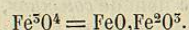


sulfate de magnésie ou du sulfate de plomb et un fondant comme le fluorure de calcium, chasse l'acide sulfurique, qui se dégage anhydre si la température n'est pas trop élevée, ou se décompose en acide sulfureux et oxygène, si la température est très élevée.

**978. Usages.** — Le sesquioxyde de fer naturel, anhydre ou hydraté, est un des minerais de fer les plus importants. L'hématite rouge est de plus employée pour les peintures grossières, sous le nom d'ocre rouge ou de sanguine. La variété fibreuse sert pour brunir les métaux.

**979. Oxyde magnétique** ( $\text{Fe}^{\text{v}}\text{O}^4$  —  $\text{Fe}^{\text{v}}\text{O}^4$ ). — L'oxyde magnétique ou pierre d'aimant se rencontre dans la nature, cristallisé en octaèdres réguliers, doués de l'éclat métallique; il forme des montagnes entières en Suède et en Norwège. On l'obtient artificiellement soit en faisant brûler du fer dans l'oxygène (55), soit en faisant passer un courant de vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge (81).

Sa poussière est noire, attirable à l'aimant. Soumis à une température élevée, l'oxyde magnétique fond sans décomposition. Cet oxyde est regardée comme une combinaison de protoxyde et de sesquioxyde :



M. Moissan, en chauffant le sesquioxyde de fer à 350° ou à 440° dans une atmosphère d'hydrogène ou d'oxyde de carbone, obtient un oxyde magnétique attaquant par l'acide azotique et se transformant, par grillage, en sesquioxyde, propriété que ne possède pas l'oxyde magnétique préparé à haute température.

**COMPOSÉS ISOMORPHES.** — On obtient des corps isomorphes de l'oxyde magnétique de fer en combinant 1 équiv. de protoxyde de fer avec 1 équiv. d'alumine ou de sesquioxyde de chrome; de même qu'en combinant 1 équiv. de sesquioxyde de fer avec 1 équiv. de magnésie, d'oxyde de zinc ou de protoxyde de manganèse.

**980. Usages.** — Le fer magnétique est le meilleur minerai de fer, parce qu'il se trouve généralement très pur; il donne les fers et les aciers les plus purs et les plus recherchés. Il constitue les aimants naturels.

**981. Acide ferrique** ( $\text{FeO}^3$  —  $\text{FeO}^3$ ). — Cet acide, non encore isolé, s'obtient, à l'état de ferrate de potasse, quand on fait passer un courant de chlore sur du sesquioxyde de fer hydraté, tenu en suspension dans la potasse. Le ferrate de potasse est une poudre noire qui, en se dissolvant dans l'eau, donne une liqueur rouge (M. Fremy).

#### SULFURES DE FER.

**982. Protosulfure de fer** ( $\text{FeS}$  —  $\text{FeS}$ ). — Ce corps, qui existe dans certains fers météoriques, se prépare artificiellement, en fondant ensemble, dans un creuset chauffé au rouge, poids égaux de limaille de fer et de soufre en fleur. La masse refroidie et concassée en petits fragments est employée pour la préparation de l'acide sulphydrique (267).

**983. Bisulfure de fer** ( $\text{FeS}^2$  —  $\text{FeS}^2$ ). — Le bisulfure de fer se rencontre très abondamment dans la nature, où il est connu sous le nom de *pyrite*. La pyrite est dimorphe : souvent elle se présente en cristaux cubiques jaune d'or, d'un très bel éclat; c'est la pyrite martiale. Elle est alors assez dure pour faire feu au briquet; on s'en est servi quelquefois comme pierre à fusil. Autrefois on taillait cette pyrite pour objets d'ornement.

L'autre forme cristalline de la pyrite est le prisme droit à base rhombe. Cette pyrite est d'un jaune verdâtre; on l'appelle pyrite blanche ou *marcassite*; elle s'altère peu à peu au contact de l'air; elle gonfle et se délite en se transformant en sulfate de fer. La pyrite blanche se rencontre aussi fréquemment en rognons et en masses mamelonnées.

Le bisulfure de fer, calciné en vase clos, donne du soufre (258) et laisse pour résidu du sulfure magnétique  $3\text{FeS}^2 = 2\text{S} + \text{Fe}^{\text{v}}\text{S}^4$ . Ce procédé est employé en grand dans les pays où la pyrite est abondante.

C'est par le grillage des pyrites blanches que l'on obtient une partie du sulfate de fer du commerce (987). C'est également par le grillage des pyrites que l'on prépare, dans beaucoup d'usines (250), l'acide sulfureux nécessaire à la fabrication de l'acide sulfurique. Il se forme dans ce grillage un peu d'acide sulfurique (Plattner, Scheurer-Kestner).

#### CHLORURES DE FER.

**984. Protochlorure de fer** ( $\text{FeCl}$  —  $\text{FeCl}^2$ ). — On l'obtient anhydre en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique sec sur du fer chauffé au rouge dans un tube de porcelaine ( $\text{Fe} + \text{Cl} = \text{FeCl} + 41\text{c}$ ). Il se dépose dans les parties froides du tube, en écailles blanches nacrées. On prépare le protochlorure hydraté en dissolvant le fer dans l'acide chlorhydrique et évaporant la dissolution verte; il se dépose des prismes obliques à base rhombe, d'un vert bleuâtre, dont la formule est  $\text{FeCl} + 4\text{HO}$ . Il existe également un hydrate  $\text{FeCl} + 2\text{HO}$  (M. Sabatier).

**985. Sesquichlorure de fer** ( $\text{Fe}^{\text{v}}\text{Cl}^3$  —  $\text{Fe}^{\text{v}}\text{Cl}^3$ ). — On prépare le sesquichlorure de fer en faisant passer un courant rapide de chlore sur des pointes de fer chauffées dans une cornue tubulée en verre vert. Le sesquichlorure produit avec incandescence ( $\text{Fe}^{\text{v}} + \text{Cl}^3 = \text{Fe}^{\text{v}}\text{Cl}^3 + 96\text{c}$ ) se condense dans le col de la cornue en tablettes brillantes d'un rouge foncé. Le chlorure anhydre se sublime un peu au-dessus de 100°. La densité de sa vapeur est 11,59 (H. Deville et L. Troost).

Le sesquichlorure de fer anhydre est soluble dans l'alcool.

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.

On obtient le sesquichlorure de fer hydraté en dissolvant le fer dans l'eau régale, ou en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de protochlorure de fer. La dissolution concentrée par la cha-

leur, à consistance sirupeuse, donne par refroidissement lent des cristaux rouge orangé dont la formule est  $\text{Fe}^2\text{Cl}^5 + 5\text{HO}$  (Fritsche). La dissolution concentrée par l'évaporation à froid donne des cristaux jaune orangé, dont la formule est  $\text{Fe}^2\text{Cl}^5 + 12\text{HO}$ .

Le sesquichlorure de fer coagule le sang. On l'emploie en médecine.

#### CARBONATE DE FER ( $2\text{FeO}, \text{C}^2\text{O}^4$ . — $\text{FeCO}^5$ ).

**986. État naturel.** — Le carbonate de protoxyde de fer se rencontre dans la nature, au milieu des filons qui traversent les terrains anciens. Il est cristallisé en rhomboédres, analogues au spath d'Islande ou carbonate de chaux; on lui donne le nom de *fer spathique*. C'est un excellent minerai de fer. Il est presque le seul employé en Angleterre, où il se rencontre dans le voisinage de la houille.

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.

Quand on verse, à la température ordinaire, du carbonate de soude dans une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, on obtient un carbonate blanc amorphe qui, au contact de l'air, absorbant de l'oxygène, dégage de l'acide carbonique, et se transforme en sesquioxyde de fer<sup>1</sup>.

Le carbonate de fer existe en dissolution dans les eaux ferrugineuses carbonatées. Ce sel est employé en médecine, il est plus facilement dissous par les acides de l'estomac que les autres préparations ferrugineuses.

#### SULFATE DE FER ( $2\text{FeO}, \text{S}^2\text{O}^6 + 7\text{H}^2\text{O}^2$ . — $\text{FeSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$ ).

**987. Préparation.** — Le sulfate de fer, appelé aussi *vitriol vert* ou *couperose verte*, s'obtient soit par la dissolution du fer dans l'acide sulfurique étendu, soit par l'oxydation (*grillage*) des pyrites au contact de l'air.

**Premier procédé.** — On utilise les tournures de fer que fournit le tournage ou le forage du fer. L'acide sulfurique employé est l'acide étendu et impur qui reste, comme résidu, dans l'épuration des huiles ou du pétrole. On concentre la dissolution jusqu'à ce qu'elle abandonne, par refroidissement, des cristaux de sulfate de fer.

**Second procédé.** — On grille des pyrites de nature très différente.

Si la pyrite est en masse compacte, ou en rognons, sans mélange de terre, on la soumet d'abord à une distillation qui donne du soufre que l'on recueille.

La pyrite blanche, pure, est entassée en énorme amas, que l'on mouille de temps en temps, jusqu'à ce que la matière ait une teinte grise.

La pyrite terreuse est disposée en tas, par couches alternatives, avec du combustible qui, en brûlant, active l'oxydation.

Lorsque, au bout de plusieurs mois, la transformation en sulfate est complète, on soumet la masse à des lavages méthodiques dans des ci-

<sup>1</sup> De Sénarmont a obtenu artificiellement le carbonate de fer cristallisé en opérant comme pour le carbonate de magnésie (930).

ternes, et on obtient une dissolution marquant 30° Baumé. On concentre par la chaleur, et, quand la liqueur marque 40°, on la porte aux cristalliseurs. Les eaux mères servent pour faire de nouvelles dissolutions.

Les cristaux sont impurs; ils contiennent du cuivre, dont on peut débarrasser le sulfate, en le faisant digérer avec de la limaille de fer.

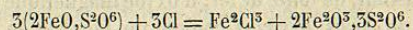
**988. Propriétés.** — Le sulfate de fer a une saveur styptique et astringente; il cristallise en prismes obliques à base rhombe, de couleur vert émeraude, contenant  $7\text{H}^2\text{O}^2$ . Ces cristaux se dissolvent dans 1,4 p. d'eau à la température ordinaire, et dans un tiers de leur poids d'eau à 100°. Chauffés à 100°, ils perdent  $6\text{H}^2\text{O}^2$ ; le septième ne se dégage que vers 300°. Le sel devient alors blanc.

Chauffé au rouge sombre, le sulfate de fer se décompose en sesquioxyde de fer, acide sulfureux et acide sulfurique.

Les cristaux de sulfate de fer, exposés à l'air humide, absorbent peu à peu de l'oxygène et se recouvrent d'une couche ocreuse de sous-sulfate de sesquioxyde de fer :  $2\text{FeO}, \text{S}^2\text{O}^6 + \text{O} = \text{Fe}^2\text{O}^5, \text{S}^2\text{O}^6$ .

Ce sous-sulfate se forme encore plus rapidement, lorsqu'une dissolution de sulfate de protoxyde de fer est exposée à l'air. Aussi doit-on, quand on veut obtenir et conserver une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, préparer cette dissolution avec de l'eau bouillie, et la conserver dans des flacons pleins et bien bouchés.

L'oxydation du sulfate de fer se fait très rapidement par l'acide azotique ou par le chlore. Avec ce dernier corps, par exemple, on a :



La facile oxydation du sulfate de fer explique comment ce sel réduit les sels d'or et en précipite le métal à l'état pulvérulent.

Le sulfate de protoxyde de fer absorbe le bioxyde d'azote et se colore en brun en donnant  $2(2\text{FeO}, \text{S}^2\text{O}^6) + \text{AzO}^2$  (M. Péligot), ou  $5(2\text{FeO}, \text{S}^2\text{O}^6) + 2\text{AzO}^2$  (M. Gay), suivant la température à laquelle on opère. Cette réaction permet de reconnaître des traces d'azotate dans une liqueur : on y verse de l'acide sulfurique et des cristaux de vitriol vert : la coloration est rose, s'il y a seulement des traces d'azotate; elle est d'un brun très foncé, s'il y en a une quantité notable.

Le sulfate de sesquioxyde de fer peut être ramené à l'état de sulfate de protoxyde, soit par un courant d'acide sulfhydrique, qui donne un dépôt de soufre, soit par l'ébullition avec de la limaille de fer.

Le sulfate de sesquioxyde de fer, aussi neutre que possible, forme avec les matières organiques des composés très stables et imputrescibles. De là son emploi pour coaguler le sang dans les abattoirs et le transformer en engrais.

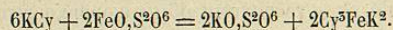
**989. Usages.** — Le vitriol vert est employé en teinture : il forme la base de presque toutes les couleurs noires. On en emploie de grandes quantités pour la fabrication du bleu de Prusse, et pour préparer les

cuves d'indigo. Il est l'élément principal de l'encre ordinaire. C'est avec lui qu'on obtient l'acide sulfurique fumant de Nordhausen et le colcothar ou rouge d'Angleterre. Il sert pour désinfecter les fosses d'aisances.

**FERROCYANURE DE POTASSIUM** ( $\text{Cy}^5\text{FeK}^2 + 3\text{HO}$ ).

**990. Préparation.** — Pour obtenir le ferrocyanure de potassium on commence par calciner en vase clos, avec du carbonate de potasse, les débris de matières animales, comme le sang, les rognures de cuir ou de corne; il se forme du cyanure de potassium, qu'on enlève, en lessivant avec de l'eau bouillante, la masse calcinée. On fait ensuite bouillir cette lessive avec du fer au contact de l'air; il y a absorption d'oxygène<sup>1</sup>; il se produit de la potasse et du ferrocyanure de potassium.

On aurait pu ajouter du sulfate de protoxyde de fer à la lessive; il se serait alors formé du sulfate de potasse et du ferrocyanure :



En concentrant par évaporation, on obtient le ferrocyanure cristallisé avec 3 équivalents d'eau  $\text{Cy}^5\text{FeK}^2 + 3\text{HO}$ .

C'est un corps jaune citron, cristallisé en octaèdres droits à base carrée. Il est soluble dans 12 fois son poids d'eau froide et dans 4 fois son poids d'eau bouillante. Il est inaltérable à l'air, à la température ordinaire. Chauffé à 100°, il perd ses trois équivalents d'eau et devient blanc; au rouge sombre, il fond, dégage de l'azote et laisse un résidu formé de cyanure de potassium, de fonte de fer, d'oxyde magnétique et de charbon.

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

Le chlore le décompose en chlorure de potassium et ferricyanure (991).

L'acide sulfurique concentré le décompose en donnant de l'oxyde de carbone, et des sulfates de potasse, de fer et d'ammoniaque (437).

Le ferrocyanure de potassium forme un précipité blanc bleuâtre dans les sels de protoxyde de fer, et un précipité bleu dans ceux de sesquioxyde.

Le ferrocyanure de potassium produit dans certaines dissolutions métalliques des précipités, dans lesquels le potassium seul est déplacé et remplacé. C'est ainsi qu'avec les sels de plomb il donne un ferrocyanure blanc  $\text{Cy}^5\text{FePb}^2 + 3\text{HO}$ . Ce corps se conduit donc en présence des sels comme les chlorures, bromures, iodures ou cyanures alcalins.

**ACIDE FERROCYANHYDRIQUE**  $\text{Cy}^5\text{FeH}^2$ . — Un équiv. de ferrocyanure de potassium dissous, traité par 2 équiv. d'acide chlorhydrique, donne du chlorure de potassium et de l'acide ferrocyanhydrique. On agite ensuite avec de l'éther; l'acide se précipite en flocons blancs qu'on filtre et qu'on lave avec de l'eau saturée d'éther. On le sèche dans le vide.

Cet acide se conduit comme un véritable hydracide bibasique. Les

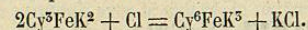
1. Une partie de l'oxygène absorbé peut résulter de la décomposition de l'eau avec dégagement d'hydrogène.

*Linon*

2 équivalents d'hydrogène peuvent être remplacés par deux équivalents d'un même métal ou de métaux différents.

Dans tous ces composés, le fer n'est pas décelé par ses réactifs ordinaires. Pour expliquer ce fait, Gay-Lussac a admis dans les ferrocyanures l'existence d'un radical composé, le *ferrocyanogène* ( $\text{Cy}^5\text{Fe}$ ) jouant le rôle d'un corps simple comme le cyanogène.

**991. Ferricyanure de potassium** ( $\text{Cy}^6\text{Fe}^2\text{K}^3$ ). — Ce corps prend naissance quand on fait passer un courant de chlore dans une solution étendue de ferrocyanure de potassium. On continue la réaction jusqu'à ce que la dissolution ne précipite plus les sels de sesquioxyde de fer. La liqueur concentrée laisse déposer le ferricyanure, et il reste en dissolution du chlorure de potassium :



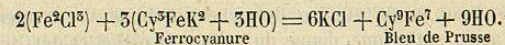
C'est un corps solide, cristallisé en prismes à base rhombe, soluble dans 5,8 son poids d'eau froide, et mieux dans l'eau bouillante.

Ce corps, dissous dans l'eau, donne avec diverses solutions salines des précipités caractéristiques, dans lesquels le potassium est seul remplacé par un autre métal : ainsi, avec les sels de protoxyde de fer il donne le corps ( $\text{Cy}^6\text{Fe}^2\text{Fe}^3$ ), connu sous le nom de bleu de Turnbull. Avec les sels de plomb il donne du ferricyanure de plomb,  $\text{Cy}^6\text{Fe}^2\text{Pb}^3$ , impur.

**ACIDE FERRICYANHYDRIQUE**,  $\text{Cy}^6\text{Fe}^2\text{H}^3$ . — Cet acide est tribasique, on l'obtient mêlé d'acide bromhydrique en traitant par le brome une dissolution d'acide ferrocyanhydrique (M. Joannis). Les autres procédés de préparation donnent des produits encore moins purs.

Le fer est masqué dans ces composés comme dans les ferrocyanures, aussi a-t-on admis l'existence d'un radical composé, le *ferricyanogène* ( $\text{Cy}^6\text{Fe}^2$ ), analogue au *ferrocyanogène*.

**992. Bleu de Prusse.** — Le bleu de Prusse, découvert à Berlin, en 1710, par Diesbach, se produit quand on fait agir le ferrocyanure de potassium sur un sel de sesquioxyde de fer :



Le bleu de Prusse du commerce a une belle couleur bleue, avec des reflets de cuivre. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé, il se décompose en donnant de l'eau, du carbonate et cyanhydrate d'ammoniaque. Les acides faibles ne l'attaquent pas; concentrés, ils le décomposent. L'acide oxalique le dissout et forme une belle encre bleue. La potasse le décompose en sesquioxyde de fer et ferrocyanure de potassium. Il est employé en teinture.

**993. Caractères des sels de protoxyde de fer.** — Les sels de protoxyde de fer sont verts quand ils sont hydratés, blancs quand ils sont anhydres. Leurs dissolutions ont une saveur styptique et astringente; elles s'oxydent au contact de l'air, en donnant un sel ba-

sique jaunâtre de sesquioxyde, qui se dépose sur les parois du vase.

Dans les sels de protoxyde de fer, les alcalis produisent un précipité gris verdâtre, qui se transforme en rouille. Les sulfures alcalins et le sulfhydrate d'ammoniaque donnent un précipité noir de sulfure de fer.

Le cyanure jaune donne un précipité blanc qui bleuit à l'air.

**994. Caractères des sels de sesquioxyde de fer.** — Les sels de sesquioxyde de fer sont jaunes ou rouges. Les alcalis y donnent un précipité jaune rougeâtre d'hydrate de sesquioxyde de fer.

L'acide sulfhydrique les ramène à l'état de sels de protoxyde avec dépôt de soufre. Les sulfures alcalins y produisent un précipité noir.

Le cyanure jaune donne un précipité bleu. Le cyanure rouge ne donne pas de précipité. La noix de galle forme un précipité noir.

**NICKEL** (Ni = 29,5. — Ni = 59).

A côté du fer se placent deux métaux, le nickel et le cobalt, qui s'accompagnent fréquemment; ils sont plus tenaces que le fer: leur protoxyde forme des sels isomorphes des sels de fer; leur sesquioxyde n'est pas basique.

**995. État naturel; extraction.** — Le nickel a été découvert en 1751 par Cronstedt, dans un arséniure (*Kupfer-nickel*, *nickéline*) Ni As. En France il existe des minerais de nickel dans les Pyrénées, les Alpes et en Algérie. On a trouvé en Nouvelle-Calédonie des mines de silicate de magnésie et de nickel (*Garnierite*). On traite ce minerai par l'eau régale, on évapore ensuite à sec, ce qui rend la silice insoluble; on reprend par l'acide chlorhydrique étendu et on filtre; on ajoute un excès d'ammoniaque qui précipite l'alumine et le fer sans les redissoudre; on refiltre, puis on sature par l'acide sulfhydrique. Le précipité de sulfure de nickel redissout dans l'acide chlorhydrique avec un peu d'acide azotique, donne le chlorure de nickel.

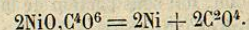
On trouve dans le commerce, comme résidu de la préparation du smalt (**1006**), un sulfo-arséniure de nickel (*Speiss*), que l'on traite comme l'arséniure naturel.

Pour extraire le nickel de l'arséniure de nickel, on commence par chauffer ce minerai avec du soufre et du carbonate de potasse, ou avec du pentasulfure de potassium; il se forme du sulfure double d'arsenic et de potassium, soluble dans l'eau, et du sulfure de nickel insoluble. Ce dernier, grillé et traité par l'acide sulfurique, donne du sulfate de nickel et de l'acide sulfhydrique (Wöhler). En traitant ce sulfate par la potasse, on obtient l'oxyde de nickel hydraté du commerce.

En réduisant l'oxyde de nickel par le charbon dans un creuset brasqué, on obtient le nickel du commerce, qui contient un peu de cobalt, de cuivre et de fer.

Pour séparer le cobalt du nickel, on concentre d'abord la solution saline des deux oxydes, et on la neutralise exactement par la potasse; on ajoute ensuite une solution saturée de nitrite de potasse en excès; et, après avoir acidulé par l'acide acétique, on laisse reposer pendant vingt-quatre heures. Le cobalt s'est précipité à l'état azotite double de cobalt et de potasse, on le recueille sur un filtre, on le lave avec une solution de chlorure de potassium. La liqueur filtrée qui contient le nickel donnera, par la potasse caustique, l'oxyde de nickel hydraté. Le précipité est employé sous le nom de jaune de cobalt dans la peinture à l'aquarelle.

Si l'on veut avoir du nickel pur, on traite l'oxyde de nickel par l'acide oxalique, et on chauffe l'oxalate, qui donne de l'acide carbonique et du nickel:



Le nickel réduit, chauffé au feu de forge le plus vif, dans un creuset en chaux vive, se rassemble en un culot métallique.

**996. Propriétés.** — Le nickel est un métal blanc grisâtre, à cassure fibreuse. C'est le plus dur des métaux après le manganèse et le chrome; sa densité est 8,27; elle augmente jusqu'à 8,66 par l'écrasement. Il est ductile et malléable. Ce métal est moins fusible que le fer, mais plus que le manganèse. Il est magnétique à la température ordinaire et perd cette propriété vers 250°.

Il ne s'oxyde pas à l'air à froid, mais il s'oxyde à une température élevée. Il se combine, sous l'influence de la chaleur, avec le charbon, en donnant une espèce de fonte. Il se combine avec le chlore, le soufre ou l'arsenic. Il se dissout dans les acides sulfurique et chlorhydrique. Il devient passif, comme le fer, au contact de l'acide azotique concentré.

Le nickel provenant de l'oxyde de nickel, réduit par le gaz hydrogène, est pulvérent et s'enflamme au contact de l'air comme le fer pyrophorique.

**NICKELAGE.** — Pour protéger contre l'altération à l'air les métaux oxydables, tels que le fer, on les recouvre de nickel par la décomposition, à l'aide de la pile, du sulfate double de nickel et d'ammoniaque (M. Becquerel, M. Adam).

On emploie le nickel pour former un alliage appelé *packjong* ou *maillechort*, qui imite l'argent et qui contient 50 de cuivre, 25 de nickel, 25 de zinc.

**997. Protoxyde de nickel** (NiO — NiO). — On obtient le protoxyde de nickel anhydre en calcinant fortement l'azotate ou le carbonate de nickel.

L'oxyde de nickel anhydre est d'un gris verdâtre; son hydrate est vert comme, il se dissout dans l'ammoniaque en formant une liqueur bleue.

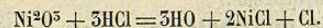
L'oxyde de nickel est réduit au rouge par l'hydrogène, et à la température d'un feu de forge par le charbon. Il se dissout dans le borax en lui communiquant une coloration rouge orange à chaud, jaune pâle à froid.

On a trouvé dans la nature un hydrate de nickel cristallisé, vert émeraude

**998. Sesquioxyde de nickel** (Ni<sup>2</sup>O<sup>3</sup> — Ni<sup>2</sup>O<sup>3</sup>). — On prépare le sesquioxyde de nickel en soumettant à une calcination modérée l'azotate de nickel NiO, AzO<sup>5</sup> + 6HO cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques; on l'obtient encore, en laissant quelque temps l'hydrate de protoxyde en contact avec du chlore ou un hypochlorite alcalin.

Il est noir et se décompose par la chaleur en protoxyde et en oxygène.

Au contact des acides azotique ou sulfurique, il se décompose en oxygène et protoxyde qui s'unit à l'acide. Traité par l'acide chlorhydrique, il donne du chlore et du protochlorure de nickel:



**Oxyde magnétique** (Ni<sup>3</sup>O<sup>4</sup>). — Cet oxyde s'obtient par l'action de l'oxygène sur le nickel métallique ou sur son chlorure à la température de 440° (M. Baubigny).

**999. Chlorure de nickel** (NiCl — NiCl<sup>2</sup>). — On obtient le chlorure anhydre en faisant passer un courant de chlore sec sur du nickel chauffé au rouge (Ni + Cl = NiCl + 37c,3). On obtient l'hydrate en dissolvant l'oxyde dans l'acide chlorhydrique. Le chlorure anhydre est jaune d'or, il se sublime en paillettes cristallines; il est décomposé au rouge par le gaz hydrogène.

Il se dissout dans l'eau par une ébullition prolongée. La dissolution exposée à l'air donne des cristaux vert émeraude  $\text{NiCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Le chlorure vert devient aune, soit en se déshydratant, soit sous l'action de la chaleur en vase clos.

**1000. Sulfate de nickel** ( $2\text{NiO}, \text{S}^2\text{O}^6 + 7\text{H}^2\text{O}^2$ . —  $\text{NiSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$ ). — Ce sel cristallise vers  $15^\circ$  en prismes à base rhombe. A une température plus élevée, il cristallise avec  $6\text{H}^2\text{O}^2$ .

Le sulfate double de nickel d'ammoniaque sert au nickelage (996).

**1001. Caractères des sels de nickel.** — Les sels de nickel sont à base de protoxyde. Anhydres, ils sont jaunes : les sels dissous sont verts. Ils ont une réaction acide. La potasse et les carbonates alcalins y produisent un précipité vert pomme. L'ammoniaque colore les dissolutions en bleu ou en violet. Les sulfures alcalins y produisent un précipité noir.

**COBALT** (Co = 29,5. — Co = 59).

**1002. État naturel, extraction.** — Le cobalt a été découvert en 1756 par Brandt. On le trouve à l'état d'arséniure CoAs (*smalline*) et de sulfarséniure  $\text{CoAs}, \text{CoS}^2$  (*cobalt gris, cobaltine*).

On obtient le cobalt en opérant comme pour le nickel : on chauffe l'arséniure de cobalt avec du carbonate de potasse et du soufre, il se produit du sulfarséniure de potassium soluble dans l'eau et du sulfure de cobalt. Ce dernier, lavé et traité par l'acide sulfurique, donne un sulfate d'où la potasse précipite l'oxyde de cobalt hydraté du commerce.

En calcinant l'oxyde de cobalt avec du charbon on obtient le métal. Pour l'avoir pur, on précipite l'oxyde de cobalt, contenant un peu d'oxyde de nickel, par l'acide oxalique. On redissout les deux oxalates dans l'ammoniaque et on laisse évaporer lentement l'ammoniaque; l'oxalate de nickel se précipite le premier en bleu verdâtre; quand la teinte du précipité qui se forme devient rose, on décante la liqueur, qui abandonne alors de l'oxalate de cobalt pur. On décompose l'oxalate de cobalt par la chaleur.

Le cobalt ainsi obtenu, chauffé dans un creuset de chaux, au feu de forge le plus violent, donne un culot métallique (H. Sainte-Claire Deville).

Le cobalt pur est blanc d'argent, très malléable. Sa densité est 8,6. Il est magnétique à la température ordinaire; il est aussi peu fusible que le fer. Il est inaltérable à l'air froid, mais il s'oxyde au rouge.

Il se dissout dans les acides chlorhydrique, sulfurique ou azotique étendus, avec dégagement d'hydrogène. En présence de l'acide azotique concentré, le cobalt devient passif comme le fer et le nickel.

Il se combine facilement avec le chlore, le soufre ou l'arsenic.

L'oxyde de cobalt, réduit au rouge par un courant de gaz hydrogène, donne du cobalt pulvérulent pyrophorique. Le cobalt pyrophorique peut dissoudre 100 fois son volume d'hydrogène.

**1003. Protoxyde de cobalt** ( $\text{CoO}$ . —  $\text{CoO}$ ). — On le prépare anhydre en calcinant au rouge le carbonate de cobalt. Anhydre, il est vert foncé; hydraté, il est rose. Il est réduit par l'hydrogène au rouge.

Il se dissout dans le borax (fig. 583) en donnant un verre d'un beau bleu.

En se combinant avec la magnésie, il donne un composé rose.

— l'alumine, — bleu.

— l'oxyde de zinc, — vert (de Rihmann).

L'oxyde de cobalt sert à colorer en bleu les verres et la porcelaine.

**1004. Sesquioxyde de cobalt** ( $\text{Co}^2\text{O}^3$ . —  $\text{Co}^2\text{O}^3$ ). — Le sesquioxyde de cobalt est noir; chauffé avec l'acide chlorhydrique, il dégage du chlore; chauffé avec le chlorure de chaux, il dégage de l'oxygène. On l'obtient en calcinant légèrement l'azotate de cobalt, ou en laissant digérer l'hydrate de protoxyde dans un flacon plein de chlore.

Oxyde magnétique ( $\text{Co}^3\text{O}^4$ . —  $\text{Co}^3\text{O}^4$ ). — Il s'obtient par la calcination ménagée du sesquioxyde.

**1005. Chlorure de cobalt** ( $\text{CoCl}$  —  $\text{CoCl}^2$ ). — On l'obtient en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le protoxyde, le sesquioxyde ou le carbonate de cobalt. La dissolution est rouge; elle donne des cristaux ayant pour formule  $\text{CoCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ ; concentrée, elle devient bleue sous l'influence de la chaleur. Ces changements de couleur font employer le chlorure de cobalt et le chlorure de nickel pour faire des *encres sympathiques*.

Lorsqu'on écrit avec une dissolution étendue de chlorure de nickel ou de cobalt, les caractères ne sont pas visibles, grâce à la faible coloration de la liqueur, mais si on chauffe le papier, le chlorure se concentre, et prend une couleur intense. Les caractères disparaissent de nouveau quand le papier, en se refroidissant, absorbe l'humidité de l'air.

Avec le chlorure de nickel, les caractères apparaissent en jaune; ils apparaissent en bleu, quand ils ont été tracés avec le chlorure de cobalt. Les caractères tracés avec un mélange de ces deux chlorures apparaissent en vert.

**1006. Smalt ou azur.** — C'est un silicate de potasse et de cobalt.

Pour l'obtenir, on grille le minerai de cobalt (sulfarséniure de cobalt contenant un peu de nickel) de manière à le débarrasser de la plus grande partie de l'arsenic, qui se volatilise. Le résidu est calciné avec du sable blanc et de la potasse dans un creuset. La masse fondue se sépare en deux couches; l'inférieure, d'apparence métallique, et que l'on appelle *speiss*, est de l'arséniure de nickel impur contenant environ 50 de nickel, 40 d'arsenic et du soufre avec un peu de cobalt, de cuivre, etc.; elle sert à l'extraction du nickel. Au-dessus se trouve une masse vitreuse bleue, qui contient environ 70 pour 100 de silice, 6,5 de protoxyde de cobalt, 20 de potasse et de soude et un peu d'alumine, de nickel et de fer. Ce verre bleu (*smalt*) est broyé entre des meules et réduit en poudre fine. Cette matière, mise en suspension dans l'eau, donne des poudres d'autant plus fines et d'un bleu d'autant plus clair, qu'elles se déposent plus lentement. Ce *bleu d'azur* est employé pour la peinture sur porcelaine.

Le *bleu Thénard* s'obtient en calcinant un mélange intime de phosphate de cobalt et d'alumine gélatineuse.

**1007. Sulfate de cobalt** ( $2\text{CoO}, \text{S}^2\text{O}^6 + 7\text{H}^2\text{O}^2$ . —  $\text{CoSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$ ). — Ce sel cristallise en prismes obliques à base rhombe, rouges.

**1008. Azotate de cobalt** ( $\text{CoO}, \text{AzO}^5 + 6\text{H}_2\text{O}$ ). — On l'obtient pur, en

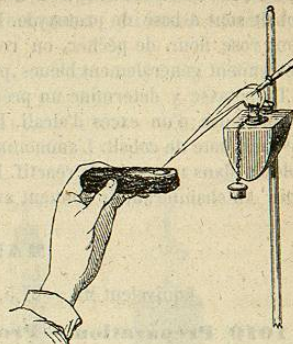


Fig. 583. — Coloration du borax par le cobalt.

prismes rhomboïdaux obliques (Marignac), par l'ébullition de l'oxyde en excès avec de l'acide azotique.

**1009 Caractères des sels de cobalt.** — Les principaux sels de cobalt sont à base de protoxyde. Dissous dans une grande quantité d'eau, ils sont rose fleur de pêcher, ou rouge grenat. Leurs dissolutions concentrées deviennent généralement bleues par la chaleur. Leur réaction est acide.

La potasse y détermine un précipité bleu de sel basique, qui devient rose en présence d'un excès d'alcali. Les carbonates y donnent un précipité rose de carbonate de cobalt. L'ammoniaque y détermine un précipité bleu verdâtre, soluble dans un excès de réactif. Les sulfures alcalins y donnent un précipité noir. Au chalumeau, ils donnent avec le borax une perle bleue.

### MANGANÈSE.

Équivalent Mn = 27,5. Poids atomique Mn = 55.

**1010. Préparation. — Propriétés.** — L'existence du manganèse a été signalée par Sheele, en 1774, dans la magnésie noire (bioxyde de manganèse). Il a été isolé par Gahn.



Fig. 584. — Préparation du manganèse dans un creuset de chaux entouré de chaux

Ses propriétés ne sont bien connues que depuis que H. Sainte Claire Deville l'a préparé en décomposant le carbonate de manganèse par le charbon à la température du rouge blanc dans un creuset très réfractaire (fig. 584). Réduit en présence d'un excès de charbon, il donne du manganèse carburé. C'est un métal d'un gris blanchâtre dont la densité est environ 7,2. Il décompose l'eau à 100°; il se délite au contact de l'air en donnant un oxyde brun pulvérulent.

**FERROMANGANÈSE.** — En réduisant par le charbon des mélanges d'oxydes de manganèse et de minerais de fer, on obtient des *ferromanganèses* employés dans la métallurgie du fer et de l'acier (972).

### OXYDES DE MANGANÈSE.

**1011. Composition.** — On connaît plusieurs composés oxygénés :

Le protoxyde . . . . .	MnO — Mnθ, base énergique, isomorphe de l'oxyde de zinc et de magnésie.
Le sesquioxyde . . . . .	Mn <sup>2</sup> O <sup>5</sup> — Mn <sup>2</sup> θ <sup>5</sup> , base faible isomorphe de l'alumine et du sesquioxyde de fer.
L'oxyde salin . . . . .	Mn <sup>5</sup> O <sup>4</sup> — Mn <sup>5</sup> θ <sup>4</sup> , analogue à l'oxyde magnétique de fer.
Le bioxyde . . . . .	MnO <sup>2</sup> — Mnθ <sup>2</sup> , oxyde singulier et quelquefois indifférent.
L'acide manganique . . . . .	MnO <sup>5</sup> — Mnθ <sup>5</sup> , acide isomorphe de l'acide chromique.
L'acide permanganique . . . . .	Mn <sup>2</sup> O <sup>7</sup> — Mnθ <sup>7</sup> , acide isomorphe de l'acide perchlorique.

**1012. Protoxyde de manganèse (MnO. — Mnθ).** — C'est le terme de la désoxydation du bioxyde de manganèse sous l'influence de l'hydrogène. On l'obtient en réduisant par l'hydrogène le bioxyde de manganèse chauffé dans un tube de verre D (fig. 585). Le protoxyde est alors sous forme de poudre

verte. Il cristallise en octaèdres réguliers quand on le chauffe au rouge dans un courant très lent d'acide chlorhydrique (H. Sainte-Claire Deville).

La potasse, versée dans une solution du sel de protoxyde de manganèse, donne un précipité blanc d'hydrate de protoxyde de manganèse qui brunit à l'air.

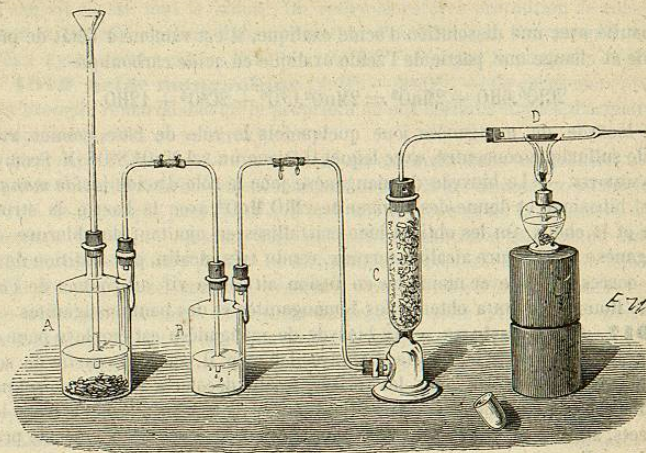


Fig. 585. — Préparation du protoxyde de manganèse en réduisant le bioxyde par l'hydrogène.

**1013. Sesquioxyde de manganèse (Mn<sup>2</sup>O<sup>5</sup>. — Mn<sup>2</sup>θ<sup>5</sup>).** — Il existe dans la nature à l'état anhydre (*braunite*) et à l'état hydraté (*acerdèse*). On le produit artificiellement par l'oxydation de l'hydrate de protoxyde de manganèse à l'air, ou par l'action du chlore sur de l'eau tenant en suspension du carbonate de manganèse.

**1014. Oxyde salin (Mn<sup>5</sup>O<sup>4</sup>. — Mn<sup>5</sup>θ<sup>4</sup>).** — Il existe dans la nature (*haussmanite*); c'est le terme de la désoxydation du bioxyde sous l'influence de la chaleur seule (51); il est rouge brun.

**1015. Bioxyde de manganèse (MnO<sup>2</sup>. — Mnθ<sup>2</sup>).** — Le bioxyde naturel (*pyrolusite*) est cristallisé en prismes obliques à base rhombe, qui ont l'éclat gris de l'acier; sa poussière est noire. Il est ordinairement mélangé avec du sesquioxyde de manganèse hydraté, ainsi qu'avec du sesquioxyde de fer, des carbonates de chaux ou de baryte et de la silice. — Pour le préparer à l'état de pureté dans les laboratoires, on transforme d'abord en azotate, par une ébullition prolongée avec de l'acide azotique, le chlorure impur que l'on obtient dans la préparation du chlore. L'azotate de manganèse impur est ensuite légèrement calciné : il se dégage de l'acide hypoazotique, et le protoxyde de manganèse passe à l'état de bioxyde. On reprend par l'acide azotique la masse calcinée : le bioxyde de manganèse reste insoluble, tandis que toutes les autres bases (chaux, baryte, oxyde de fer) se dissolvent.

Du bioxyde de manganèse naturel résulte de l'oxydation, par l'air libre ou dissous dans l'eau, du carbonate de manganèse dissous lui-même à la faveur d'un excès d'acide carbonique :  $2\text{MnO}_2\text{C}^2\text{O}^4 + 2\text{O} = 2\text{MnO}^2 + \text{C}^2\text{O}^4$  dissous : + 7c,8