toxyde ; 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 sesqui-oxyde en produit 1/2 équivalent, et le peroxyde de manganèse en donne 1 équivalent.

Les manganèses du commerce n'ayant de valeur que par le chlore qu'ils produisent quand on les traite par l'acide chlorhydrique, on comprend que l'esssai d'un manganèse puisse se faire en appréciant la quantité de chlore qu'il dégage sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

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

L'expérience directe a démontré que du peroxyde de manganèse pur pris sous le poids de $3^{gr},98$ donne exactement un litre de chlore à 0° et sous la pression de $0^{m},76$, quand on le dissout dans l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on se propose de faire l'essai d'un manganèse du commerce, on en pèse $3^{gr},98$ que l'on introduit dans un petit ballon, qui porte un long tube venant se rendre dans une dissolution étendue de potasse placée dans un ballon à long col ; on verse sur la manganèse 25 ou 30 grammes d'acide chlorhydrique concentré qui ne doit pas contenir d'acide sulfureux ; on bouche immédiatement le ballon avec un bouchon qui s'adapte au tube ; on chauffe légèrement l'acide chlorhydrique pour faciliter la réaction ; il se dégage du chlore qui vient se dissoudre dans la dissolution alcaline.

Lorsque le manganèse est dissous et qu'il ne se dégage plus de chlore, on arrête l'opération ; la liqueur alcaline chlorée est mêlée à une quantité d'eau telle que son volume représente un litre ; on l'analyse ensuite au moyen de l'acide arsénieux titré par une méthode qui a été décrite en traitant de la 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 matières étrangères. On dit alors qu'il marque 80 degrés.

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

L'essai d'un manganèse doit faire connaître une autre donnée très-importante pour le fabricant : en effet, les manganèses du commerce sont souvent mélangés à du sesqui-oxyde de fer, à des carbonates de chaux, de baryte, etc., qui saturent 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 proportion d'acide chlorhydrique qui est consommée par les corps étrangers.

Pour apprécier d'une manière approximative la quantité d'oxydes ou de carbonates étrangers, on peut traiter le manganèse 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 dont nous allons donner le principe, en suivant les indications de Gay-Lussac.

On traite $3^{gr},98$ du peroxyde de manganèse à essayer par un grand excès d'acide chlorhydrique, soit 25 centimètres cubes, et on détermine le titre de l'oxyde par le procédé ordinaire. Il reste en dissolution du chlorure de manganèse et un excès d'acide chlorhydrique.

On apprécie cet excès d'acide chlorhydrique en versant dans la liqueur 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 chlorhydrique en excès ; la saturation est opérée lorsque le précipité de carbonate de manganèse ne se redissout plus. Le volume de dissolution titrée de carbonate de soude qui a été nécessaire pour saturer l'acide fait connaître la quantité d'acide chlorhydrique qui était libre ; on la retranche donc des 25 centilitres d'acide employé. Le reste représente la quantité d'acide chlorhydrique qui a servi à attaquer le peroxyde de manganèse et à dissoudre les corps étrangers. Le titre de l'oxyde ayant été déterminé par une expérience préalable, on connaît la quantité d'acide chlorhydrique qui a été employée pour attaquer le peroxyde de manganèse ; le reste représente donc la quantité d'acide chlorhydrique consommée par les corps étrangers contenus dans l'oxyde. On néglige dans cette analyse la faible quantité d'acide chlorhydrique qui se dégage avec le chlore pendant la réaction.

FER (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 s'opère la réduction exerce une grande influence sur les propriétés du métal. Si cette réduction s'est 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 d'une flamme de lampe à alcool, 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; dans cet état le fer porte le nom de *fer pyrophorique de Magnus*.

L'inflammabilité du fer est encore augmentée, lorsqu'on interpose entre ses molécules un corps poreux qui les divise : ainsi, le fer réduit en présence d'un corps réfractaire, tel que l'alumine, s'enflamme au contact de l'air, et peut d'ailleurs supporter l'action d'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 la dissolution d'un sel de fer au maximum, mêlée d'un peu d'alun; il se forme ainsi un mélange d'hydrate de sesqui-oxyde de fer et d'alumine, qui est lavé, séché et pulvérisé. La poudre est introduite, sous le poids de 2 ou 3 décigrammes, dans une ampoule de verre qui communique avec un appareil à hydrogène sec. On chauffe légèrement l'ampoule avec une lampe à alcool; lorsqu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau, on laisse refroidir le métal dans le courant d'hydrogène et l'on ferme ensuite l'ampoule à la lampe.

Lorsqu'on casse l'ampoule, et qu'on projette le fer dans l'air, le métal s'y enflamme avec éclat.

Pour préparer du fer pur en masse, on fond au feu de forge, dans un creuset réfractaire et luté avec de l'argile, du fil de fer très-fin avec 1/5 de son poids d'oxyde de fer; le mélange doit être recouvert de verre pulvérisé : 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, sous l'influence d'une température élevée, le protochlorure de fer par l'hydrogène. La réduction des chlorures par l'hydrogène peut être appliquée à la préparation de plusieurs métaux purs (M. Péligot).

FER DU COMMERCE.

Le fer du commerce est d'un gris bleuâtre, malléable, ductile : c'est le plus tenace de tous les métaux; un fil de 2 millimètres de diamètre ne se rompt que sous un poids de 250 kilogrammes; lorsqu'il est poli, il possède beaucoup d'éclat; il a une saveur et une odeur très-faibles : il devient cassant par l'écrouissage; on lui rend sa ténacité en le faisant *recuire*.

Le fer est naturellement grenu, et de qualité d'autant meilleure que le grain est plus fin et plus brillant; il devient nerveux par le martelage; 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. Le fer poli présente souvent des taches brunes qui portent le nom de *pailles*, et qui sont dues à l'interposition de scories ou d'oxyde de fer.

Les fers du commerce se partagent en *fers forts*, qui se laissent forger et courber à froid ou à chaud, et en *fers rouverains*, qui cassent à froid ou à une température plus ou moins élevée : ces deux espèces principales de fer comprennent plusieurs variétés; ainsi les fers rouverains se divisent en deux catégories : 1° les *fers métis*, qui cassent à chaud; ils doivent cette propriété à une certaine quantité de soufre et d'arsenic : la plus faible proportion de soufre suffit pour rendre le fer insoudable; 2° les *fers tendres*, qui contiennent une certaine proportion de phosphore, et qui cassent à froid; leur cassure est à gros grains brillants.

Les fers rouverains, qui cassent à froid et à chaud, ne peuvent être appliqués à aucun usage.

Le fer fondu qui se refroidit lentement, cristallise en cubes ou en octaèdres. Le fer peut même cristalliser sans perdre l'état solide ; cette propriété exerce une grande influence sur sa ténacité. Lorsqu'on soumet en effet 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 ; elle devient alors cassante et perd une grande partie de sa ténacité.

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

La densité du fer ordinaire est de 7,7 ; elle devient de 7,9 par le martelage.

Le fer entre en fusion à la plus forte chaleur d'un feu de forge, c'est-à-dire à une température que l'on évalue à 1500° du thermomètre à air.

Le fer 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 on ne peut plus la distinguer.

Le fer est éminemment magnétique.

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 même à une très-petite distance ; mais il perd immédiatement cette propriété lorsqu'il n'est plus en contact avec 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 d'un rouge blanc, le fer n'exerce plus aucune action sur les aimants.

Le fer peut se conserver indéfiniment à la température ordinaire dans l'oxygène et l'air secs : chauffé au contact de l'air, il absorbe l'oxygène et se recouvre d'une pellicule d'oxyde très-mince qui présente le phénomène des anneaux colorés ; les diverses couleurs apparaissent dans le même ordre et aux mêmes températures que 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 au rouge en un de ses points, il brûle dans ce gaz avec éclat.

Lorsqu'on présente à la tuyère d'un soufflet un morceau de fer chauffé au feu de forge, 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 oxydante 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 facilement combustibles, comme l'amadou. Ce phénomène est dû à une combustion du fer ; en battant ainsi 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 oxyde intermédiaire qui restent adhérents au papier sous la 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 admet 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 complétement. L'oxydation du fer est accélérée par la présence de l'acide carbonique de l'air. La rouille contient donc de l'acide carbonique et, de plus, elle renferme ordinairement de l'ammoniaque.

On préserve le fer de l'oxydation en le recouvrant d'une couche de matière grasse ou de vernis. On peut aussi empêcher le fer de s'oxyder en le maintenant plongé dans une eau qui contient en dissolution des alcalis ou des sels alcalins, tels que de la potasse, de la soude, de la chaux, des carbonates alcalins, du borax, etc. Le fer conserve son poli dans une eau qui contient

1/500 de son poids de carbonate de potasse ou de carbonate de soude.

Le fer recouvert de zinc est préservé de la rouille : on le désigne sous le nom de *fer galvanisé*.

Lorsque le fer est porté au rouge, il décompose la vapeur d'eau, et donne naissance à des cristaux noirs et brillants d'oxyde de fer magnétique : $3Fe + 4HO = Fe^3O^4 + H^4$. Cette réaction a été décrite à propos 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.

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

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 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 presque aussitôt. On peut donc distinguer deux états particuliers dans le fer : l'un *actif*, dans lequel le métal est attaquable par les acides, l'autre *passif*, dans lequel le fer est devenu inattaquable par les acides.

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).

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 :

$$2(SO^3,HO) + Fe = 2HO + SO^3,FeO + SO^2;$$

s'il est étendu, il détermine la décomposition de l'eau, et produit un dégagement d'hydrogène :

$$SO^3,HO + Fe = SO^3,FeO + H.$$

L'acide chlorhydrique, à l'état gazeux ou en dissolution, produit toujours avec le fer du protochlorure de fer :

$$Fe + ClH = ClFe + H.$$

OXYDES DE FER.

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

Protoxyde.....	FeO ;
Oxyde magnétique.....	$Fe^3O^4 = Fe^2O^3,FeO$;
Sesqui-oxyde ou peroxyde..	Fe^2O^3 ;
Oxyde des battitures.....	$Fe^2O^3,4FeO$; $Fe^2O^3,6FeO$;
Acide ferrique	FeO^3.

PROTOXYDE DE FER. FeO.

Le protoxyde de fer est la base de tous les sels de fer au minimum. Il existe dans la nature en combinaison avec un grand nombre d'acides : uni au sesqui-oxyde 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, et passe d'abord à l'état d'hydrate d'oxyde magnétique qui est d'un vert foncé et forme ensuite de l'hydrate de sesqui-oxyde de fer de couleur jaune.

Le protoxyde de fer est soluble dans l'ammoniaque ; cette dissolution, exposée à l'air, laisse déposer du peroxyde de fer.

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 de l'hydrate de protoxyde de fer.

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

Cet oxyde prend naissance lorsque le fer se dissout à l'abri de l'air dans les acides sulfurique ou chlorhydrique ; l'on reconnaît que, pour 1 équivalent de fer représenté par 350, il se dégage 1 équivalent d'hydrogène 12,5, ce qui correspond à 2 volumes.

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

SESQUI-OXYDE OU PEROXYDE DE FER. Fe^2O^3.

Le peroxyde de fer est désigné souvent sous les noms de *rouge d'Angleterre*, de *safran de Mars astringent*, de *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 propriétés varient avec son mode de préparation.

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

Le sulfate de protoxyde de fer calciné au rouge avec trois fois son poids de sel marin donne un oxyde de fer cristallisé en belles paillettes d'un violet foncé presque noires, semblables aux cristaux d'oxyde de fer que l'on trouve dans les cratères des volcans.

L'azotate de peroxyde de fer calciné au rouge vif laisse un résidu d'oxyde de fer qui est presque noir.

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

Le peroxyde de fer n'est pas magnétique.

Cependant, M. Pelouze a fait remarquer que le fer en poudre, étant complétement peroxydé par le grillage, ne perd pas la propriété d'être attiré par l'aimant. D'autre part, toutes les fois qu'un carbonate ou un sel organique à base d'oxyde de fer est suffisamment chauffé à l'air pour qu'il y ait élimination complète de l'acide, le peroxyde de fer qui en résulte est toujours très-magnétique (M. Malaguti).

Le peroxyde de fer magnétique se produit encore dans d'autres circonstances ; mais il perd la propriété d'être attirable à l'aimant lorsqu'on l'expose à une température très-élevée.

Lorsqu'on chauffe le peroxyde de fer à la température du 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, puisqu'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 qui n'a pas subi la calcination (M. Regnault).

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

Le sesqui-oxyde de fer a moins d'affinité pour les acides que le protoxyde. Il ne sature pas les acides énergiques et il peut être déplacé des 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 sesqui-oxyde de fer. Dans ce dernier cas, l'hydrate retient toujours une certaine quantité d'alcali. Cet hydrate est jaune ; il a pour formule $2Fe^2O^3,3HO$. On trouve dans la nature un hydrate de sesqui-oxyde de fer qui a pour composition Fe^2O^3,HO.

L'oxyde de fer soumis à la calcination devient excessivement dur : celui que l'on trouve dans la nature 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 en plusieurs métaux.

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 sesqui-oxyde de fer qui colore beaucoup moins ; cette oxydation se fait au moyen du peroxyde de manganèse.

(*) Le sesqui-oxyde de fer paraît se comporter comme un acide en présence des bases énergiques, comme la potasse et la soude. Il peut, sous l'influence de la chaleur, chasser l'acide carbonique des carbonates alcalins.

On obtient facilement des combinaisons de sesqui-oxyde de fer avec la potasse ou la soude, en calcinant au contact de l'air des oxalates doubles formés par la combinaison de l'oxalate de peroxyde de fer avec les oxalates de potasse ou de soude : il se forme un composé de potasse et de sesqui-oxyde de fer d'un jaune verdâtre, qui se décompose par l'eau et donne de l'oxyde de fer (M. Mitscherlich).

On peut également produire une combinaison de sesqui-oxyde de fer et de potasse en chauffant au rouge un mélange de 1 partie de fer et 2 parties de nitre (Fremy).

Il se combine aussi avec la chaux, la magnésie, l'oxyde de zinc.

OXYDE DE FER MAGNÉTIQUE. Fe^3O^4.

On peut obtenir cet oxyde en faisant passer de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge, ou en chauffant dans un creuset un mélange de protochlorure de fer et de carbonate de soude (MM. Liebig et Wœhler). Le protoxyde de fer hydraté, soumis à l'action de l'eau bouillante, dégage de l'hydrogène et se transforme aussi en oxyde magnétique.

On prépare l'hydrate d'oxyde magnétique en précipitant par l'ammoniaque un mélange à équivalents égaux de sulfates de protoxyde et de sesqui-oxyde de fer. Mais alors il est indispensable de verser le mélange des sels dans l'ammoniaque ; car, en faisant l'inverse, comme il existe une différence entre l'affinité du protoxyde et celle du peroxyde de fer pour les acides, le sel de fer au maximum se décomposerait complétement avant que le sel au minimum éprouvât aucune décomposition; on aurait alors un mélange et non une combinaison des deux oxydes.

L'hydrate d'oxyde magnétique est d'un vert très-foncé : par la dessiccation, il se réduit en une poudre noire ; à l'état hydraté, il est magnétique comme à l'état anhydre (M. Abich).

L'oxyde magnétique est généralement considéré comme une combinaison de protoxyde et de sesqui-oxyde 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 sesqui-oxyde.

État naturel. — L'*aimant naturel*, ou 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 magnéti-polaire ; on le trouve cristallisé en octaèdres réguliers. Sa densité est égale à 5,09.

Ce corps constitue un excellent minerai de fer, qui fait la principale richesse métallurgique de la Suède et de la Norwége ; le fer qu'il produit est presque toujours pur.

(*) OXYDE DE FER DES BATTITURES

$Fe^2O^3,4FeO$ (Berthier).
$Fe^2O^3,6FeO$ (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 noir qui porte le nom de *battitures de fer* ; cet oxyde est, comme l'oxyde magnétique, formé par la combinaison du sesqui-oxyde de fer avec le protoxyde.

En analysant l'oxyde des battitures préparé dans des circonstances différentes, on a obtenu des résultats différents. Il est probable que la composition de cet oxyde double 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 être moins oxygénée que celle qui se trouve à la surface.

(*) ACIDE FERRIQUE. FeO^3. — FERRATES. FeO^3,MO.

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 sesqui-oxyde, 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 sesqui-oxyde de fer : $2FeO^3 = Fe^2O^3 + O^3$.

C'est en déterminant le poids du sesqui-oxyde 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 :

$$3Cl + 5KO + Fe^2O^3 = 3ClK + 2(FeO^3,KO).$$

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

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

potasse, afin de déterminer la précipitation du ferrate de potasse qu'on recueille et qu'on dessèche sur de la porcelaine dégourdie.

Ce sel est d'une grande instabilité; il est décomposé en potasse, en sesqui-oxyde 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.

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 sesqui-oxyde de fer :

$$2(FeO^3,KO) + AzH^2 = Az + Fe^2O^3 + 2KO + 3HO.$$

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 :

$$Fe + SO^3,HO = SO^3,FeO + H.$$

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 sel de peroxyde de fer qui est jaune.

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 de sesqui-oxyde de fer qui est jaune.

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 du chlorhydrate d'ammoniaque empêche la précipitation.

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

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc, 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.

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

(*) *Acide azotique.* — Coloration brune, surtout en chauffant ; le sel se transforme en sel au maximum.

Acide sulfhydrique. — 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.

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