

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. H. MOISSAN,

Maitre de Conférences à l'École supérieure de Pharmacie.

1^{re} THÈSE. — SUR LES OXYDES MÉTALLIQUES DE LA FAMILLE DU FER.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 juillet 1880, devant la Commission d'Examen.

MM. DESAINS, *Président*,

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, }
TROOST, } *Examineurs*.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1880

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

MM.

DOYEN	MILNE EDWARDS, Professeur. Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
PROFESSEURS HONORAIRES {	DUMAS. PASTEUR.
	CHASLES Géométrie supérieure.
	P. DESAINS..... Physique.
	LIUVILLE.... Mécanique rationnelle.
	PUISEUX Astronomie.
	HÉBERT..... Géologie.
	DUCHARTRE..... Botanique.
	JAMIN..... Physique.
	SERRET..... Calcul différentiel et intégral.
	H. S ^{te} -CLAIRE DEVILLE... Chimie.
PROFESSEURS	DE LACAZE-DUTHIERS... Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	BERT..... Physiologie.
	HERMITE Algèbre supérieure.
	BRIOT..... Calcul des probabilités, Physique mathématique.
	BOUQUET..... Mécanique physique et expérimentale.
	TROOST Chimie.
	WURTZ..... Chimie organique.
	FRIEDEL..... Minéralogie.
	O. BONNET..... Astronomie.
AGRÉGÉS	{ BERTRAND..... } Sciences mathématiques. J. VIEILLE..... } { PELIGOT..... } Sciences physiques.
SECRETARE	PHILIPPON.

A

M. DEBRAY,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

A

M. P.-P. DEHÉRAIN,

PROFESSEUR AU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE.

Hommage respectueux.

HENRI MOISSAN.

PREMIÈRE THÈSE.

SUR LES

OXYDES MÉTALLIQUES

DE LA

FAMILLE DU FER.

On sait, depuis longtemps, que les propriétés physiques et chimiques de certains oxydes se modifient par une simple élévation de température. Dans une de ses brillantes Leçons sur la Philosophie chimique, M. Dumas, réunissant tous les faits similaires, rappelait ce phénomène en disant : « Lorsque l'on chauffe à un certain degré l'acide antimonieux, le peroxyde de fer, l'oxyde de chrome et plusieurs autres, ils se contractent, prennent souvent une couleur plus foncée et acquièrent la propriété d'être bien plus difficilement attaquables par les acides. En même temps leur température s'élève tout à coup et ils deviennent incandescents (1). »

Ces oxydes, différents de propriétés, bien que de composition constante, auxquels Berzélius a donné le nom de *modifications allotropiques*, ne sont pas les seuls corps pouvant présenter une semblable particularité. Les travaux de Charles Sainte-Claire Deville, de M. Dumas,

(1) *Leçons sur la Philosophie chimique*, professées au Collège de France par M. DUMAS, p. 328.

de M. Berthelot, de Mitcherlich sur le soufre, ceux de Kopp, Schrötter, MM. Troost et Hautefeuille, Lemoine sur le phosphore, ceux de MM. Henri Sainte-Claire Deville et Wœhler sur le bore et le silicium, ceux de M. Schützenberger sur le cuivre, ont démontré que ces modifications allotropiques pouvaient être fournies par des corps simples de nature bien différente.

Ces changements dans les propriétés générales sont dus à des causes diverses, mais, ainsi que l'a fait remarquer M. Schützenberger, le poids de la substance qui se modifie ne varie pas et la transformation est accompagnée d'une production ou d'une destruction de chaleur.

Les modifications allotropiques des oxydes ont été étudiées déjà par un assez grand nombre de chimistes. Berzélius, Regnault, Malaguti, MM. Chevreul, Fremy, Ditte ont publié d'importants Mémoires sur cette question, qui, cependant, est loin d'être épuisée. Guidé par ces recherches antérieures, j'ai repris l'étude particulière des modifications allotropiques des oxydes de la famille du fer.

En 1825, Magnus, dans un Mémoire inséré aux *Annales de Chimie et de Physique* ⁽¹⁾, a démontré l'existence du fer, du cobalt et du nickel pyrophoriques.

Vers 1850, Malaguti établit l'existence d'un sesquioxyde de fer magnétique ⁽²⁾ et Regnault démontre que la chaleur spécifique du sesquioxyde de fer change avec la température à laquelle il a été porté.

M. Debray, en 1857, a obtenu le protoxyde de fer en utilisant l'action exercée par le mélange d'un corps oxydant et d'un corps réducteur sur les métaux et leurs oxydes ⁽³⁾.

⁽¹⁾ *Annalen der Chemie und Physik von Poggendorff*, t. III, p. 31. et *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. XXX, p. 103.

⁽²⁾ *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 350.

⁽³⁾ *Ibid.*, t. XLV, p. 1018.

Dans une série de Mémoires publiés en 1870, M. H. Sainte-Claire Deville (1) fixe les lois de l'action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer.

Enfin, tout récemment, en 1875, MM. Troost et Hautefeuille démontrent que le fer réduit par l'hydrogène peut décomposer l'eau à 100° et qu'il ne doit point sa propriété pyrophorique à de l'hydrogène condensé (2).

OXYDES DE FER.

Lorsque l'on réduit par de l'hydrogène pur et sec du sesquioxyde de fer anhydre chauffé modérément, on remarque tout d'abord un abondant dégagement de vapeur d'eau. Ce dégagement ne tarde pas à s'arrêter. La poudre, d'un rouge ocreux, est devenue d'un noir d'ivoire. Elle n'est point pyrophorique. Si l'on élève alors la température, une nouvelle quantité de vapeur d'eau se forme et la poudre, moins légère, devient d'un noir plus mat : elle est pyrophorique. Enfin, si l'on chauffe davantage, l'oxyde que l'on réduit change encore d'aspect ; il devient d'un gris d'ardoise, s'agglutine, n'est plus pyrophorique, et l'on recueille une nouvelle quantité d'eau.

Il semble donc que, pour une suite d'élévations de température, on obtient une série de produits différents. Ces dégagements successifs de vapeur d'eau m'avaient amené à penser que le sesquioxyde de fer n'était pas immédiatement réduit par l'hydrogène et que l'on préparait des composés oxygénés intermédiaires pour passer du sesquioxyde au fer métallique.

De plus, ce qui m'avait surtout frappé dans cette expé-

(1) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 1103 et 1201).

(2) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Sur la dissolution de l'hydrogène dans les métaux et sur la décomposition de l'eau par le fer* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 788).

rience, c'est que le produit pyrophorique que l'on obtient à une température modérée continue à dégager de la vapeur d'eau lorsqu'il est placé au rouge sombre dans un courant d'hydrogène. Par conséquent cette poudre noire, qui devient si rapidement incandescente au contact de l'oxygène, n'est pas du fer métallique, mais bien une combinaison d'oxygène et de ce métal.

C'est pour élucider cette question que j'ai entrepris les quelques expériences qui suivent.

LA POUDRE PYROPHORIQUE OBTENUE EN RÉDUISANT DU SES-
QUIOXYDE DE FER AU ROUGE SOMBRE N'EST PAS DU FER.

Magnus, qui a étudié le premier la question, donne pour préparer le fer pyrophorique le procédé suivant : « Lorsque l'on chauffe de l'oxalate de fer dans un vase à col étroit jusqu'à la décomposition de l'acide oxalique, on obtient du fer métallique dans un état extrêmement divisé, qui s'enflamme spontanément dans l'air atmosphérique (1). »

Pour répéter cette expérience, j'ai pris un petit tube à essai, j'ai adapté à la partie supérieure un bouchon traversé par un tube se rendant dans un verre rempli d'acide sulfurique, de façon à être témoin du dégagement de gaz et à arrêter l'action de la chaleur aussitôt que le dégagement cesserait. J'ai chauffé vers 500°, dans ce petit appareil, du protoxalate de fer, et j'ai obtenu ainsi une poudre très pyrophorique, qui, projetée dans l'air, donnait une gerbe de brillantes étincelles. J'obtenais donc bien ainsi le pyrophore de Magnus. Je dois même faire remarquer, et j'insisterai sur ce fait un peu plus loin, qu'il suffisait de déboucher le tube à essai pour que la poudre prit

(1) *Sur la faculté de quelques poudres métalliques de s'enflammer spontanément dans l'air atmosphérique à la température ordinaire*, par M. GUSTAVE MAGNUS (voir ci-dessus).

feu avant même que l'on ait eu le temps de la projeter dans l'air.

Une poudre pyrophorique obtenue dans ces conditions est-elle mise au contact d'eau acidulée par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, on devrait, d'après la théorie de Magnus, recueillir de l'hydrogène. Il n'en est rien cependant.

L'expérience se fait très facilement. On commence, lorsque le pyrophore se refroidit, par faire traverser l'appareil par un courant d'acide carbonique. On retourne ensuite le tube à essai et on le débouche dans un verre conique contenant de l'eau. La poudre tombe de suite au fond du verre, et l'on place par-dessus une éprouvette remplie d'eau. Si l'on fait alors couler le long des parois du verre quelques gouttes d'acide sulfurique, ce liquide, en vertu de sa densité, arrive rapidement au fond du vase et dissout la poudre noire qui s'y trouve. Le gaz qui se dégage, recueilli dans l'éprouvette, est ensuite porté sur la cuve à eau, où il est mesuré et analysé.

Dans une de mes expériences, 0^{gr}, 589 de ce pyrophore m'ont donné, au contact d'acide sulfurique étendu, un demi-centimètre cube d'un gaz combustible formé d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

J'ai répété l'expérience plusieurs fois : je n'ai jamais obtenu d'hydrogène.

Mais, ici, j'avais à réduire une matière complexe. Le protoxalate de fer retient un certain nombre d'équivalents d'eau. On pouvait objecter que le carbone de l'acide oxalique n'était pas complètement transformé en oxyde de carbone et que c'était à ce charbon existant à l'état de poudre impalpable qu'était due la qualité pyrophorique du produit obtenu.

Pour aller au-devant de ces objections, j'ai réduit du sesquioxyde de fer anhydre par de l'hydrogène sec, de façon à obtenir une poudre bien pyrophorique. J'ai pesé mon

pyrophore; son poids était de 1^{er}, 625. Je l'ai laissé tomber au fond d'un verre rempli d'eau; j'ai ajouté de l'acide sulfurique et j'ai recueilli 45^{cc}, 3 d'hydrogène.

Or, 1^{er}, 625 de fer me donnerait 658^{cc} d'hydrogène. La différence entre la quantité d'hydrogène mesurée, 45^{cc}, 3, et la quantité indiquée par la théorie, 658^{cc}, est telle, que nous sommes forcés d'admettre que la poudre pyrophorique obtenue dans ces conditions n'est point du fer métallique.

La petite quantité de gaz recueillie dans cette expérience provient surtout d'hydrogène condensé dans le pyrophore, ainsi que je le montrerai plus loin. Il peut se faire, du reste, que quelques parcelles de sesquioxyde aient été complètement réduites, et nous verrons que, lorsque cette expérience n'est pas bien conduite, il arrive fréquemment qu'en même temps que le pyrophore se produit il se forme du fer métallique.

Comme cette expérience pouvait encore laisser des doutes dans l'esprit, j'ai pensé qu'il fallait obtenir une poudre spontanément inflammable au contact de l'air, en partant d'un composé oxygéné du fer, sans employer l'hydrogène dans la réduction.

J'avais remarqué que, lorsqu'on réduisait au rouge sombre du sesquioxyde de fer anhydre par un courant d'oxyde de carbone sec, bien exempt d'acide carbonique, on obtenait, en ne prolongeant pas trop l'expérience, une poudre parfaitement pyrophorique.

J'ai mis cette poudre en contact d'eau acidulée, et je n'ai pas recueilli trace d'hydrogène.

Ainsi, non seulement la poudre obtenue dans ces conditions, qui devient incandescente au contact de l'air et que l'on appelle improprement *fer pyrophorique*, n'est pas du fer, mais elle n'est pas non plus une combinaison d'hydrogène et de fer, puisqu'on peut l'obtenir par la réduction du sesquioxyde de fer anhydre par l'oxyde de carbone parfaitement desséché.

Ayant exécuté ces expériences, je pensai qu'il y avait lieu de reprendre l'étude du fer pyrophorique et de voir de quelle façon se réduit le sesquioxyde de fer lorsque l'on fait varier la nature du corps réducteur et la température.

J'ai pris comme réducteurs l'hydrogène et l'oxyde de carbone, et j'ai fait varier la température de 300° à 1000°.

DANS LA RÉDUCTION DU SESQUIOXYDE DE FER PAR L'HYDROGÈNE OU L'OXYDE DE CARBONE, ON PASSE PAR LES ÉTATS INTERMÉDIAIRES D'OXYDATION AVANT D'OBTENIR LE MÉTAL.

Le sesquioxyde de fer dont je me suis servi était produit par la calcination au rouge sombre du protoxalate de fer. On sait qu'on obtient ainsi une poudre d'une grande ténuité et qui se transforme facilement sous l'action des réducteurs.

L'hydrogène se purifiait et se desséchait en passant sur du cuivre chauffé au rouge, sur de la potasse caustique et sur de la ponce imbibée d'acide sulfurique (1).

Disposition des expériences. — L'oxyde à réduire était placé au fond d'un tube en U et en assez petite quantité pour que l'hydrogène pût passer librement entre sa surface et la paroi du tube. On disposait ce petit appareil au milieu d'un creuset de porcelaine pouvant contenir différents corps portés à leur point de fusion ou à leur point d'ébullition. Pour les températures inférieures à 350°, j'employais, ainsi que l'a conseillé M. Étard, un mé-

(1) Il faut avoir grand soin, lorsqu'on emploie des éprouvettes à dessécher contenant de la ponce imbibée d'acide sulfurique, que cet acide ne touche pas le liège des bouchons, sans quoi il ne tarde pas à se produire une matière noire, riche en carbone, qui, même à froid, réduit l'acide sulfurique et donne de l'acide sulfureux. Le même inconvénient se produit à la longue avec les bouchons de caoutchouc. Vers la fin de mes recherches, j'ai supprimé l'emploi de l'acide sulfurique, et je desséchai l'hydrogène sur de la potasse finement concassée.

lange à proportions équivalentes de nitrate de soude et de nitrate de potasse. Ces deux sels fondus donnent un liquide très clair, n'exhalant pas de mauvaise odeur, beaucoup plus propre et plus facile à manier qu'un bain d'huile. Je me servais aussi, pour les températures fixes de 350° et de 440°, de bouteilles de fer, renfermant soit du soufre, soit du mercure porté à l'ébullition, appareils imaginés par MM. Sainte-Claire Deville et Troost dans leurs recherches classiques sur la densité des vapeurs (1). Enfin j'ai employé aussi, pour avoir des températures variées, des bains de métaux en fusion, étain, bismuth, plomb, zinc. Il était facile de régler la flamme de façon à avoir une température à peu près constante, et l'on avait toujours la ressource, lorsque l'on craignait une élévation de température, d'ajouter de petits fragments de métal solide qui maintenaient le bain à la température de fusion du métal employé.

Lorsque l'on croyait la réduction terminée, on retirait le tube en U du creuset et on le laissait refroidir en maintenant le courant d'hydrogène qui le traversait. On bouchait ensuite le tube abducteur de chaque branche au moyen d'un tube de caoutchouc dont une extrémité était fermée par un petit cylindre de verre, et l'on portait le tout sur la balance. On en prenait le poids. On recueillait la poudre avec soin, puis on remplissait le tube d'hydrogène sec et on le pesait de nouveau.

La différence des deux pesées donnait le poids de la poudre recueillie.

Cette poudre, placée dans une capsule de platine, était additionnée de quelques gouttes d'acide nitrique; on évaporait lentement l'acide, puis on calcinaît, et de la quan-

(1) *Mémoire sur les densités de vapeur à des températures très élevées*, par MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et L. TROOST (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LVIII).

tité de sesquioxyde de fer formé on pouvait, connaissant le poids de la poudre employée, déduire sa composition.

Chaque fois que les expériences l'ont permis, j'ai employé cette méthode. Je la crois préférable à celle que suivait Magnus, et qui consiste à peser l'ampoule contenant le sesquioxyde de fer avant et après la réduction. J'ai toujours remarqué que, même dans un courant lent d'hydrogène, il y avait de petites parcelles de sesquioxyde entraînées par le courant de gaz et surtout par la vapeur d'eau.

Du reste, je démontrerai plus loin que, pour obtenir une poudre bien pyrophorique, on doit avoir un courant de gaz assez rapide pour entraîner la vapeur d'eau au fur et à mesure de sa formation.

Une fois mon appareil monté et bien rempli d'hydrogène pur, j'ai placé le tube en U renfermant le sesquioxyde de fer dans un bain d'étain fondant (228°). Une demi-heure plus tard, le sesquioxyde n'avait pas changé d'aspect, la réduction n'était point commencée.

Je l'ai porté alors dans un bain de bismuth maintenu à son point de fusion (264°) : il n'y a pas eu réduction.

Je l'ai placé enfin dans un bain de plomb fondant (330°), et la réduction n'a commencé qu'un peu au-dessus de cette température. Si j'avais soin de maintenir dans le bain des morceaux de métal solide et d'agiter sans cesse, la réduction ne se produisait pas ; mais, quand tout le métal était fondu, je voyais la poudre devenir noire et de la vapeur d'eau se dégager en abondance.

Oxyde magnétique. — J'ai maintenu le plomb à une température voisine de 350° au maximum, pendant une demi-heure environ ; j'ai laissé refroidir dans le courant d'hydrogène sec, et j'ai fait l'analyse ainsi qu'il a été dit plus haut.

Deux expériences m'ont donné les chiffres suivants :

Fer.....	72,92	72,19
Oxygène.....	27,08	27,81

A la température d'ébullition du mercure (350°), j'ai obtenu une poudre noire, magnétique comme les précédentes, ayant pour composition :

Fer.....	72,56
Oxygène.....	27,44

J'ai réduit de l'hydrate de sesquioxyde de fer dans un courant d'hydrogène à 440° (ébullition du soufre), du sesquioxyde anhydre à la température de fusion du zinc, et j'ai obtenu des poudres renfermant :

Fer.....	73	72,88	72
Oxygène.....	27	27,12	28

La composition de l'oxyde de fer magnétique étant : fer 72,41 et oxygène 27,59, on reconnaît que, si l'on réduit du sesquioxyde de fer anhydre ou hydraté par un courant d'hydrogène, à des températures comprises entre 350° et 400°, le premier oxyde obtenu a la composition de l'oxyde magnétique.

J'ai étudié ensuite la réduction par l'oxyde de carbone aux mêmes températures, et ici ma tâche a été bien simplifiée, grâce à l'important travail de M. Gruner (¹), publié en 1872.

Je produisais l'oxyde de carbone au moyen de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique, et j'ai rencontré, pour obtenir un dégagement d'oxyde de carbone privé d'acide carbonique, les difficultés sur lesquelles M. Gruner a si bien insisté dans son Mémoire.

(¹) *Sur le dédoublement de l'oxyde de carbone sous l'action combinée du fer métallique et des oxydes de ce métal*, par M. GRUNER (*Annales de Chimie et de Physique*, 1872, 4^e série, t. XXVI, p. 8).

Le mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique barbotait d'abord dans un flacon rempli d'hydrate de baryte délayé dans l'eau ; il traversait ensuite une solution concentrée de potasse, une éprouvette remplie de fragments de potasse humide, un flacon contenant du pyrogallate de potasse, un flacon à acide sulfurique, enfin un long tube en porcelaine rempli de braises incandescentes et une éprouvette à dessécher pleine de potasse concassée en petits morceaux. Le pyrogallate de potasse servait à absorber l'oxygène de l'air primitivement contenu dans l'appareil.

Ce n'était guère que deux heures après la mise en marche de l'expérience que j'obtenais de l'oxyde de carbone pur et sec.

Si l'on réduit alors dans ce courant d'oxyde de carbone du sesquioxyde de fer, à la température de fusion du zinc (420°), on obtient une poudre dont la composition est la suivante :

Fer.....	72,28	73
Oxygène.....	27,72	27

Il se forme donc encore de l'oxyde magnétique



Si l'oxyde de carbone contient de petites quantités d'acide carbonique, et que l'expérience dure assez longtemps, l'oxyde se réduit bien ; mais il se forme en même temps une sorte de carbone ferrugineux, selon l'expression de M. Gruner, qui a traité cette question dans le savant travail cité plus haut. J'ai toujours cherché à éviter la formation de ce carbone ferrugineux en n'employant que de l'oxyde de carbone pur et sec.

Jusqu'ici, je ne me suis appuyé que sur l'analyse seule pour établir la composition de cet oxyde magnétique. Il faut se défier de cette méthode, et les résultats de l'analyse

doivent toujours être rigoureusement contrôlés par les propriétés chimiques. Qui nous assure, en effet, que l'on n'obtient pas après un temps donné, même en faisant varier les réducteurs, un mélange à proportions déterminées de fer et de sesquioxyde, mélange formé de telle sorte que sa composition centésimale corresponde à la formule Fe^3O^4 .

Il fallait donc démontrer tout d'abord que le produit obtenu ne renfermait point de fer métallique. Pour cela j'ai fait les expériences suivantes :

1° 2^{gr} de cette poudre, laissés en contact d'acide acétique à 8° ou d'acide azotique très dilué, pendant vingt-quatre heures, ne donnent, par le ferricyanure de potassium, qu'une très légère teinte bleue. Dans les mêmes conditions, 0,01 de fer donne un abondant précipité bleu.

2° Cet oxyde, lorsqu'il a été bien préparé, ne décolore même pas l'eau iodée. Si l'on agite de l'eau iodée avec un mélange d'un oxyde de fer et de 0,01 de fer réduit (le tout porphyrisé ensemble) l'eau iodée est immédiatement décolorée.

On obtient donc, par réduction du composé Fe^2O^3 par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, un oxyde déterminé et non pas un mélange de fer et de sesquioxyde non décomposé. Le premier oxyde obtenu est l'oxyde magnétique Fe^3O^4 .

Protoxyde de fer. — Si l'on continue à chauffer, dans un courant d'hydrogène ou d'oxyde de carbone, l'oxyde magnétique obtenu dans les expériences précédentes, on voit vers 500° (1) la vapeur d'eau se dégager de nouveau, et, si l'on arrête l'expérience dix à quinze minutes plus tard, on obtient une poudre qui parfois est pyrophorique, et cette poudre est d'autant plus pyrophorique que sa composition se rapproche davantage de la formule du protoxyde

(1) Pour obtenir une température voisine de 500°, je maintenais un bain de zinc un peu au-dessus de son point de fusion.

de fer. Cela résulte d'une quinzaine d'analyses faites comme il a été dit plus haut.

J'ai réduit au rouge sombre du sesquioxyde de fer dans un courant d'oxyde de carbone pur et sec : j'ai obtenu, lorsqu'elle était refroidie, une poudre très pyrophorique. J'ai pesé l'ampoule contenant le pyrophore, pleine d'oxyde de carbone; j'ai mouillé le pyrophore, puis je l'ai fait tomber au moyen d'une pissette à jet dans une capsule de platine contenant quelques gouttes d'acide nitrique. J'ai évaporé à sec, j'ai calciné et j'ai pesé.

J'ai pris ensuite le poids de l'ampoule sèche et pleine d'oxyde de carbone.

J'ai pu ainsi déterminer la composition du pyrophore, et j'ai trouvé les chiffres suivants pour deux expériences :

Fer.....	77,30	77,21
Oxygène.....	22,70	22,79

La composition théorique du protoxyde de fer étant 77,78 de fer et 22,22 d'oxygène, on peut considérer la poudre pyrophorique obtenue comme étant du protoxyde de fer.

Je ferai remarquer que ce nouveau moyen de préparer le protoxyde de fer pyrophorique est préférable à celui qui consiste à réduire le sesquioxyde de fer par l'hydrogène, parce qu'on obtient une réduction bien plus uniforme et bien plus constante. On produit ainsi, lorsque l'expérience est bien faite, un pyrophore qui ne contient ni fer métallique ni oxyde magnétique, ce à quoi l'on n'arrive que très difficilement par la réduction par l'hydrogène. Toute la difficulté consiste à préparer de l'oxyde de carbone pur et sec, car, en présence de l'acide carbonique, on n'obtient plus vers 600° le protoxyde de fer pyrophorique.

On peut encore obtenir ce corps en réduisant l'oxalate de fer par la chaleur, et j'ai démontré, dans un précédent paragraphe, que ce pyrophore ne dégagait pas d'hydrogène

au contact des acides. J'ai donc pensé que, ne contenant pas de fer métallique, l'analyse de ce produit pourrait être utile pour établir la composition de l'oxyde de fer pyrophorique.

Je me suis assuré d'abord que, par la réduction de l'oxalate de fer par la chaleur, il ne restait pas, dans le pyrophore, de charbon pulvérulent. Pour cela, une fois le pyrophore obtenu, je le dissolvais dans l'acide chlorhydrique et je recueillais le charbon sur un double filtre taré. Dans deux analyses faites sur 2^{gr}, j'ai trouvé une fois 0,003, une autre fois 0,006 de carbone. Ces quantités me semblent trop petites pour avoir quelque influence sur l'inflammabilité de la matière.

J'ai chauffé alors lentement de l'oxalate de fer au moyen d'une lampe à alcool, jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de dégagement d'oxyde de carbone. J'ai laissé refroidir dans un courant d'oxyde de carbone sec. J'ai pesé dans le tube même où la réaction s'était faite, puis j'ai ajouté quelques gouttes d'acide nitrique pur, et il s'est produit une vive incandescence. J'ai fait bouillir avec l'acide nitrique, j'ai évaporé à sec, calciné et pesé.

Connaissant le poids du tube rempli d'oxyde de carbone, il était facile d'établir la composition du pyrophore obtenu.

Il contenait :

Fer.....	77,70
Oxygène.....	22,30

C'était encore du protoxyde de fer.

Si l'on réduit le sesquioxyde de fer par l'hydrogène, on n'obtient plus une concordance aussi grande entre la composition du pyrophore et celle du protoxyde de fer.

Des expériences faites au rouge sombre m'ont donné les chiffres suivants :

Fer.....	79,28	77,85	76,22
Oxygène.....	20,72	22,15	23,78

Enfin, j'ai réduit par l'hydrogène un mélange de sesquioxyde de fer et d'alumine obtenu en précipitant par l'ammoniaque du sulfate de sesquioxyde de fer contenant du sulfate d'alumine.

J'avais fait précédemment l'analyse du mélange par deux procédés différents. J'avais employé la méthode de Margueritte en ayant soin d'essayer tous mes réactifs au préalable, et l'élégant procédé de M. Sainte-Claire Deville, qui consiste à transformer le fer en protochlorure volatil et à peser l'alumine restant dans la nacelle.

Une fois certain de la composition de mon mélange, j'en réduisais une quantité quelconque par l'hydrogène sec. Je m'assurais que la poudre obtenue était bien pyrophorique à froid; puis, fermant mon tube, je le pesais plein d'hydrogène. On versait ensuite la poudre dans une capsule de platine tarée; elle absorbait l'oxygène atmosphérique, et l'on calcinait.

Connaissant le poids du tube rempli d'hydrogène dans lequel s'était faite la réaction, il était facile d'en déduire le poids du pyrophore.

Je ramenaient ainsi le mélange à la fin de l'expérience à ce qu'il était au commencement.

Dans l'expérience faite sur le mélange de sesquioxyde de fer et d'alumine, j'avais obtenu 0,842 de pyrophore, qui pesaient après calcination 0,893.

Le mélange employé contenant 39 d'alumine et 61 de sesquioxyde de fer pour 100, 0,893 contiennent 0,3483 d'alumine et 0,5447 de sesquioxyde de fer.

Or, 0,5447 de sesquioxyde de fer nous donnent 0,38129 de fer. Donc l'alumine étant considérée comme une matière inerte, 0,842 — 0,3475, c'est-à-dire 0,4945 de pyrophore, contiennent 0,38129 de fer, ce qui nous donne pour sa composition :

Fer.	77,23
Oxygène.	22,77

Les chiffres obtenus par ce nouveau procédé se rapprochent donc aussi beaucoup de ceux que la théorie indique pour la composition du protoxyde de fer.

Si la poudre pyrophorique obtenue par la réduction du sesquioxyde de fer dans certaines conditions n'est que du protoxyde de fer, il semblerait que, en chauffant à l'abri de l'air du carbonate de protoxyde de fer, on puisse, chassant l'acide carbonique par la chaleur, obtenir du protoxyde de fer à basse température (600°), c'est-à-dire une poudre pyrophorique.

Pour essayer de réaliser cette expérience, je préparai du carbonate de protoxyde de fer et j'en calcinaï quelques grammes dans un tube à essai. J'obtins ainsi une poudre qui, refroidie, était partiellement pyrophorique.

Un cinquième au plus prenait feu au contact de l'air et la partie pyrophorique se trouvait surtout au fond du tube. Je pensai d'abord que la décomposition était mal conduite et je disposai mon expérience d'une autre façon.

Je plaçai dans un tube en porcelaine du carbonate de protoxyde de fer et je le chauffai dans un courant d'azote pur et sec. J'obtins une poudre non pyrophorique qui avait pour composition :

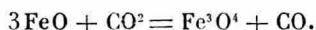
Fer.....	72,28
Oxygène.....	27,72

On obtenait ainsi de l'oxyde de fer magnétique. Mais dans cette réaction l'acide carbonique produit réagissait peut-être sur le protoxyde restant dans le tube. Pour m'en assurer, j'ai préparé dans une ampoule de verre du protoxyde de fer parfaitement pyrophorique à froid, j'ai fait traverser l'ampoule par un courant d'acide carbonique sec et bien privé d'air, je me suis assuré que le protoxyde de fer était toujours pyrophorique, et j'ai chauffé l'ampoule.

Dans ces conditions, si l'on recueille le gaz dégagé, on voit que 100^{cc} renferment environ 25^{cc} de gaz oxyde de

carbone, brûlant avec une flamme bleue et absorbable en totalité par le chlorure de cuivre ammoniacal.

On peut donc dire que, si l'on obtient un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique lorsque l'on chauffe du carbonate de protoxyde de fer, cela tient à ce que le protoxyde de fer formé tout d'abord a une telle affinité pour l'oxygène qu'il décompose l'acide carbonique pour se transformer en oxyde magnétique



Lorsqu'on chauffe lentement du carbonate de protoxyde de fer dans un courant d'azote, le fer passe à un état supérieur d'oxydation; on n'obtient jamais de protoxyde. Si au contraire on chauffe rapidement dans un tube à essai, une partie de l'acide carbonique s'échappe et l'on obtient des parcelles de protoxyde de fer pyrophorique.

En résumé, ce protoxyde de fer pyrophorique peut s'obtenir :

Par réduction du sesquioxyde de fer par l'hydrogène;

Par réduction du sesquioxyde de fer par l'oxyde de carbone;

Par calcination de l'oxalate de fer.

On obtient ainsi, dans les conditions où je me suis placé, une combinaison de fer et d'oxygène et non pas un mélange de fer réduit et d'oxyde :

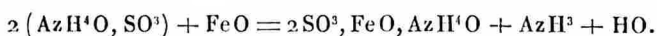
1° La substance placée en contact d'acide sulfurique très étendu ne dégage pas d'hydrogène. J'ai insisté plus haut sur les précautions à prendre pour réaliser cette expérience. Si l'on fait un mélange intime de sesquioxyde de fer ou d'oxyde magnétique avec un dixième de fer réduit et que l'on traite le tout par l'acide sulfurique étendu, tout le métal est attaqué et il se dégage un volume correspondant d'hydrogène.

2° Si l'on porte à l'ébullition une solution de sulfate d'ammoniaque contenant une petite quantité de protoxyde

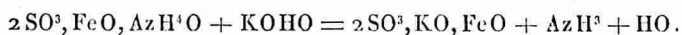
de fer pyrophorique, on constate immédiatement un abondant dégagement d'ammoniaque, et l'on obtient de suite, par filtration, un liquide de couleur vert tendre, précipitable en blanc par la potasse, en bleu par le ferri-cyanure de potassium, et restant limpide au contact de l'ammoniaque.

Cette liqueur, amenée à l'ébullition avec de la potasse, dégage de l'ammoniaque.

Il s'est formé un sel double de fer et d'ammoniaque



En ajoutant de la potasse, le dernier équivalent d'ammoniaque est chassé et l'on obtient le sulfate double de protoxyde de fer et de potasse



Dans les mêmes conditions, un même poids de fer réduit se conduit différemment, ne dégageant l'ammoniaque que d'une façon lente, continue, au fur et à mesure qu'il s'oxyde.

Ce n'est pas, du reste, le premier protoxyde pyrophorique que la Chimie ait à étudier.

Jusqu'à l'important travail de M. Peligot (¹), publié en 1840, on avait regardé comme de l'uranium métallique le corps obtenu par la réduction de l'oxyde vert d'urane par l'hydrogène. Or M. Peligot a démontré que, si l'on décompose au rouge de l'oxalate jaune d'urane dans un courant d'hydrogène, on obtient, non pas de l'uranium métallique, mais bien du protoxyde d'uranium.

Ce protoxyde d'uranium ainsi préparé est pyrophorique. Il y a donc ici analogie complète entre le protoxyde d'uranium et le protoxyde de fer.

(¹) *Recherches sur l'uranium*, par M. PELIGOT (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. V, p. 5).

Cette concordance entre les propriétés du fer et de l'uranium se poursuit plus loin, puisque l'on sait que ces deux métaux dégagent de l'hydrogène au contact des acides étendus.

Fer réduit par l'hydrogène. — Lorsque l'on chauffe pendant trente minutes, au milieu d'un courant d'hydrogène, 2^{gr} de protoxyde de fer pyrophorique à la température de ramollissement du verre, on obtient une poudre grise qui s'agglutine et qui ne contient plus d'oxygène. On a alors du fer métallique.

Ce fer n'est jamais pyrophorique.

Si l'on répète ces expériences dans l'oxyde de carbone, on arrive aux mêmes résultats.

En maintenant du sesquioxyde de fer dans un courant d'oxyde de carbone à la température du rouge sombre, on obtient, après une heure d'expérience, une poudre plus ou moins agglomérée, qui, traitée par l'acide sulfurique étendu, dégage de l'hydrogène et laisse un résidu de carbone.

Ainsi, le sesquioxyde de fer se réduit par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, en fournissant des oxydes intermédiaires de moins en moins oxydés, et le métal que l'on obtient en opérant vers 600° ou 700° n'est jamais pyrophorique.

Dans ces premières recherches, j'ai fait varier la température de la réduction entre des limites assez étendues. Cette élévation de température me permettait d'obtenir rapidement les différents composés dont j'ai donné les analyses; mais on peut obtenir les mêmes oxydes à une température plus basse, à 350° par exemple. Au moyen d'un dispositif très simple, j'ai pu réduire du sesquioxyde de fer aux deux températures fixes de 350° et de 440°. On passe encore par tous les états intermédiaires d'oxydation avant d'obtenir le fer métallique.

Dans ces conditions de température, la réduction se fait très lentement, et cette réduction sera influencée aussi par

la vitesse d'écoulement de l'hydrogène. Il ne suffit pas qu'il y ait un excès d'hydrogène, il faut que ce dernier soit très souvent renouvelé. Les importants Mémoires de M. Sainte-Claire Deville sur l'action de la vapeur d'eau sur le fer et de l'hydrogène sur les oxydes de fer ⁽¹⁾ nous rendent compte de ce fait.

Supposons que dans une enceinte fermée se trouvent en présence de l'hydrogène et du sesquioxyde de fer. La température et la pression demeurent constantes. Il y a réduction d'une quantité déterminée de sesquioxyde de fer, et il se forme un poids de vapeur d'eau correspondant à la température et à la pression données. A partir de ce moment et pour cette température la limite de réduction est atteinte, bien qu'il reste encore de l'hydrogène qui ne soit pas transformé en vapeur d'eau; mais, si l'on vient alors à enlever la vapeur d'eau, en renouvelant, par exemple, l'hydrogène en contact avec l'oxyde, de nouvelles quantités de vapeur prendront naissance, la réduction se continuera, et elle sera d'autant plus accélérée que le courant d'hydrogène sera plus rapide.

Ainsi, pratiquement, lorsque l'on voudra réduire un oxyde par un courant d'hydrogène, on aura intérêt à employer un courant de gaz réducteur ayant une vitesse assez grande.

De plus, si l'on veut pousser la réduction à ses dernières limites, c'est-à-dire obtenir le métal sans traces d'oxydes, on devra toujours employer un gaz parfaitement desséché. En effet, si le gaz contient une certaine quantité de vapeur d'eau, la réduction complète deviendra impossible; elle sera limitée par la préparation d'un mélange de fer et d'oxyde, mélange correspondant à la tension

⁽¹⁾ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 1103 et 1201).

qu'aurait l'hydrogène au contact du fer et de la vapeur d'eau pour la température donnée.

J'ai pensé qu'il était utile d'insister un peu sur ce sujet; il a une application directe dans la préparation d'un médicament très employé, le fer réduit par l'hydrogène.

Pour que ces nouvelles expériences réussissent, il faut naturellement que l'oxyde employé se trouve en poudre très légère et sur une faible épaisseur en présence d'un excès d'hydrogène. Si l'on place un oxyde tassé dans un tube traversé par un courant d'hydrogène, les premières parcelles se trouveront en contact d'hydrogène pur, les dernières en présence d'un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau, mélange qui ne sera plus réducteur. Mais si l'on place dans un tube de porcelaine de 3 ou 4 centimètres de diamètre, maintenu à 440° et traversé par un courant très lent d'hydrogène, 2^{es} de sesquioxyde de fer en poudre très légère, on passera par tous les états intermédiaires d'oxydation avant d'arriver au métal. En d'autres termes, le réducteur agit d'abord sur le sesquioxyde pour le ramener à l'état d'oxyde magnétique; il transforme ensuite cet oxyde magnétique en protoxyde, puis le protoxyde en métal.

D'après ces expériences, faites à 350° et à 440°, la réduction du sesquioxyde de fer par l'hydrogène semble être un phénomène continu; il n'en est rien cependant. Si l'oxyde magnétique, une fois produit à 350°, peut fournir du fer métallique dans les mêmes conditions de température, c'est qu'il a la propriété de se réduire à une température très voisine de 350°. Si nous prenons, en effet, un autre oxyde, comme le sesquioxyde de nickel, dont la réduction se fait à une température plus basse, il nous sera possible d'apprécier avec le thermomètre les températures nécessaires à la formation de chaque oxyde.

J'ai placé au fond d'un tube en U quelques grammes de sesquioxyde de nickel noir, de telle sorte qu'entre la surface de la poudre et la paroi du verre il y eût au moins

une distance de 0^m,01. Le gaz réducteur pouvait donc librement passer entre le verre et l'oxyde. La vitesse d'écoulement de l'hydrogène était assez lente. Le tube ainsi préparé a été placé dans un bain de paraffine à 190°. La poudre est d'abord devenue grise; puis, après quelques instants, la température oscillant entre 190° et 195°, elle a pris une teinte claire, d'un vert tirant sur le jaune. On avait alors le protoxyde de nickel. Sa couleur, lorsqu'il est obtenu par réduction, diffère un peu de celle qu'il prend lorsqu'on le prépare à une température élevée. Depuis la surface de l'oxyde jusqu'au fond du tube, la teinte était parfaitement uniforme, la couleur grise avait complètement disparu. On a chauffé à 195° pendant trois quarts d'heure, et, la température restant constante, la réduction était limitée. Aussitôt que l'on porte le bain à 230°, de verte la poudre devient noire, et l'on obtient le nickel pyrophorique. La réduction du sesquioxyde de nickel par l'hydrogène n'est donc pas continue, mais l'on voit qu'elle oscille entre des températures assez rapprochées.

Lorsque je fus bien convaincu de l'existence d'un protoxyde de fer pyrophorique, il me restait à rechercher s'il existait réellement du fer pyrophorique. Parmi les nombreuses expériences faites sur ce sujet, je n'en citerai qu'une, qui me semble parfaitement concluante.

J'ai placé une nacelle contenant du sesquioxyde de fer dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène chauffé à 440°, et j'ai fait durer l'expérience quatre jours et quatre nuits, quatre-vingt-seize heures. Après douze heures, les tubes à acide sulfurique placés à la suite de l'appareil ne changeaient plus de poids; on ne recueillait plus de vapeur d'eau : on était donc bien certain, soixante-quatorze heures plus tard, d'avoir une réduction complète et d'obtenir un métal n'ayant pas été porté à une température supérieure à 440°. L'appareil n'ayant

été démonté que lorsqu'il était complètement refroidi, le corps obtenu devenait incandescent au contact de l'air ; il existe donc bien du fer pyrophorique.

Seulement, je le répète, lorsque l'on réduit à 600° ou 700° du sesquioxyde de fer par un courant d'hydrogène, on obtient une poudre grise qui, dans aucun cas, n'est pyrophorique, et j'ai donné cette dernière expérience pour bien démontrer, justement, qu'il est assez difficile d'obtenir le véritable fer pyrophorique. On peut cependant l'obtenir assez rapidement en distillant l'amalgame de fer à une température peu supérieure à 350°, ainsi que l'ont indiqué Schœnbein et Joule (1).

On voit donc qu'il y a deux moyens d'obtenir une poudre pyrophorique en réduisant le sesquioxyde de fer par l'hydrogène : ou bien l'on peut pousser la réduction jusqu'à n'avoir plus que du fer métallique, mais, dans ces conditions, la température ne doit pas beaucoup dépasser 440°, et l'expérience demande plusieurs heures ; ou bien l'on peut s'arrêter au protoxyde de fer, et, la température étant de 600° à 700°, l'expérience se fait en dix ou quinze minutes.

Dans la préparation classique du pyrophore de Magnus, on obtient un mélange d'oxyde magnétique, de protoxyde de fer et de fer réduit. C'est à l'affinité du protoxyde de fer pour l'oxygène que le mélange doit d'être pyrophorique.

Je n'avais pas à étudier les propriétés du fer pyrophorique : ce travail, commencé par Magnus (2), a été complété par les recherches récentes de MM. Troost et Hautefeuille (3). On se souvient que ces deux savants ont

(1) JOULE, *Journal of chemical Society*, t. I, p. 378.

(2) Voir ci-dessus.

(3) *Sur la dissolution de l'hydrogène dans les métaux et sur la décomposition de l'eau par le fer*, par MM. TROOST et HAUTEFEUILLE (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 788).

démontré, entre autres propriétés curieuses du fer pyrophorique, que ce corps décomposait l'eau à 100° et qu'il continuait à devenir incandescent au contact de l'oxygène, après avoir été soumis au vide de la pompe de Sprengel.

SUR DEUX VARIÉTÉS ALLOTROPIQUES D'OXYDE DE FER
MAGNÉTIQUE.

L'oxyde de fer magnétique Fe^3O^4 , que l'on obtient par réduction du sesquioxyde vers 500°, a des propriétés particulières qui le différencient de l'oxyde magnétique obtenu à haute température.

Afin de bien établir l'existence du composé obtenu par réduction, il m'a semblé utile de préparer ce produit par plusieurs procédés différents.

Outre la réduction du sesquioxyde par l'hydrogène et l'oxyde de carbone, j'ai obtenu cet oxyde magnétique :

1° En chauffant au rouge sombre soit du fer réduit par l'hydrogène, soit du sesquioxyde de fer, dans une atmosphère d'hydrogène saturé de vapeur d'eau à 90°;

2° Par la calcination modérée du carbonate de protoxyde de fer ;

3° En chauffant au rouge sombre du carbonate de protoxyde de fer dans un courant d'acide carbonique ;

4° En maintenant du fer réduit dans un courant d'acide carbonique à la température de 440°.

L'oxyde magnétique obtenu par un de ces quatre procédés a un aspect, une composition et des propriétés identiques à celui obtenu par réduction. Il ne fournit pas d'hydrogène dans un courant de vapeur d'eau au rouge. Il ne dégage pas d'hydrogène au contact de l'acide sulfurique. Il n'est pas attaqué par l'acide acétique à 8° et l'acide azotique très étendu. Mis en contact d'eau iodée, il ne la décolore pas.

Si maintenant on chauffe au rouge sombre, au contact

de l'air, l'oxyde de fer magnétique obtenu précédemment à 350°, on ne tardera pas à voir cet oxyde devenir incandescent, fixer de l'oxygène et passer à l'état de colcothar, à l'état de sesquioxyde de fer. De noire, la poudre sera devenue rouge. Elle ne sera plus magnétique; elle sera attaquable par l'acide sulfurique concentré; en un mot, elle présentera bien tous les caractères du sesquioxyde de fer ordinaire.

Plaçons ce sesquioxyde dans un creuset de platine, portons-le pendant une demi-heure au rouge blanc, laissons-le refroidir, et au lieu d'un sesquioxyde nous trouverons au fond du creuset une poudre plus ou moins agglomérée, qui aura pour formule Fe^3O^4 , qui sera de l'oxyde magnétique. Ainsi nous aurons obtenu à des températures très différentes, 350° et au moins 1500°, un composé oxydé du fer présentant la même composition. Voyons maintenant si les propriétés de ces deux corps sont identiques.

L'oxyde obtenu à 350° est noir, attirable à l'aimant, d'une densité de 4,86; il est très attaquable par l'acide azotique concentré, et, chauffé sur la lame de platine, il donne du sesquioxyde de fer. L'oxyde magnétique obtenu à haute température par la calcination au contact de l'air du sesquioxyde de fer est noir, magnétique; il a une densité de 5 à 5,09; il est presque inattaquable par l'acide azotique concentré bouillant, et, chauffé sur la lame de platine, il ne se transforme pas en sesquioxyde: c'est l'oxyde stable aux hautes températures, c'est celui qui se rencontre dans les poussières abandonnées par les météorites dans l'atmosphère (1).

(1) Lorsqu'un bloc de fer météorique traverse notre atmosphère, le frottement contre les couches d'air est tel, que la surface devient incandescente. On le trouve souvent, lorsqu'il arrive sur le sol, recouvert d'une couche d'oxyde magnétique. On pouvait se demander pourquoi, en présence d'oxygène en excès, il ne s'était point formé de sesquioxyde: c'est que le sesquioxyde Fe^3O^3 ne peut exister à cette haute température.

Si nous plaçons l'oxyde de fer magnétique obtenu à 350° dans un courant de gaz azote pur, et que nous élevions la température jusqu'au rouge blanc, la substance s'agglomère, change de densité, n'est plus transformable en sesquioxyde, en un mot prend toutes les propriétés de l'oxyde magnétique obtenu à 1500° . On voit donc que l'on peut, par une simple élévation de température dans un gaz inerte, passer de l'une à l'autre des deux variétés d'oxyde de fer magnétique. Nous reviendrons sur ce sujet à propos des deux variétés allotropiques de protoxyde de fer.

Les propriétés différentes de ces deux oxydes de fer, répondant tous deux à la formule Fe^3O^4 , nous conduisent donc à admettre l'existence de deux variétés allotropiques d'oxyde de fer magnétique.

La première variété peut s'obtenir à une température inférieure à 500° par différents procédés indiqués plus haut; la seconde variété, connue depuis longtemps, s'obtient en portant le sesquioxyde de fer au rouge vif, en brûlant le fer dans l'oxygène ou en décomposant la vapeur d'eau par le fer à haute température.

SUR DEUX VARIÉTÉS ALLOTROPIQUES DE PROTOXYDE DE FER.

Le protoxyde de fer pyrophorique obtenu vers 600° , soit par réduction, soit par calcination de l'oxalate, est un corps pulvérulent, d'un noir d'ivoire.

Il a une grande affinité pour l'oxygène; s'il se trouve en contact avec ce gaz, la combinaison est si violente, qu'il y a incandescence. Le résidu de la combustion est du sesquioxyde de fer. La température de cette réaction est assez élevée pour qu'une partie du sesquioxyde de fer soit ramenée à l'état d'oxyde magnétique, dont certaines parcelles peuvent être fondues et donner des globules ana-

logues à ceux que l'on rencontre dans l'air ou que l'on obtient par la combustion du fer dans l'oxygène (1).

Si l'on met le protoxyde de fer pyrophorique bien préparé au contact d'acide nitrique, l'oxydation est telle, qu'il y a encore incandescence.

Il n'est point pyrophorique dans le protoxyde ni dans le bioxyde d'azote à la température ordinaire; mais, si l'on chauffe légèrement, l'incandescence se produit et il se forme du sesquioxyde de fer. Il déplace rapidement l'ammoniaque de ses combinaisons.

Pour passer à un état supérieur d'oxydation, le protoxyde de fer décompose l'eau, lentement à la température ordinaire, un peu plus rapidement à 100°. Pour mettre cette décomposition en évidence à froid, on place le pyrophore dans un petit tube à essai rempli d'eau bouillie, fermé par un bouchon traversé par un tube très court, presque capillaire, et retourné sur un verre rempli d'eau. L'hydrogène monte à la partie supérieure de l'appareil, et un volume d'eau correspondant sort par le petit tube.

On peut démontrer la décomposition de l'eau à 100° par le protoxyde de fer pyrophorique en distillant plusieurs fois un mélange d'eau et de nitrobenzine sur cet oxyde. Il se forme de l'aniline.

Ce protoxyde de fer reste pyrophorique après avoir été maintenu pendant deux heures, à froid ou à la température de 440°, dans un courant de gaz azote pur et parfaitement sec.

M. Debray a préparé un protoxyde de fer (2) non inflammable lorsqu'on le projette dans l'air, dégageant des va-

(1) M. G. Tissandier a obtenu ainsi des globules d'oxyde magnétique de fer semblables aux poussières ferrugineuses ayant une origine cosmique (*Les poussières de l'air*, p. 56).

(2) *De l'action exercée par le mélange d'un corps oxydant et d'un corps réducteur sur les métaux et leurs oxydes* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 108).

peurs nitreuses lorsqu'on le traite par l'acide azotique, donnant par sa combustion de l'oxyde magnétique, ne décomposant pas l'eau à 100°.

M. G. Tissandier ⁽¹⁾ a obtenu aussi le protoxyde de fer anhydre en faisant agir l'acide carbonique sur le fer chauffé au rouge



Précédemment, M. Thenard avait démontré que le gaz acide carbonique oxydait le fer en se transformant en oxyde de carbone. J'ai eu l'occasion d'analyser un échantillon du produit préparé par M. Tissandier: il répondait exactement à la formule FeO. Ce corps, obtenu à haute température, donne, comme l'oxyde de M. Debray, le composé Fe³O⁴ par sa calcination à l'air. Ce protoxyde de fer a été obtenu à une température voisine de 1000°, tandis que le protoxyde de fer pyrophorique semble ne pas pouvoir exister au-dessus de 600°.

Les propriétés, je ne dirai pas complètement différentes, mais plus ou moins accusées de ces deux corps, doivent-elles les faire regarder comme des produits différents ou ne semblent-elles pas démontrer qu'il doit exister deux protoxydes de fer allotropiques comme il existe deux sesquioxides, comme il existe deux oxydes magnétiques.

M. Malaguti a établi ⁽²⁾ que, par une calcination modérée d'un sel de fer à acide organique, on pouvait obtenir un colcothar magnétique. Vient-on à calciner ce produit, il perd sa vertu magnétique. On sait que le sesquioxyde de fer est soluble dans les acides étendus avant sa calcination, qu'il ne l'est plus après.

⁽¹⁾ *Nouvelle méthode de production et propriétés du protoxyde de fer anhydre*, par M. G. TISSANDIER (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 19 février 1872).

⁽²⁾ MALAGUTI, *Sur le sesquioxyde de fer attirable à l'aimant* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 35).

Regnault a démontré que la chaleur spécifique du sesquioxyde de fer calciné est différente de celle du sesquioxyde non calciné.

Il n'y a rien de surprenant à ce que les propriétés des combinaisons du fer soient constantes et que l'on retrouve pour d'autres composés oxygénés que le sesquioxyde ce parallélisme entre deux corps allotropiques obtenus à des températures différentes.

Pour bien démontrer, du reste, que les propriétés de ces deux espèces de protoxyde de fer ne dépendent que de la température à laquelle elles sont obtenues, il suffit de prendre la variété pyrophorique, celle qui peut être produite à 500°, et de la porter dans un courant d'azote bien pur à la température de fusion de l'argent, à 1000°. Dans ces conditions, ce protoxyde perd ses propriétés et prend celles de l'oxyde de M. Debray.

L'expérience a été faite de la façon suivante. On a réduit du sesquioxyde de fer par de l'hydrogène sec à la température de 440°, de façon à avoir une poudre pyrophorique. On l'a portée alors à 1000° dans un courant d'azote pendant une demi-heure. La poudre obtenue dans ces conditions ne devenait plus incandescente au contact de l'air; elle commençait à s'agglomérer, et, lorsqu'on en approchait un corps en combustion, elle brûlait comme de l'amadou en laissant de l'oxyde de fer magnétique comme résidu de son oxydation. Cette poudre, qui, lorsqu'elle est pyrophorique, est dissoute facilement par les acides étendus sans dégagement d'hydrogène, n'était plus attaquée par l'acide acétique étendu, caractère qui la rapproche bien du protoxyde de M. Debray.

J'en ai fait l'analyse en l'arrosant plusieurs fois d'acide sulfurique et en calcinant l'oxyde magnétique formé, et j'ai trouvé qu'elle avait pour composition :

Fer	77,85
Oxygène	22,15

On avait bien du protoxyde de fer, dont on modifiait les propriétés par une simple élévation de température.

On voit donc qu'une quantité de chaleur plus ou moins grande dans un milieu inerte peut, sans altérer la composition d'un oxyde de fer, en changer les propriétés physiques et chimiques. La physionomie générale du corps reste bien la même, mais tous ses caractères sont modifiés dans le même sens. En même temps que sa densité augmente, il résiste mieux à l'oxydation. Le phénomène est comparable à ceux que présentent le soufre et le phosphore suivant que ces corps ont été maintenus dans des enceintes plus ou moins chauffées.

Du reste, l'existence de ces variétés allotropiques d'oxyde de fer était parfaitement prévue. Dès 1870, M. Sainte-Claire Deville, dans son important Mémoire (1) sur l'action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer, s'exprimait ainsi : « Quand on aura préparé la série de tous les oxydes obtenus à toutes les températures, depuis 200° jusqu'à 1600°, il sera très curieux d'en étudier la composition, la densité.... »

» Si tous ces oxydes avaient la même composition, si par exemple ils étaient tous de l'oxyde magnétique, ils différeraient entre eux probablement comme les divers soufres étudiés par MM. Mitcherlich, Dumas, mon frère, MM. Favre et Silbermann, Berthelot et d'autres chimistes ; ce seraient de vrais isomères, peut-être en nombre indéfini, dont les propriétés physiques varieraient d'une manière continue, depuis ceux qui sont produits à 200° jusqu'aux oxydes préparés à 1600°. »

Mais, s'il existe deux protoxydes de fer et deux oxydes magnétiques, il doit être facile de passer de la variété de

(1) *Action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer*, par M. HENRI SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 1103 et 1201).

protoxyde de fer obtenue à basse température (500°) à la variété correspondante d'oxyde magnétique.

En effet, prenons le protoxyde de fer pyrophorique, qui, au contact de l'air, se transforme en sesquioxyde; ne le brûlons pas complètement, et pour cela chauffons-le au rouge sombre dans un courant d'acide carbonique. Ce dernier corps agit comme comburant; il se forme de l'oxyde magnétique et il se dégage de l'oxyde de carbone, et, dans ce cas, comme nous sommes partis de la variété de protoxyde obtenue à basse température, comme notre expérience a été faite au rouge sombre, nous obtenons l'oxyde magnétique correspondant.

Au contraire, chauffons sur la lame de platine le protoxyde de fer préparé à 1000° : nous obtiendrons l'oxyde magnétique stable aux hautes températures.

Ainsi l'on voit cette curieuse propriété du sesquioxyde de fer, de donner des variétés allotropiques, s'étendre non seulement à l'oxyde magnétique, mais encore au protoxyde. et, chose logique à concevoir, les deux variétés de protoxyde de fer pourront fournir par leur combustion les variétés correspondantes d'oxyde magnétique. Les qualités spéciales acquises par le premier corps, grâce à une élévation de température, se retrouveront encore dans le produit secondaire qu'il formera après une nouvelle oxydation.

L'explication de ces différents phénomènes me semble très simple si l'on tient compte des données fournies par la Thermo-chimie. On sait que certains oxydes peuvent perdre de la chaleur au moment même où changent leurs propriétés physiques et chimiques sans que leur composition soit en rien altérée.

Si l'on vient alors à rapprocher de ce phénomène ceux présentés par l'oxyde hydraté de Péan de Saint-Gilles, dans les études thermiques entreprises par M. Berthelot, sur les acétates de fer, on remarque entre eux une grande

analogie. Dans son important Ouvrage : *Essai de Mécanique chimique fondé sur la Thermochimie*, M. Berthelot est arrivé sur ce sujet aux conclusions suivantes (1) : « L'oxyde de fer précipité par la potasse de l'acétate ferrique, ou plutôt coagulé, ne demeure pas dans son état premier; mais il éprouve une suite nouvelle de transformations, de déshydratations et de condensations, traduites par des dégagements de chaleur qui se prolongent indéfiniment. » Et plus loin (2) : « Toutes les fois qu'un même corps solide affecte divers états d'équilibre à une température donnée, il faut effectuer un certain travail pour passer de l'un à l'autre de ces états. Ce travail équivaut, en général, à une quantité de chaleur correspondante. »

Comment devra-t-on envisager alors ce fait qu'un oxyde magnétique obtenu à haute température ne peut plus fournir de sesquioxyde par une calcination au contact de l'air? D'une façon très simple. Je suppose que la variété d'oxyde de fer magnétique obtenue à 350° dégage, en passant à l'état de sesquioxyde, de Fe^2O^3 , une quantité q de chaleur, représentée en calories. Si, pour passer de la variété α de Fe^3O^4 , obtenue à basse température, à la variété β stable à 1500°, la variété α perd une quantité de chaleur A supérieure à q , une fois qu'elle aura atteint cet équilibre stable, il lui sera impossible de fournir du sesquioxyde, et cela sera impossible, parce qu'elle aura dégagé plus de chaleur pour donner l'autre variété allotropique qu'elle n'en perdrait pour donner le sesquioxyde.

En d'autres termes, l'oxyde magnétique α , pour passer à l'état de sesquioxyde d'abord, puis d'oxyde magnétique β , dégagera une quantité de chaleur

$$A = q + p,$$

(1) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 303.

(2) *Ibid.*, t. I, p. 552.

et, comme

$$A > q,$$

il sera impossible de revenir au sesquioxyde autrement qu'en démolissant l'édifice formé, c'est-à-dire en le faisant entrer en combinaison, en faisant agir de nouvelles forces sur lui.

L'oxyde formé sera d'autant plus stable qu'il aura dégagé plus de chaleur. Il se présentera pour les oxydes d'un même métal un fait semblable à celui qui se passe pour une même famille d'éléments analogues : « Il est certain que, si l'on compare les composés parallèles formés par une même famille d'éléments analogues, ces composés seront d'autant plus stables que la chaleur dégagée dans leur formation a été plus considérable (1). »

Les lois importantes formulées par M. Berthelot dans sa *Mécanique chimique* peuvent donc nous rendre compte d'une façon très simple de ces différents phénomènes.

OXYDES DE MANGANÈSE.

Les oxydes supérieurs du manganèse sont réductibles par l'hydrogène, mais on sait qu'il y a entre les composés oxygénés de ce métal et ceux du fer cette différence qu'aux plus hautes températures que nous puissions produire on n'obtient jamais que le protoxyde de manganèse dans une atmosphère d'hydrogène ou d'oxyde de carbone.

Réduction du bioxyde de manganèse. — Le bioxyde de manganèse était préparé de deux façons différentes, soit par le procédé de M. Sainte-Claire Deville, en calcinant l'azotate de protoxyde de manganèse, soit en chauffant vers 300° du carbonate de manganèse avec le double de son poids de chlorate de potasse.

Pour l'obtenir par la première méthode, qui est la meil-

(1) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 11.

leure, on traite un excès de carbonate de manganèse par de l'acide azotique, on fait cristalliser l'azotate de protoxyde de manganèse, on le sépare des eaux mères et on le calcine modérément. Le résidu est finement broyé au mortier d'agate, lavé à l'eau aiguisée d'acide azotique, puis à l'eau bouillante, et séché.

Dans le second procédé, aussitôt que le mélange de carbonate de manganèse pur et de chlorate de potasse a déflagré, on fait dissoudre la masse dans huit ou dix fois son poids d'eau bouillante, on lave plusieurs fois par décantation, enfin on jette sur un filtre et on lave à chaud une cinquantaine de fois.

J'ai placé du bioxyde de manganèse dans un tube en U traversé par un courant d'hydrogène pur et sec. Ce petit appareil se trouvait dans un bain de nitrates fondus, dont un thermomètre indiquait la température.

A 280°, le bioxyde de manganèse ne peut plus exister dans une atmosphère d'hydrogène à la pression ordinaire ; il se réduit tout à coup. La chaleur développée par la combinaison de son oxygène avec l'hydrogène est assez grande pour que toute la masse devienne incandescente, et, grâce à un excès d'hydrogène, la réduction ne s'arrête ni au sesquioxyde ni à l'oxyde rouge, mais elle va de suite jusqu'à l'oxyde stable à haute température dans l'hydrogène, jusqu'au protoxyde de manganèse.

Si, au lieu de porter de suite le bain-marie à 280°, on le chauffe graduellement, on voit la réduction commencer vers 230°, et, si l'on maintient constante cette température, on obtient une poudre de couleur marron foncé qui a pour composition :

Manganèse	69,81	69,98
Oxygène	30,19	30,02

Ce corps dégage de l'oxygène avec l'acide sulfurique bouillant et produit à froid, avec l'acide chlorhydrique, du

sesquichlorure de manganèse. Ce sesquichlorure est décomposable par l'ébullition ou un excès d'eau et donne un précipité brun par l'ammoniaque, répondant à la formule Mn^2O^3HO .

Le premier composé obtenu par réduction est du sesquioxyde de manganèse, dont la composition théorique est représentée par les chiffres suivants : manganèse, 69,63, et oxygène, 30,37.

Si l'on élève la température, on obtient une poudre de couleur marron qui présente les caractères de l'oxyde salin Mn^3O^4 . Elle diffère cependant de l'oxyde Mn^3O^4 obtenu à haute température en ce que, chauffée modérément dans une capsule de platine au contact de l'air, elle repasse à l'état de sesquioxyde Mn^2O^3 .

Et ce sesquioxyde, s'il est fortement calciné, peut à son tour reproduire l'oxyde salin Mn^3O^4 , oxyde salin qui alors est fixe et n'absorbe plus d'oxygène au contact de l'air, à quelque température qu'il soit porté.

On retrouve donc pour l'oxyde rouge de manganèse, préparé par réduction, un phénomène analogue à celui que présentait l'oxyde de fer magnétique obtenu à 350°.

Protoxyde de manganèse pyrophorique à 140°. — En portant à 260° dans un courant d'hydrogène pur et sec l'oxyde salin obtenu précédemment, on le voit se transformer rapidement en une poudre verte ayant pour composition :

Manganèse	77,63	77,76
Oxygène	22,47	22,24

Cette matière est du protoxyde de manganèse, qui doit renfermer théoriquement : manganèse, 77,47, et oxygène 22,53.

Je pense qu'il est utile de rappeler en quelques mots ses propriétés. Lorsque l'on prépare le protoxyde par calcina-

tion du carbonate de manganèse (1) ou de l'oxalate, on produit en général des poudres d'un blanc grisâtre dont la couleur se rapproche plus ou moins de l'oxyde salin Mn^3O^4 .

En partant d'un bioxyde de manganèse pur, le protoxyde obtenu par réduction, soit par l'hydrogène, soit par l'oxyde de carbone, est une matière amorphe d'un beau vert d'herbe, altérable au contact de l'oxygène atmosphérique à la température ordinaire. La moindre trace d'oxygène est immédiatement fixée par ce composé, qui prend alors une teinte grise. Si l'hydrogène qui sert à la réduction n'est pas complètement pur, il est impossible de préparer le protoxyde de manganèse et de le laisser refroidir dans le courant de gaz sans voir sa surface perdre sa couleur primitive.

L'oxydation de ce produit se fait à la température ordinaire avec dégagement de chaleur. Vers 100° , l'absorption de l'oxygène est plus forte et la couleur de la poudre se rapproche davantage de celle de l'oxyde magnétique. Au contact de l'eau privée d'air, à froid, ce protoxyde ne s'altère que très lentement. En présence de l'oxygène, la réaction est la même que dans l'air. L'acide azotique nitreux le transforme partiellement en oxyde rouge et le dissout rapidement. Conservé dans un tube fermé rempli d'hydrogène, sa couleur ne s'altère pas.

Si l'on porte ce protoxyde de manganèse à la température de 140° , et qu'on le projette dans l'air, chaque particule devient incandescente et se transforme en oxyde rouge Mn^3O^4 . On obtient une gerbe d'étincelles analogues

(1) Pour obtenir du carbonate de manganèse parfaitement blanc, il faut précipiter une solution de chlorure de manganèse par une autre solution de bicarbonate de soude, en ayant soin de saturer les deux liquides d'acide carbonique. Le précipité doit être lavé avec de l'eau contenant de l'acide carbonique en solution. Il faut dans la dessiccation éviter autant que possible l'accès de l'air.

à celles produites par le protoxyde de fer pyrophorique. En un mot, le protoxyde de manganèse obtenu par réduction dans l'hydrogène ou l'oxyde de carbone est pyrophorique à 140°. Cette propriété rapproche donc bien le protoxyde de manganèse du protoxyde de fer.

On sait qu'il existe un protoxyde de fer non pyrophorique, obtenu à haute température : la même propriété peut être acquise par le protoxyde de manganèse, puisque M. Henri Sainte-Claire Deville a obtenu ce corps cristallisé en octaèdres réguliers, d'une belle nuance verte, parfaitement fixe à la température ordinaire, en réduisant au rouge un oxyde supérieur par un excès d'hydrogène contenant une petite quantité d'acide chlorhydrique (1).

SUR LE MANGANÈSE PYROPHORIQUE.

Si l'on distille avec précaution l'amalgame de fer dans un courant d'hydrogène, on obtient ainsi que l'a indiqué Joule, du fer pyrophorique. Cela est facile à concevoir ; le métal ainsi préparé se trouve dans un grand état de division et n'a pas été porté à une température supérieure à 400°. Il est semblable à celui obtenu par la réduction d'un oxyde de fer par l'hydrogène à 440°.

Il était à présumer que, en distillant aussi dans l'hydrogène à 350° l'amalgame de manganèse, on obtiendrait un métal dont les propriétés seraient différentes de celles du manganèse préparé par M. Sainte-Claire Deville (2).

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. III, p. 199.

(2) *Mémoire sur la production des températures très élevées*, par M. HENRI SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, 1856, t. XLVI, p. 182). On mélange l'oxyde rouge de manganèse pur avec du charbon de sucre et on le calcine dans un creuset de chaux. Le métal est pur ; il ne peut contenir du charbon, puisqu'il a été fondu en présence d'un excès d'oxyde ; il a un reflet rose comme le bismuth, et il se casse aussi facilement que ce métal, quoique étant fort dur. Sa poussière décom-

Schoenbein a conseillé, pour faire l'amalgame de manganèse, d'agiter vivement une solution de chlorure de manganèse, avec de l'amalgame de sodium ; mais, en employant cette méthode, on a toujours la crainte de laisser un peu du métal alcalin dans l'amalgame, métal qui se retrouverait dans le manganèse après la distillation dans le courant d'hydrogène. J'ai donc pensé qu'il était préférable d'obtenir cet amalgame par voie électrolytique.

J'ai décomposé par la pile une solution concentrée de protochlorure de manganèse, en présence d'une électrode négative en mercure. Il se dégage du chlore et l'amalgame se forme. Il y a en même temps décomposition de l'eau, et l'hydrogène se dégage à la surface du mercure. Le chlore se combine à une portion de l'oxygène mis en liberté et forme de l'acide hypochloreux, qui fait passer une partie du protochlorure de manganèse à l'état de sesquichlorure. La liqueur devient marron foncé.

Pour avoir une électrode de mercure d'une grande surface, on a placé au fond d'un verre de Bohême une petite couche de mercure, dans laquelle venait plonger le pôle négatif de 3 éléments à bichromate réunis en série. Audessus du mercure se trouvait la solution concentrée de protochlorure, dans laquelle trempait une lame de platine servant d'électrode positive.

J'obtenais, dans les conditions où je m'étais placé, des amalgames moins riches que ceux préparés par l'amalgame de sodium. Cela tenait, je pense, à ce que, en même temps que le courant de la pile décomposait le chlorure, l'amalgame formé réagissait sur les liquides en contact desquels il se trouvait, produisant par sa décomposition un courant inverse qui venait détruire le premier.

J'ai placé, par exemple, une solution de protochlorure

pose l'eau à une température à peine supérieure à la température ordinaire, comme l'a déjà remarqué M. Regnault.

de manganèse dans mon verre de Bohême; j'ai fait passer le courant pendant une demi-heure; un galvanomètre se trouvait dans le circuit. Au bout de ce temps, j'ai supprimé la pile en réunissant les deux fils, j'ai dépolarisé les électrodes et je les ai replacées comme précédemment. Le galvanomètre accusait alors un courant assez intense, inverse du précédent, et, comme l'intensité change et augmente au fur et à mesure que l'amalgame se concentre, il est probable qu'avec une pile donnée, regardée comme constante, on ne pourrait former qu'un amalgame à proportions déterminées.

Grâce à l'obligeance de M. Desains, j'ai pu, dans son laboratoire, essayer de décomposer une solution de chlorure de manganèse par un courant provenant de 20 éléments Bunsen. J'ai obtenu alors des aiguilles d'un amalgame de manganèse cristallisé, qui, séparées tant bien que mal du mercure en excès qui les mouillait, renfermaient 4 pour 100 de manganèse environ.

En distillant cet amalgame dans un courant d'hydrogène bien pur, à la température d'ébullition du soufre (440°), on obtient une masse légère, très poreuse, se réduisant en poudre sous le doigt, d'une couleur gris noirâtre : c'est du manganèse pulvérulent. La propriété caractéristique de ce corps est d'être très facilement oxydable.

Si l'on place au fond d'un tube à essai une petite quantité du métal ainsi obtenu, et que l'on fasse couler sur la paroi quelques gouttes d'acide azotique monohydraté, la chaleur développée par la réaction est très vive; le manganèse devient incandescent. J'ai démontré précédemment qu'il en était de même pour le protoxyde de fer pyrophorique.

Quelques parcelles de ce manganèse projetées dans une flamme brûlent en donnant comme le fer de brillantes étincelles. Il en est de même si on laisse tomber une pincée

de cette poudre sur du chlorate de potasse en fusion. On voit les petits morceaux de métal courir à la surface du liquide et brûler avec beaucoup d'éclat.

Ce métal, chauffé très légèrement dans un courant de chlore ou de perchlorure de phosphore, devient incandescent et se transforme en protochlorure $MnCl$.

Le manganèse provenant de la distillation de son amalgame décompose lentement l'eau à la température ordinaire, un peu plus rapidement à 100° . A cause de cette propriété, il est même difficile de le conserver à l'air. La moindre humidité l'oxyde, et il m'est arrivé souvent de ne retrouver que de l'oxyde rouge $Mn^{\text{III}}O^{\text{III}}$ dans les petits tubes où je le conservais.

Du reste, en distillant cet amalgame dans un tube de verre traversé par un courant d'hydrogène et en ayant soin de ne dépasser que de très peu la température d'ébullition du mercure, j'ai obtenu à plusieurs reprises une poudre d'un gris noir, présentant quelques parcelles qui devenaient incandescentes au contact de l'air. J'obtenais du manganèse pyrophorique.

On voit donc que, comme l'amalgame de fer, celui de manganèse, distillé avec précaution, peut aussi nous donner un métal pyrophorique. Les propriétés similaires de ces deux métaux vont donc en s'accusant de plus en plus, tout en conservant dans l'ensemble de leurs caractères le type particulier à chacun d'eux.

OXYDES DE NICKEL.

Réduction du sesquioxyde de nickel. — La réduction du sesquioxyde de nickel hydraté obtenu par l'action d'un courant de chlore sur l'hydrate de protoxyde de nickel se fait, comme celle du sesquioxyde anhydre, à une température assez basse. Elle commence vers 190° . La poudre ne

tarde pas à prendre une teinte grise, et l'on obtient une matière qui contient :

Nickel.....	73,57	73,72
Oxygène.....	26,43	26,28

La composition de cette substance se rapproche beaucoup de celle de l'oxyde magnétique de nickel Ni^3O^4 , dont on doit la découverte à M. Baubigny (1) et qui renferme : nickel 73,45, oxygène 26,55.

La réduction étant poussée plus loin par une légère élévation de température, la vapeur d'eau continue à se dégager et l'on obtient une poudre, d'un vert tirant sur le jaune, qui a pour composition :

Nickel.....	78,87
Oxygène.....	21,13

C'est le protoxyde de nickel obtenu par réduction.

Si l'on maintient ce protoxyde de nickel dans le courant d'hydrogène à une température qui ne dépasse pas 200° , la poudre ne change pas d'aspect, elle conserve sa couleur claire; mais, si l'on élève la température jusqu'à 230° ou 240° , elle noircit, la réduction se termine, et l'on obtient le nickel métallique, nickel qui est pyrophorique à la température ordinaire. La combustion du métal ainsi préparé est beaucoup moins vive que celle du fer obtenu à 440° . C'est à peine si cette combustion est visible dans une salle bien éclairée. Après son oxydation, le nickel laisse une poudre noire formée en majeure partie de sesquioxyde. Ce fait démontre bien que la température de la combustion n'est pas très élevée, puisque l'on sait que le seul oxyde de nickel fixe à haute température est le protoxyde et que ce corps est d'un jaune gris.

(1) *Sur l'existence et les conditions de formation de l'oxyde de nickel Ni^3O^4* . Note de M. H. BAUBIGNY (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVII, p. 1082).

Protoxyde de nickel. — Le protoxyde de nickel obtenu par réduction est une poudre verte à froid, jaune à chaud, qui absorbe l'oxygène avec la plus grande facilité. Au contact de l'air, à la température ordinaire, elle perd sa couleur, devient grise et augmente de poids. Traitée par l'acide azotique, elle dégage des vapeurs d'hypoazotide, la température s'élève, il se forme une poudre noire qui ne tarde pas à se dissoudre dans l'excès d'acide nitrique. Il se forme, dans ce cas, du sesquioxyde de nickel, qui se décompose au contact des acides en dégageant de l'oxygène.

Ce protoxyde se dissout dans les acides chlorhydrique et sulfurique avec élévation de température. Mis en présence d'ammoniaque, il donne, plusieurs heures après, une belle solution violette et il reste au fond du liquide une poudre de couleur foncée. Il déplace facilement l'ammoniaque des sels ammoniacaux. M. Demarçay a déjà démontré que l'hydrate de protoxyde de nickel se conduit de la même façon.

La propriété caractéristique de ce composé est donc de s'oxyder très facilement. Si on le chauffe au contact de l'air ou de l'oxygène à des températures comprises entre 350° et 440° , il se suroxyde et donne une poudre noirâtre dont la composition varie d'après la température à laquelle elle a été portée. Cette propriété se retrouve aussi dans les hydrates de protoxyde de nickel.

Si l'on dépasse cette température de 440° , le peroxyde sera décomposé vers 600° et ramené à l'état de protoxyde. La réaction est donc inverse suivant la température à laquelle elle s'effectue. Cela tient à ce que les oxydes supérieurs de nickel ne peuvent exister au delà d'une certaine température.

Les analyses de ces composés, ainsi que celles des oxydes de cobalt, dont je vais parler plus loin, étaient faites en réduisant le corps obtenu dans un courant d'hydrogène pur à la température du rouge clair et en pesant le nickel ou

le cobalt métallique. Cette méthode a été recommandée par M. Fremy (1), et elle m'a semblé présenter plus de sécurité que celle qui ramène à l'état de protoxyde le composé oxygéné du nickel.

Sur l'amalgame de nickel. — J'ai préparé l'amalgame de nickel par deux procédés :

1° En faisant réagir l'amalgame de sodium sur le chlorure de nickel ;

2° En décomposant par la pile le chlorure de nickel, en présence d'une électrode négative en mercure.

On obtient ainsi des amalgames pâteux, qui, par distillation dans l'hydrogène, laissent une masse d'un noir gris plus ou moins agglutiné de nickel métallique. Cet amalgame, comme ceux de chrome, de manganèse, de fer et de cobalt, est peu stable. Tous ces composés s'oxydent rapidement au contact de l'eau et de l'air. M. Regnault (2) a démontré que ces corps se forment avec absorption de chaleur ; ils rentrent donc dans la classe des corps endothermiques de M. Berthelot.

Je dois rappeler que M. Damour avait déjà obtenu des amalgames de nickel et de cobalt (3) en traitant les chlorures de ces métaux par l'amalgame de zinc.

Si l'on distille avec précaution l'amalgame de nickel, on n'obtient pas de nickel pyrophorique. La température d'ébullition du mercure est trop élevée pour que le nickel puisse conserver sa propriété de devenir incandescent au contact de l'air. Ainsi, tandis que le fer métallique peut

(1) Je ne connais qu'un seul mode de dosage du cobalt qui soit exact : il consiste à faire entrer ce métal dans une combinaison saline qui soit immédiatement réductible par l'hydrogène et à doser, par conséquent, le cobalt à l'état métallique sans employer d'alcali [Fremy, *Recherches sur le cobalt* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXV)].

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LI et LII (1851).

(3) *Sur les amalgames de cobalt et de nickel*, par M. DAMOUR (*Annales des Mines*, 3^e série, t. XV).

encore être pyrophorique lorsqu'on l'obtient à 440°, le nickel ne l'est déjà plus à 350°.

OXYDES DE COBALT.

La réduction de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt se fait à peu près à la même température que celle de l'oxyde hydraté de nickel. Entre 190° et 200°, on recueille déjà de la vapeur d'eau. A 250°, on obtient le cobalt métallique. Il se présente alors sous l'aspect d'une poudre noirâtre pyrophorique à la température ordinaire. Si, au lieu de maintenir l'oxyde à réduire à une température inférieure à 250°, on opère la réduction vers 700°, il reste une substance d'un gris cendré qui commence à s'agglutiner et qui n'est jamais pyrophorique.

J'ai préparé l'amalgame de cobalt comme celui de nickel, en décomposant par la pile le protochlorure de cobalt en présence d'une électrode négative en mercure. Cet amalgame, distillé à une température très peu supérieure à 350°, ne m'a jamais donné de cobalt pyrophorique. Ce corps doit donc être préparé à une température inférieure à 350°. Par sa combustion au contact de l'air, le cobalt pyrophorique donne une poudre noire formée en majeure partie d'oxyde magnétique Co^3O^4 .

Sous le rapport de la facilité de son oxydation, le cobalt occupe une place intermédiaire entre le fer et le nickel. On sait avec quelle rapidité l'hydrate de protoxyde de fer, précipité par un alcali d'une de ses combinaisons, se transforme au contact de l'air en hydrate de sesquioxyde. L'hydrate de cobalt, dans les mêmes conditions, peut aussi se suroxyder ⁽¹⁾, mais la réaction se fait beaucoup plus

(1) Sans vouloir méconnaître ici les rapports qui tendent à rapprocher ces deux métaux l'un de l'autre, on peut dire cependant que les oxydes formés par le cobalt et le nickel présentent dans leurs propriétés des différences assez nombreuses. Ainsi, le protoxyde de nickel obtenu par voie

lentement ; elle exige plusieurs heures. L'hydrate de protoxyde de nickel, précipité par la potasse, même porté à l'ébullition pendant cinq ou six heures, ne fixe pas d'oxygène.

Je dois faire remarquer que l'oxyde de cobalt stable, à haute température, est le protoxyde et non pas l'oxyde salin. Si l'on porte un oxyde de cobalt à la température de fusion de l'argent, à 1000°, on obtient l'oxyde Co^3O^4 ; si on le calcine fortement au moyen du chalumeau, on obtient le protoxyde CoO (1). Par une forte élévation de température, l'oxyde salin perd donc de l'oxygène.

Le protoxyde de cobalt préparé par réduction est une poudre de couleur foncée, très facilement oxydable. Si on le chauffe légèrement dans une capsule de platine au contact de l'air, il devient incandescent et se transforme en sesquioxyde. Si l'on continue à élever la température, son poids diminue et il revient à l'état d'oxyde magnétique.

OXYDES DE CHROME.

On sait que le sesquioxyde de chrome est stable dans une atmosphère d'hydrogène ou d'oxyde de carbone aux plus hautes températures que nous puissions produire. Il est donc impossible de préparer les différents composés oxygénés de ce métal par la réduction de l'oxyde Cr^2O^3 ; mais, si l'on considère ce sesquioxyde Cr^2O^3 , on trouve pour ce composé, suivant la température à laquelle il a été obtenu, des différences bien plus profondes que celles que

humide est stable et ne s'oxyde pas à l'air, tandis que le protoxyde de cobalt absorbe rapidement l'oxygène et se change en un oxyde intermédiaire plus oxygéné que le protoxyde [FREMY, *Recherches sur le cobalt* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXV, p. 257)].

(1) Russel avait démontré déjà que le protoxyde pouvait se former par une calcination d'un oxyde de cobalt dans un courant d'acide carbonique (*Journal of the chemical Society*, t. 1).

nous avons rencontrées pour les diverses variétés d'oxyde de fer.

J'ai préparé du sesquichlorure de chrome, soit en traitant le chromate de plomb par l'alcool et l'acide chlorhydrique, soit en saturant du bichromate de potasse d'acide sulfureux. J'ai préparé, d'autre part, une solution de sesquichlorure de chrome sublimé au moyen d'une petite quantité de protochlorure, saturée ensuite de chlore. Les trois solutions ont été précipitées séparément par un léger excès d'ammoniaque. Chacun des précipités a été maintenu deux heures à l'ébullition; on a ensuite lavé plusieurs fois par décantation à l'eau bouillante; on a jeté sur un filtre et lavé dix fois par filtration à l'eau chaude. Enfin l'oxyde a été séché à l'étuve à 100°. Il a été ensuite détaché du filtre, porphyrisé, et l'on a recommencé par deux fois sur cette poudre le traitement que l'on vient d'indiquer. J'estime que dans ces conditions on peut considérer l'oxyde comme pur. On obtient ainsi un sesquioxyde qui retient plus ou moins d'eau, suivant la température à laquelle il a été desséché, mais dont les propriétés sont les mêmes quel que soit le mode de préparation.

Lorsque l'on maintient cet hydrate vers le rouge sombre dans un courant de gaz inerte sec, azote ou acide carbonique, il perd son eau d'hydratation et l'on obtient du sesquioxyde de chrome anhydre. Si l'on chauffe davantage ce sesquioxyde, on sait qu'il devient tout à coup incandescent et qu'à partir de ce moment il est plus difficilement attaqué par les acides.

En plaçant du sesquioxyde de chrome fortement calciné dans un tube de verre maintenu à la température constante de 440° et traversé par un courant d'hydrogène sulfuré, de chlore sec, de vapeurs de brome ou d'oxygène, on n'observe, après plusieurs heures d'expérience, aucune variation dans l'état de la poudre employée. La composition et l'aspect du sesquioxyde n'ont en rien changé.

Vient-on à répéter la même expérience sur le sesquioxyde de chrome non calciné, le résultat est tout différent.

Action de l'hydrogène sulfuré. — En maintenant à la température de 440° le sesquioxyde non calciné dans un courant d'hydrogène sulfuré humide, on obtient, après plusieurs heures, une poudre amorphe d'un noir marron, dont la composition répond à la formule Cr^2S^3 . Cette substance est très difficilement attaquable par les acides, excepté par l'acide azotique et surtout l'eau régale, qui la dissolvent en donnant une solution chromique. Chauffée légèrement dans un courant de chlore, elle devient incandescente et se transforme en sesquichlorure de chrome. Calcinée au contact de l'air, elle dégage de l'acide sulfureux et laisse un résidu vert de sesquioxyde; à l'abri de l'air, elle dégage du soufre et fournit un composé moins sulfuré. Lorsque l'on maintient à une haute température ce sesquisulfure dans un courant d'hydrogène, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et du soufre et il reste une poudre noire qui a la composition du protosulfure.

Action de l'oxygène. — L'action de l'oxygène est aussi très différente sur les deux variétés de sesquioxyde de chrome. C'est ainsi, par exemple, que le sesquioxyde de chrome non calciné, chauffé modérément au contact de l'air, peut fixer de l'oxygène et donner une poudre de couleur foncée dont la composition centésimale se rapproche beaucoup de la formule Cr O^2 . Ce fait avait été signalé par Krüger (1). Nous retrouvons ici pour le sesquioxyde de chrome non calciné une propriété semblable à celle que présentent certains oxydes de cobalt et de nickel, qui, chauffés en présence de l'oxygène vers 500° , peuvent passer à un état supérieur d'oxydation.

Dans un tube de verre maintenu à 440° , j'ai placé du sesquioxyde de chrome non calciné et j'ai fait traverser le

(1) KRÜGER, *Annuaire de Chimie*.

tube par un courant d'oxygène sec ou saturé de vapeur d'eau. J'ai obtenu ainsi, après plusieurs heures, une poudre grise, de poids constant, dont la composition, déduite de la calcination de l'oxyde, rappelait celle du bioxyde CrO^2 .

Cette matière est d'un gris foncé; par la calcination elle dégage de l'oxygène et reproduit le sesquioxyde Cr^2O^3 . Chauffée avec de l'acide chlorhydrique ou un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique, elle dégage du chlore. Ce caractère la rapproche bien du bioxyde de manganèse MnO^2 . Chauffée à l'abri de l'air, avec de la potasse caustique, elle donne du chromate de potasse et du sesquioxyde de chrome.

Action du chlore. — Lorsque l'on maintient du sesquioxyde de chrome fortement calciné dans un courant de chlore sec ou humide à la température d'ébullition du soufre, à 440° , l'oxyde n'est pas attaqué. Si l'on répète l'expérience en employant un courant de chlore sec et de l'hydrate de sesquioxyde de chrome que l'on porte progressivement jusqu'à la température de 440° , on voit d'abord de la vapeur d'eau se dégager; puis, lorsque la température est voisine de 440° , d'abondantes vapeurs rouges apparaissent et viennent se condenser en un liquide ayant l'odeur caractéristique de l'acide chlorochromique CrO^2Cl .

Ce liquide se décompose au contact de l'eau en donnant une solution rouge, qui, traitée par le sous-acétate de plomb, donne un précipité de jaune de chrome, par l'eau de baryte un précipité jaune clair, par l'alcool à l'ébullition une solution verte laissant précipiter par les alcalis ou le sulfhydrate d'ammoniaque de l'hydrate de sesquioxyde de chrome. Enfin, agité avec de l'éther et de l'eau oxygénée, ce liquide fournit la coloration caractéristique de l'acide perchromique. On obtient donc bien, dans ces conditions, des vapeurs d'acide chlorochromique.

Voyons maintenant comment peut s'expliquer cette réac-

tion. Si nous faisons passer à 440° un courant de chlore parfaitement sec sur du sesquioxyde de chrome anhydre, mais non calciné, l'oxyde est attaqué; mais on n'obtient plus d'acide chlorochromique. Le sesquioxyde est partiellement transformé en sesquichlorure de chrome. La transformation n'est complète que si l'on enlève par des lavages à l'eau additionnée de protochlorure le sesquichlorure qui s'est formé et qui, en recouvrant l'oxyde, rend beaucoup plus lente une attaque ultérieure.

Si, au lieu d'employer du chlore sec, on fait agir à 440° un courant de chlore saturé de vapeur d'eau à une température de 8° ou 10° , les vapeurs d'acide chlorochromique se produisent avec abondance. Une assez grande quantité de chrome est ainsi entraînée à l'état de combinaison volatile. La poudre marron résidu de cette opération, lavée, séchée avec soin et placée dans les mêmes conditions, fournit de nouveau de l'acide chlorochromique. En faisant barboter le chlore dans de l'eau portée à la température de 20° , on n'obtient qu'une très petite quantité d'oxychlorure CrO^2Cl , bien que le sesquioxyde soit encore attaqué.

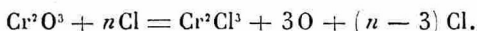
Lorsque l'on fait agir ce même courant de chlore saturé d'eau à 10° sur du sesquichlorure de chrome maintenu à 440° , il se forme encore de l'acide chlorochromique. Au contraire, un gaz inerte comme l'acide carbonique saturé de vapeur d'eau à 10° , passant sur du sesquichlorure de chrome à 440° , ne produit pas de vapeurs rouges.

Enfin, si l'on analyse l'hydrate de sesquioxyde de chrome obtenu précédemment et desséché à 440° , on remarque que l'oxyde ainsi préparé n'est pas anhydre et qu'il renferme encore de 5 à 10 pour 100 d'eau.

Ces différentes réactions expliquent facilement l'expérience qui nous a servi de point de départ.

Sous l'action du chlore sec, le sesquioxyde de chrome anhydre qui n'a pas subi le phénomène d'incandescence,

qui le rend difficilement attaquant par les acides, se transforme en sesquichlorure de chrome; mais, s'il se trouve alors à 440°, soit dans le courant de chlore, soit dans l'oxyde, une certaine quantité d'eau, cette eau sera décomposée, et il se produira de l'acide chlorhydrique et de l'acide chlorochromique (1) :



L'oxygène nécessaire à la formation de l'acide chlorochromique provient de la décomposition de la vapeur d'eau par le chlore à 440°. Chaque fois qu'à cette température l'oxygène et le sesquichlorure de chrome se trouveront en présence, l'oxychlorure CrO^2Cl tendra à se former. On obtient en effet des vapeurs rouges en faisant passer, à la température d'ébullition du soufre, un courant d'oxygène sec sur du sesquichlorure Cr^2Cl^3 .

Si l'on arrête l'action du chlore humide sur le sesquioxyle de chrome non calciné au moment où se dégagent d'abondantes vapeurs rouges, et que l'on ait soin de chasser l'excès de chlore par un courant longtemps maintenu d'acide carbonique pur et sec, on obtient, en place du sesquioxyle, une poudre brune dont la composition se rapproche des oxychlorures de Moberg. Ce corps est un produit intermédiaire moins oxydé que l'acide chlorochromique et décomposable par l'eau.

Cette formation d'acide chlorochromique semble assez curieuse, puisque, à cette température de 440°, la réaction est inverse de ce qu'elle serait au rouge vif. On sait, en effet, que si l'on fait passer dans un tube de porcelaine fortement chauffé des vapeurs d'acide chlorochromique,

(1) La vapeur d'eau ne devra se trouver qu'en petite quantité en présence du sesquioxyle de chrome et de l'acide chlorochromique, un excès de cette vapeur détruisant l'oxychlorure formé.

ce dernier corps, par sa décomposition, fournit du chlore et du sesquioxyde de chrome cristallisé.

La vapeur de brome, dans les mêmes conditions, attaque aussi le sesquioxyde de chrome.

Je n'ai pas à insister sur ces phénomènes; ces déplacements réciproques entre l'oxygène et les éléments halogènes unis aux métaux ont été étudiés d'une façon magistrale par M. Berthelot dans sa *Statique chimique* (1).

Les différences que présentent les deux sesquioxydes de chrome à 440° en présence de l'hydrogène sulfuré, du chlore et de l'oxygène sont plus accusées que celles que présentent les différentes variétés allotropiques de protoxyde, d'oxyde magnétique et de sesquioxyde de fer. Le sesquioxyde de chrome devra donc être regardé comme le type de ces oxydes dont le changement de propriétés coïncide avec un dégagement de chaleur.

SUR L'AMALGAME DE CHROME (2).

Comme il était facile d'obtenir du fer pyrophorique par distillation de l'amalgame de fer, j'ai pensé qu'il serait in-

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 480.

(2) Lorsque j'ai publié, aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, un résumé de mes recherches sur les amalgames de chrome, de fer, de cobalt et de nickel, j'avais employé pour préparer l'amalgame de chrome un procédé semblable à celui indiqué par Schœnbein pour obtenir l'amalgame de manganèse (action de l'amalgame de sodium sur le chlorure métallique). En complétant les recherches bibliographiques relatives à l'histoire de ce groupe de métaux, j'ai rencontré dans le *Philosophical Magazine* un Mémoire de M. C.-W. Vincent indiquant ce procédé de préparation de l'amalgame de chrome. Je cite textuellement la traduction de la partie de la Note de M. Vincent relative à ce fait : « Dans le cours de quelques expériences faites avec l'amalgame de sodium, il me vint à l'idée qu'il pouvait être employé avec avantage comme un moyen facile de réduction pour quelques-uns des métaux qui ne sont pas facilement obtenus par les procédés métallurgiques ordinaires. En ajoutant à une solution de chlorure de chrome de l'amalgame de sodium, j'ai trouvé que,

téressant de voir si le chrome donnerait des résultats semblables.

J'ai préparé l'amalgame de chrome en faisant réagir le chlorure, le bromure ou l'iodure de chrome sur l'amalgame de sodium. L'amalgame semble plus concentré lorsqu'on emploie l'iodure. Pour être certain qu'il ne reste pas de sodium dans le produit obtenu, on maintient l'amalgame pendant une heure environ dans l'eau bouillante, en agitant de loin en loin.

Cet amalgame est liquide; moins fluide que le mercure, il se recouvre à l'air d'une couche noire d'oxyde. Il se décompose lentement en présence de l'air sec, plus rapidement en présence de l'eau.

Chauffé à une température supérieure à 350°, dans un courant d'hydrogène, il laisse comme résidu du chrome métallique, se présentant sous l'aspect d'une substance noire, amorphe, très peu agglutinée, qui, chauffée au rouge sombre sur la lame de platine, devient tout à coup incandescente en se transformant en sesquioxyde de chrome vert. Si l'on a soin de n'élever la température qu'à 350° ou 355° au moment de la distillation, le métal prend feu au contact de l'air lorsqu'on le retire du tube encore un peu chaud.

Le métal ainsi obtenu est inattaquable par l'acide sulfurique concentré bouillant, mais il se dissout dans l'acide sulfurique étendu et dans l'acide azotique monohydraté contenant des vapeurs d'hypoazotide. L'acide chlorhydrique l'attaque assez lentement à chaud, en dégageant de l'hydrogène. Projeté sur du chlorate de potasse en fusion, il donne des étincelles brillantes, devient incandescent en

malgré une perte considérable de sodium, il restait néanmoins un amalgame de chrome, et qu'en distillant ce dernier dans un tube recourbé rempli de vapeur de naphte on obtenait ce métal dans un grand état de division. » [*Reduction of chromium from solution of the chloride*, by C.-W. VINCENT (*Philosophical Magazine*, t. XXIV, p. 308)].

courant sur la surface du liquide comme un globule de sodium sur l'eau. Chauffé au rouge sombre dans un courant d'acide carbonique sec, il se transforme en sesquioxyde de chrome.

En résumé, le chrome obtenu par cette méthode est plus oxydable que celui préparé par M. Henri Sainte-Claire Deville (1). Ce savant, en réduisant l'oxyde de chrome par le charbon, a obtenu un métal « attaqué très facilement à la température ordinaire par l'acide chlorhydrique, à peine par l'acide sulfurique dilué et pas du tout par l'acide azotique, soit faible, soit concentré ».

ESSAI DE CLASSIFICATION DES MÉTAUX DE LA FAMILLE DU FER.

Si l'on envisage les cinq métaux suivants, chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel, on voit qu'ils forment, dans une classification naturelle, un groupe parfaitement délimité.

Les sulfates de protoxyde de ces cinq métaux, déjà isomorphes entre eux, donnent avec les sulfates alcalins des sels doubles isomorphes avec les sulfates magnésiens.

Les sulfates de sesquioxyde de chrome, de manganèse et de fer donnent avec les sulfates alcalins des sels doubles isomorphes des aluns.

Les trois premiers métaux, chrome, manganèse et fer, semblent se rapprocher de l'aluminium, tandis que les deux derniers, cobalt et nickel, par l'ensemble de leurs propriétés, sont plutôt voisins du magnésium et du zinc.

Ces différences pourraient, au premier abord, faire scinder en deux parties ce groupe si naturel. J'estime que ce serait à tort.

(1) *Mémoire sur la production des températures très élevées*, par M. HENRI SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XLVI, p. 182).

	ÉQUIVALENTS.	DENSITÉS.	OXYDE FIXE à haute température en présence de l'air.	OXYDES.	CHLORURES.
Chrome.....	26,25	6 à 6,8	Cr^2O^3	CrO Cr^3O^4 Cr^2O^3 CrO^2 CrO^3 Cr^2O^7	CrCl Cr^2Cl^3
Manganèse.....	27,50	7,138-7,206 (Brunner)	Mn^3O^4	MnO Mn^3O^4 Mn^2O^3 MnO^2 MnO^3 Mn^2O^7	MnCl Mn^2Cl^3 MnCl^2
Fer.....	28,00	$\left. \begin{array}{l} 7,25 \text{ fondu} \\ 7,4 \text{ à } 7,9 \text{ forgé} \end{array} \right\}$	Fe^3O^4	FeO Fe^2O^4 Fe^2O^3 FeO^3	FeCl Fe^2Cl^3
Cobalt.....	29,50	$\left. \begin{array}{l} 8,513 \text{ (Berzélius)} \\ 8,17 \text{ (Lampadius)} \end{array} \right\}$	CoO	CoO Co^3O^4 Co^2O^3 $\text{CoO}^3?$	CoCl Co^2Cl^3
Nickel.....	29,50	$\left. \begin{array}{l} 8,279 \text{ (Richter)} \\ 8,38 \text{ (Tupputi)} \\ 8,575 \text{ (Thomson)} \end{array} \right\}$	NiO	NiO Ni^2O^4 Ni^2O^3	NiCl

En effet, si l'on groupe ces cinq métaux de la façon suivante : chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel, ainsi que je l'ai fait dans le Tableau ci-contre, on remarque entre leurs propriétés une certaine liaison et un certain ordre qui sembleraient devoir être conservés dans une classification naturelle. Cet ordre a déjà été adopté du reste par M. Schützenberger dans son important *Traité de Chimie générale* (1).

Le chrome, qui est le plus infusible de ces cinq métaux (2), a un sesquioxyde indécomposable par la chaleur, qui a des rapports avec l'alumine. Il forme avec l'oxygène une combinaison nettement déterminée, l'acide chromique, qui donne des sels parfaitement définis.

Le manganèse donne bien avec l'oxygène un composé correspondant, l'acide manganique, mais il n'a pu être séparé des bases.

Pour ce qui est de l'acide ferrique, on a jusqu'ici beaucoup trop de difficultés à préparer ses combinaisons salines pour songer à l'isoler.

L'acide cobaltique n'est signalé dans les Ouvrages de Chimie qu'accompagné d'un point d'interrogation.

Si l'on considère quels sont les oxydes de ces différents métaux stables à haute température en présence de l'air, on trouve que la stabilité va en diminuant du sesquioxyde au protoxyde. L'oxyde de chrome obtenu par calcination est toujours le sesquioxyde R^2O^3 ; pour le manganèse et le fer, c'est l'oxyde salin R^3O^4 ; pour le cobalt et le nickel, ce n'est plus que le protoxyde RO . Les propriétés de la plupart de ces oxydes varient suivant la température à laquelle ils sont obtenus.

Les densités de ces métaux suivent une marche crois-

(1) SCHUTZENBERGER, *Traité de Chimie générale*, t. I, p. 586.

(2) Tous mes essais me portent à croire que le chrome bien exempt de silicium et de charbon est plus infusible que le platine (II. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Mémoire sur la production des températures très élevées*).

sante : pour le chrome elle est de 6 à 6,8 ; pour le manganèse, 7,138 à 7,206 ; pour le fer, 7,4 à 7,9 ; le cobalt, 8,513 ; le nickel, 8,575.

Il en est de même pour les équivalents, sauf pour ceux du cobalt et du nickel qui ont la même valeur ⁽¹⁾.

Enfin, si l'on compare les quantités de chaleur dégagées dans la formation de leurs oxydes ⁽²⁾, on voit encore dans le Tableau suivant, dû à Thomsen, que ces métaux se groupent dans le même ordre :

	Solide.
MnO hydraté	47,4
FeO " 	34,5
CoO " 	32
NiO " 	30,7

Les quantités de chaleur dégagées dans la formation des chlorures, des bromures et des iodures ⁽³⁾ (Thomsen et Berthelot), conduisent aux mêmes résultats :

	Solide.	Dissous.
MnCl	56	64
FeCl	41	50
CoCl	38,2	47,4
NiCl	37,3	46,8

Il en est de même pour la formation des sulfures ⁽⁴⁾ :

Sulfure de manganèse solide	+ 22,6 (Berthelot)
» de fer " 	+ 11,9 (Berthelot)
» de cobalt " 	+ 10,9 (Thomsen)
» de nickel " 	+ 9,7 (Thomsen)

⁽¹⁾ L'équivalent du nickel demeure donc représenté par le nombre 29,5. De plus, si mes expériences sont exactes, et j'ai porté sur ce point toute mon attention, les équivalents du cobalt et du nickel sont égaux [*Mémoire sur les équivalents des corps simples*, par J. DUMAS (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LV, p. 129)].

⁽²⁾ BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique fondée sur la Thermo-chimie*, t. I, p. 377.

⁽³⁾ *Ibid.*, t. I, p. 378.

⁽⁴⁾ BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 381.

Les propriétés générales de ces cinq métaux, celles de leurs composés, ainsi que les conditions thermiques de formation de leurs oxydes, sulfures, chlorures, bromures et iodures, nous conduisent donc à les classer dans l'ordre suivant : chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel.

Pendant ces recherches assez longues, je me suis adressé bien souvent aux savants qui avaient particulièrement étudié cette question et dont la bienveillance et les bons conseils ne m'ont jamais fait défaut. Je prie MM. Sainte-Claire Deville, Debray et Troost d'accepter le témoignage de ma profonde reconnaissance.

CONCLUSIONS.

1. Les métaux de la famille du fer se groupent dans l'ordre suivant : chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel.

2. Lorsque l'on réduit un peroxyde par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, on obtient, pour une suite de températures successives, les différents oxydes intermédiaires entre le peroxyde et le corps stable dans l'hydrogène ou l'oxyde de carbone à la température de la réduction.

3. Les propriétés des oxydes ainsi obtenus diffèrent, en général, de celles des oxydes préparés par les autres procédés. C'est ainsi que l'on peut préparer par réduction un protoxyde de manganèse pyrophorique à 140° et un protoxyde de nickel s'oxydant au contact de l'air à la température ordinaire.

4. Il existe deux variétés allotropiques d'oxyde de fer magnétique et deux variétés allotropiques de protoxyde de fer.

5. On peut obtenir par distillation de leurs amalgames du chrome et du manganèse pyrophoriques.

6. L'action du chlore, de l'hydrogène sulfuré et de l'oxygène sur le sesquioxyde de chrome est différente suivant qu'il a été ou non calciné.

Vu et approuvé :

Paris, le 21 juin 1880.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
MILNE EDWARDS.

Vu et permis d'imprimer :

Le 21 juin 1880.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Spectroscopie.

Vu et approuvé :

Le 21 juin 1880.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
MILNE EDWARDS.

Vu et permis d'imprimer :

Le 21 juin 1880.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
6234 Quai des Augustins, 55.