre et de limaille de fer arrosé avec une petite quantité d'eau, comme dans l'expérience du volcan de Lémeri.

On peut l'obtenir encore en précipitant un sel de protoxyde de fer par un sulfure alcalin :



Le protosulfure ainsi préparé est noir, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins; cette dissolution est d'un beau vert.

Exposé à l'air, il absorbe l'oxygène et se transforme en sulfate de fer.

Sesquisulfure de fer. Fe²S³.

Équiv. = 104.

On prépare ce sulfure en faisant passer, à la température de 100°, un courant d'acide sulfhydrique sur du sesquioxycide de fer. Le sesquisulfure de fer est d'une couleur grisâtre, tirant sur le jaune; il n'est pas attirable par l'aimant; quand on le chauffe, il se décompose en dégageant du soufre et se transforme en pyrite magnétique.

On peut le préparer par voie humide, en versant un sel de sesquioxycide de fer dans un sulfure alcalin.

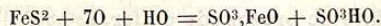
Ce sulfure se trouve dans la nature uni au protosulfure de cuivre et constitue ainsi la *pyrite de cuivre*, qui est le minerai de cuivre le plus abondant.

Bisulfure de fer. FeS².

Équiv. = 60.

Ce composé est le plus important de tous les sulfures de fer. Il est très-abondant dans la nature et porte le nom de *pyrite*.

La pyrite est dimorphe : tantôt elle est cristallisée en cubes de couleur jaune d'or, c'est la *pyrite martiale*, dont la densité est de 4,98, et qui est assez dure pour faire feu au briquet; tantôt elle affecte la forme de prismes droits à base rhombe, de couleur jaune pâle, c'est la *pyrite blanche*. A cet état elle s'altère lentement au contact de l'air, en absorbe l'oxygène et se transforme en sulfate de fer en se délitant :



On peut préparer artificiellement la pyrite en chauffant avec précaution le protosulfure de fer avec la moitié de son poids de soufre.

On l'a obtenue cristallisée en petits octaèdres d'un jaune de lait, 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 (Wöhler).

On a pu aussi reproduire la pyrite cristallisée par des procédés galvaniques.

On obtient encore du bisulfure de fer en faisant passer de l'acide sulfhydrique sur du peroxyde de fer porté à une température qui doit dépasser 100°. Si l'on opère sur de l'oxyde de fer cristallisé, le sulfure conserve la forme cristalline de l'oxyde. Cette transfor-

mation se réalise souvent dans la nature; on l'appelle *épigénie*. Le phénomène inverse peut également se présenter; on trouve le sulfure de fer transformé en oxyde et ayant la forme de la pyrite.

La pyrite n'est attaquée que par l'acide azotique, l'eau régale et l'acide sulfurique concentré et bouillant.

Lorsqu'on calcine la pyrite à l'abri de l'air, elle perd une partie de son soufre et se transforme en pyrite magnétique : $3\text{FeS}^2 = 2\text{S} + \text{Fe}^3\text{S}^4$. Grillée à l'air, elle dégage de l'acide sulfureux, et se change en peroxyde de fer.

Les pyrites sont employées dans la fabrication de l'acide sulfurique; lorsqu'on les grille à l'air, il se dégage de l'acide sulfureux que l'on fait arriver dans les chambres de plomb, et si la température a été assez élevée, il ne reste que du sesquioxyde de fer. Elles peuvent servir aussi à la préparation du soufre; par 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.

Pyrite magnétique. Fe^3S^4 .

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 résultant de la combinaison du protosulfure et du sesquisulfure de fer. $\text{Fe}^3\text{S}^4 = \text{FeS}, \text{Fe}^2\text{S}^3$.

La pyrite magnétique est le plus stable de tous les sulfures de fer; elle peut être obtenue artificiellement en chauffant du fer jusqu'au rouge blanc, et en introduisant le métal dans un creuset où se trouve du soufre en fusion: le sulfure de fer tombe au fond du creuset, où il vient se rassembler.

La pyrite magnétique se produit toujours sous forme de petits cristaux couleur de bronze, dans les vases de fer ou de fonte où l'on distille du soufre.

Sulfate de protoxyde de fer. $\text{FeO}, \text{SO}^3 + 7\text{H}_2\text{O}$.

L'acide sulfurique ne se combine qu'en une seule proportion avec le protoxyde de fer; ce sulfate est neutre: on l'appelait autrefois *couperose verte*, *vitriol vert*.

Le sulfate de fer a une saveur styptique; il n'est pas vénéreux; il est soluble dans deux fois son poids d'eau froide, et dans les trois quarts de son poids d'eau bouillante. Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques qui contiennent 45,5 pour 100 d'eau, ou 7 équivalents.

Si le sulfate de fer cristallise à la température de 80° en présence d'un excès d'acide, il ne retient plus que 3 équivalents d'eau.

Lorsqu'on chauffe à 100° le sulfate de fer, il perd 6 équivalents d'eau, mais le septième équivalent résiste à cette température, et

n'est expulsé que vers 300° ; 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 forme d'une poudre blanche cristalline, quand on verse dans sa dissolution de l'alcool ou de l'acide sulfurique concentré; ce précipité retient 1 équivalent d'eau.

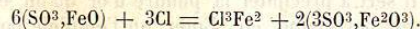
Le sulfate de fer porté au rouge sombre se décompose et produit du peroxyde de fer, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique anhydre : $2(\text{SO}^3, \text{FeO}) = \text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{SO}^2 + \text{SO}^3$. Comme on n'arrive jamais, dans l'industrie, à dessécher complètement le sulfate de fer, l'acide sulfurique qui se dégage dans cette calcination retient toujours une certaine quantité d'eau. (Voir *Acide sulfurique de Nordhausen*.)

Une dissolution de sulfate de fer exposée à l'air absorbe l'oxygène, devient d'un vert foncé, et laisse bientôt déposer un sous-sulfate de peroxyde de fer : $2(\text{SO}^3, \text{FeO}) + \text{O} = 2\text{SO}^3, \text{Fe}^2\text{O}^3$.

Lorsque l'action de l'air est prolongée, le sulfate de fer peut se transformer complètement en un mélange de deux sulfates de sesquioxyde, l'un neutre et l'autre basique. Aussi, lorsqu'on veut conserver une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, on doit la préparer avec de l'eau bouillie et par suite exempte d'oxygène dissous, et la recueillir dans des flacons que l'on remplit entièrement et que l'on bouche avec soin.

L'affinité du sulfate de fer pour l'oxygène explique pourquoi il réduit le chlorure d'or et précipite le métal à l'état pulvérulent.

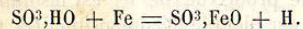
Tous les corps oxydants, tels que le chlore, les acides hypoazotique et azotique, transforment le sulfate de protoxyde de fer en sulfate de peroxyde :



Le sulfate de fer absorbe très-facilement le bioxyde d'azote et se colore en brun: cette absorption a lieu généralement avec tous les sels de fer au minimum, et 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 par l'action des alcalis.

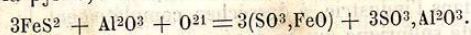
Le sulfate de sesquioxyde de fer peut être ramené à l'état de sulfate de protoxyde ou bien en faisant traverser la dissolution par un courant d'acide sulfhydrique qui produit un dépôt de soufre, ou bien en la faisant bouillir avec de la limaille de fer.

Préparation. — On peut obtenir le sulfate de protoxyde de fer en traitant le fer par l'acide sulfurique étendu :



Mais on prépare ordinairement ce sel en exposant à l'air des pyrites efflorescentes, des pyrites préalablement grillées, ou des schistes pyriteux, 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 à 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. (Voyez *Alun*.)

Le sulfate de fer fabriqué en grand 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 met 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.

Usages. — Le sulfate de fer est employé pour produire l'acide sulfurique de Nordhausen et le colcothar. Il sert à préparer les cuves d'indigo et entre dans la préparation des fonds noirs en teinture, dans celle de beaucoup de mordants et de couleurs ferrugineuses; il est employé dans la fabrication du bleu de Prusse et de l'encre. Il sert à précipiter la poudre d'or qu'on emploie dans la peinture sur porcelaine, etc. Enfin, on l'emploie pour désinfecter les fosses d'aisances.

Carbonate de fer. FeO, CO^2 .

Équiv. = 58.

On trouve le carbonate de fer dans la nature. Il est souvent cristallisé en rhomboèdres, comme le spath d'Islande, de là le nom de *fer spathique* qu'il porte communément. Il est ordinairement mélangé avec des carbonates isomorphes de manganèse, de magnésie et de chaux. Ses cristaux sont souvent jaunes, mais parfois bruns et noirs.

Le carbonate de fer est considéré comme un minerai de fer d'excellente qualité. Il se rencontre en rognons ou en amas dans les terrains houillers. Il constitue presque tous les minerais de fer que l'on exploite en Angleterre.

Le carbonate de protoxyde de fer est insoluble dans l'eau; on peut le préparer 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, en absorbant de l'oxygène et dégageant de l'acide carbonique.

On peut obtenir 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 (de Sénarmont).

Le carbonate de fer est soluble dans une eau qui contient de l'acide carbonique. Beaucoup d'eaux ferrugineuses renferment du carbonate de fer dissous à la faveur de l'acide carbonique.

Fortement chauffé il se décompose en donnant de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone; le résidu est de l'oxyde de fer magnétique.

EXTRACTION DU FER

On donne le nom de *minerai de fer* à toute substance contenant assez de fer pour que son exploitation puisse être faite 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 l'autre de ces corps. On exploite cependant un minerai formé d'hydrate de peroxyde de fer et de phosphate de fer; il donne des fontes phosphoreuses, applicables à certains usages.

Les seuls minerais exploités généralement sont :

L'oxyde de fer magnétique, Fe^2O^3 , très abondant en Suède et en Norvège;

Le peroxyde de fer anhydre, Fe^2O^3 , appelé *fer oligiste* lorsqu'il est cristallisé en rhomboèdres brillants, comme on le trouve à l'île d'Elbe, et à Framont, dans les Vosges; *hématite rouge*, lorsque sa structure est fibreuse, et *ocre rouge*, s'il est en masses amorphes et terreuses; c'est cette dernière variété qui est la plus commune.

L'hydrate de peroxyde de fer, $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{HO}$ (*limonite*, *fer oolithique*, ou *hématite brune*), abondamment répandu en Bourgogne, en Franche-Comté et dans le Berry.

Le carbonate de protoxyde de fer (*fer spathique* ou *fer carbonaté des houillères*), FeO, CO^2 , que l'on rencontre à Saint-Étienne, dans les Pyrénées, et dans la plupart des mines d'Angleterre.

Les métallurgistes divisent les minerais de fer en deux espèces principales, les *mines terreuses* et les *mines en roches*. Les premières sont formées par de l'hydrate de peroxyde de fer; les secondes comprennent toutes les autres espèces.