

dont ils avaient long-tems joui, et dont l'interruption même leur en avait fait vivement sentir l'utilité; la Société Philomatique se détermine à le recommencer le premier octobre 1807.

Conditions de l'abonnement.

Au lieu d'une feuille, comme par le passé, les Souscripteurs recevront deux feuilles in-4°, caractère cicéro, le premier de chaque mois, à dater du premier octobre 1807. L'abonnement finira le 30 septembre 1808.

Le prix de l'abonnement sera de 13 francs pour Paris, et de 14 francs, franc de port, pour les Départemens. On s'abonne actuellement chez BERNARD, quai des Augustins, n°. 25, éditeur des *Annales de Chimie*. On ne reçoit pas d'abonnement de trois, ni de six mois.

Si les anciens Souscripteurs expriment le désir de voir la lacune de mars 1805 au mois de septembre 1807, remplie pour compléter leur collection, de concert avec la Société Philomatique, le nouvel éditeur s'empressera de seconder leur vœu.

On est prié d'affranchir les lettres.

JOURNAL DES MINES.

N°. 130. OCTOBRE 1807.

SUR LE MANGANÈSE (1).

Par le Docteur JOHN, de Berlin.

(*Journal de Chimie et de Physique*. Berlin, mars 1807).

QUOIQUE le manganèse (minerai de manganèse) ait été connu dans les tems les plus anciens, quoique dans ces derniers, Bergman ait fait connaître les propriétés caractéristiques du métal qu'il contient, et que plusieurs chimistes distingués s'en soient occupés depuis, c'est encore un des métaux sur lesquels nos connaissances sont le moins étendues: cela tient particulièrement à ce qu'on ne s'est pas toujours attaché à l'obtenir parfaitement pur. Cette considération m'a principalement déterminé à le choisir pour en faire l'objet d'un

(1) L'auteur propose, dans une note, de substituer le nom de *mangane* à celui de *manganèse*, exprimant le métal pur, et de réserver celui-ci aux *minéraux* de ce métal. Toutes les raisons qu'il apporte, n'étant relatives qu'aux dénominations allemandes, je ne crois pas que l'on soit disposé à faire ce changement dans la Nomenclature française, ainsi que l'auteur paraît l'espérer. (*Note du Traducteur*)

travail suivi. Les travaux et les difficultés ont dû naturellement s'accumuler, parce qu'il s'agit d'un corps, dont on ne connaît exactement aucune combinaison propre, et qui n'a jamais été examiné que d'une manière générale ou dans des vues tout-à-fait particulières. Je publierai peu à peu mes résultats dans ce Journal, et suivant que je serai en état de continuer et de perfectionner mon ouvrage.

Purification de l'oxyde de manganèse.

Occupons-nous d'abord de cette opération qui n'est pas sans difficulté. Les méthodes indiquées jusqu'ici diffèrent beaucoup entre elles, parce que les chimistes n'ont encore effectué cette purification qu'en partie.

On ne doit pas seulement chercher à séparer le fer qui se trouve ordinairement uni à cet oxyde; le cuivre, souvent le plomb, et plus rarement quelques terres, se trouvent aussi dans les minerais de manganèse: j'ai trouvé le cuivre dans le *manganèse gris* de Saxe le plus pur.

Nous ne manquons pas de procédés pour séparer le fer de l'oxyde de manganèse; mais quand on les examine avec soin, on n'en trouve aucun qui remplisse complètement l'objet proposé.

La méthode de Gehlen, connue et généralement pratiquée, qui consiste à précipiter le fer de ses dissolutions par les succinates alcalins (lorsque les métaux avec lesquels il est uniformément des sels solubles avec l'acide succinique), ne laisse rien à désirer sous le rapport

de l'exactitude; mais si l'on considère le prix de l'acide succinique, et la diminution toujours croissante du succin, on voit la chose d'une autre manière, et l'on désire un moyen moins dispendieux (1).

En partant du même principe que Gehlen, sur la séparation du fer, savoir, l'indissolubilité de l'une des deux combinaisons formées, je remarquai que l'acide oxalique ou ses combinaisons neutres, remplissaient à peu près toutes les conditions, et qu'on pouvait les employer avec succès (2).

J'ajoutai un peu d'acide nitrique à du muriate de manganèse saturé, et je rapprochai jusqu'à consistance syrupeuse; ayant ensuite étendu d'eau et saturé l'excès d'acide avec de la

(1) Ce procédé n'est applicable qu'aux analyses exactes, dans lesquelles il s'agit d'avoir des proportions rigoureuses. La séparation du fer de l'oxyde de manganèse peut s'opérer sans grande dépense, lorsque l'oxyde de fer est au *maximum*, par une précipitation partielle de la dissolution. Au reste, la dépense n'est pas même très-considérable dans le premier procédé, en retirant l'acide succinique du précipité, au moyen du carbonate de potasse. *Gehlen* (Rédacteur du *Journal de Berlin*).

(2) Voyez Berzelius sur l'acide benzoïque (vol. 2, page 285 du *Journal de Berlin*). Cet acide peut être employé au même usage, puisqu'il forme un sel soluble avec le manganèse oxydé. (On peut se le procurer à un prix modéré dans la fabrique chimique de Schoenbeck près Magdebourg). J'avais des incertitudes relativement à la combinaison d'acide benzoïque avec le fer, qui, suivant Tromsdorff, est soluble; mais il paraît que le sel qu'il a obtenu, était un composé de benzoate de fer et d'acide benzoïque en excès: l'acide succinique offre une combinaison semblable, cristallisable en tables, d'un jaune brun, et contenant une très-petite proportion de fer. *Gehlen*.

potasse, je mis des lames de fer découpées dans cette dissolution, et les y laissai pendant 24 heures, afin de séparer autant de cuivre qu'il était possible (1). Après avoir filtré, j'ajoutai un peu de potasse pour occasionner un commencement de précipitation, alors je versai de l'oxalate de potasse dans la liqueur trouble, jusqu'à l'entière précipitation du fer (2). Le vase fut exposé pendant 24 heures à une chaleur convenable, afin de précipiter les dernières portions de fer. Si la dissolution contient du plomb (comme je l'ai observé), on le précipitera facilement par le sulfate de soude; le sulfate de plomb obtenu se réduit facilement au chaluineau sur un charbon. En observant avec attention cette opération, on remarque que la dissolution muriatique qui contient du fer a une couleur jaune rouge ou brune qui lui est propre; elle disparaît à mesure que le fer se sépare, et est remplacée par une couleur rouge de sang terne. Si l'on étend la dissolution de beaucoup d'eau, la couleur s'évanouit entièrement.

Si l'on verse un peu de prussiate de soude dans la liqueur, l'oxyde de manganèse est précipité en blanc de neige, lorsqu'il n'est pas mélangé de cuivre; ce prussiate n'est pas changé au bout de plusieurs jours. La disso-

(1) Par-là on agissait dans un sens inverse de l'opération précédente, puisque le fer ramène l'oxyde à l'état d'oxydure: cette première opération n'aurait dû avoir lieu qu'après la précipitation du cuivre. *Gehlen.*

(2) S'il y a de la chaux elle sera séparée en même-tems. *John.*

lution de noix de galles n'occasionne aucun précipité. Si la dissolution contient du cuivre, comme cela est ordinairement, le prussiate est d'une couleur rouge-pêche, ou bien kermès. Une très-petite quantité de dissolution de fer ajoutée, fait naître de suite un précipité bleu.

L'oxyde de manganèse n'est pas entièrement débarrassé d'oxyde de cuivre par l'opération précédente, et il ne suffit même pas de décomposer la dissolution par le carbonate d'ammoniaque, et de laver le précipité blanc avec de l'ammoniaque: l'affinité des dernières portions d'oxyde de cuivre pour l'oxyde de manganèse est trop grande, pour que l'ammoniaque puisse les séparer. Je n'ai pu réussir à enlever tout le cuivre par quatre dissolutions et décompositions successives, ayant cependant toujours soin d'ajouter du carbonate d'ammoniaque en excès: le prussiate de soude produisait toujours un précipité rougeâtre.

En faisant évaporer la liqueur, la couleur bleue provenant du cuivre, est bientôt visible. Peu à peu il se dépose une poussière d'un blanc bleu qui est une combinaison triple des oxydes de cuivre de manganèse avec l'acide carbonique. Le carbonate d'ammoniaque ne produit presque aucun effet sur le carbonate de manganèse pur; mais s'il contient du cuivre, celui-ci est dissout (du moins en partie) par l'ammoniaque, en entraînant dans la combinaison une quantité considérable d'oxyde de manganèse.

Ce n'est qu'avec beaucoup de peine que je suis parvenu à décomposer complètement, par une lame de fer, la combinaison manganèse

et cuivre, séparée par évaporation, et ensuite redissoute dans un acide.

Pour obtenir une séparation complète de l'oxyde de cuivre, je dissous dans l'acide sulfurique le carbonate obtenu par la décomposition du muriate de manganèse, au moyen du carbonate d'ammoniaque, et bien lavé avec de l'eau et de l'ammoniaque; je sature l'excès d'acide par l'ammoniaque ou le carbonate de potasse, et laissant digérer, il se forme un précipité floconneux de carbonate de cuivre et manganèse que je sépare par la filtration.

Par ce moyen le cuivre qui, comme je m'en suis assuré (sur-tout quand il n'est uni au manganèse qu'en petite quantité), est précipité le premier avec un peu de manganèse, et complètement séparé. La liqueur transparente provenant de cette opération, décomposée par le carbonate d'ammoniaque, donne un précipité qui, lavé et séché soigneusement, peut être employé comme chimiquement pur, en supposant toutefois que le minéral ne contienne pas d'alumine.

C'est un carbonate de manganèse ainsi préparé et purifié, qui a servi à toutes ces expériences.

Réduction de l'oxyde de manganèse; propriétés caractéristiques du manganèse.

La grande infusibilité de ce métal et la propriété qu'a son oxyde, de se vitrifier instantanément lorsqu'il touche un fondant, ou que par hasard il a quelque contact avec le creuset dans lequel on opère, sont les obstacles qui

ont empêché jusqu'ici les chimistes de se procurer ce métal en quantité suffisante, pour apprécier exactement dans quelles proportions il se trouve, soit dans les minéraux qui le contiennent, soit dans ses combinaisons avec l'oxygène, soit dans les produits d'art.

Une autre difficulté qui se rencontre dans la réduction, est celle de réunir les globules métalliques en culot, vu l'infusibilité de ce métal.

La méthode de Gahn et de Bergmann consistant à réduire dans un creuset brasqué avec de la poussière de charbon, est autant que j'ai pu m'en assurer, la seule; mais je vais décrire diverses pratiques (indispensables pour obtenir un culot, au lieu de grenailles agglutinées), qui étaient inconnues aux chimistes, et desquelles cependant dépend le succès de l'opération.

J'ai répété plus de dix fois ce travail pénible, avant d'arriver à obtenir un résultat constant et indépendant de circonstances accidentelles.

Quoiqu'il reste encore à examiner si le manganèse obtenu par la réduction, peut être considéré comme chimiquement pur, je vais, avant de présenter mes doutes sur cette question, décrire le procédé que je suis pour réduire l'oxyde de manganèse, et qui me réussit constamment.

Je garnis intérieurement un creuset de hesse haut d'un demi-pied, avec une bouillie composée d'un peu de silice précipitée et d'argile mêlées ensemble, beaucoup de poussière de charbon et la quantité d'eau nécessaire; j'en mets une épaisseur d'un demi-pouce, excepté au fond où elle doit être plus considérable, alors je presse fortement autant de poussière

de charbon dans la masse molle, qu'elle en peut recevoir de cette manière : je creuse ensuite un trou de forme conique et bien uni, et je fais sécher le creuset à une chaleur d'abord modérée et croissante jusqu'au rouge.

Je fais rougir pendant une heure le carbonate de manganèse destiné à l'opération, afin de dégager l'acide carbonique ; l'oxyde restant est pétri avec de l'huile, et je chauffe ensuite la pâte pour la réduire en poussière. Je répète plusieurs fois cette opération, dont le but est de mêler intimement le charbon de l'huile avec l'oxyde en poussière très-fine : en dernier lieu je pétris dans un mortier l'oxyde avec ce qu'il faut d'huile pour en faire une pâte ferme, à laquelle je donne la forme du cône pratiqué dans la brasque. Quand l'oxyde ainsi préparé est placé, je remplis de poussière de charbon, et je chauffe pendant une heure avant de luter le couvercle. Le creuset placé dans le fourneau au milieu de petits charbons rouges, est échauffé par degrés et également ; je donne ensuite pendant une heure et demie un feu très-vif, et aussi fort que le creuset peut le supporter sans se fondre entièrement (1).

J'ai obtenu 250 grains de manganèse métallique de 830 grains de carbonate, de sorte que je n'ai éprouvé (ainsi qu'on le verra par ce qui suit) qu'une très-petite perte, inévitable dans ces sortes d'opérations.

(1) J'ai fait ces expériences dans la fonderie royale de Prusse, partie au fourneau de coupelle, partie au fourneau à soufflet. J.

Propriétés du manganèse métallique.

Il est d'une couleur grise qui s'approche de celle de l'argent, à peu-près celle de la fonte aigre. A l'air il prend une odeur tout-à-fait particulière, qui a cependant quelque analogie avec celle des graisses rances.

Il n'est pas fort éclatant.

La cassure est inégale et d'un grain fin ; sous le rapport de la fragilité, il ressemble à la fonte de fer.

Assez facilement cassant.

La pesanteur spécifique que M. Karsten et moi avons trouvée, est de 8,013.

Il n'est pas attirable à l'aimant, mais une très-petite quantité de fer lui donne cette propriété.

Si ce métal est entièrement exempt de fer et de cuivre, il est très-promptement altéré par l'air et ne peut s'y conserver. Il prend d'abord une couleur jaune, ensuite violette, et tombe enfin en poussière d'un brun obscur : ce dernier phénomène a également lieu lorsqu'il est dans l'alkool, et j'en ai fait plusieurs fois la malheureuse expérience.

On peut le conserver dans un flacon dont on remplit la capacité excédente par du mercure, et que l'on tient bien bouché et renversé dans un autre vase. Il semble cependant, que par un long contact, il y a une petite quantité de manganèse qui s'amalgame ; il se forme, du moins à la surface du mercure, une pellicule peu liquide : je compte examiner ce fait par la suite.

Je crois que c'est ici qu'il faut placer quelques remarques sur le manganèse natif trouvé par divers minéralogistes.

Picot Lapeyrouse (*Mémoires de Toulouse*, tome 1, page 256) prétend en avoir découvert sur la montagne de Rancie, dans la vallée de Vicdesosse, dans l'ancien Comté de Foix. Un grand nombre de minéralogistes et de chimistes ont contesté la vérité de ce fait, fondant leur opinion sur la facilité avec laquelle le manganèse artificiellement préparé tombe en poussière à l'air. Je crois cependant qu'il peut se présenter du manganèse natif, pourvu qu'il soit uni à d'autres métaux; car j'ai observé que si, par hasard, il se combinait au manganèse, une petite quantité de fer provenant de la poussière de houille avec laquelle le creuset est brasqué, le culot n'éprouvait aucune altération à l'air, et pouvait être conservé sans risque dans un flacon bouché. Dans cet état il possède une certaine malléabilité et est attiré par l'aimant.

Si on laisse du manganèse pur pendant plusieurs jours, en contact avec du charbon, il lui enlève de l'oxygène et tombe en poussière. Cette facile oxydabilité, à une basse température, oblige à briser les creusets dans lesquels on a opéré la réduction, pendant qu'ils sont encore chauds, afin de soustraire promptement le métal à l'action du charbon. J'ai fait cette expérience intéressante, d'une manière désagréable, au dépens d'un culot parfaitement fondu, que j'avais placé dans le four à porcelaine de Berlin, et que je fus obligé d'y laisser, à cause de la grande chaleur, deux jours après qu'on eut cessé d'y mettre du combustible. Le

métal enlève aussi de l'oxygène à l'oxyde brun obscur, et le change en oxyde d'un brun clair.

Il se fond avec le borax sans s'y dissoudre; si l'on opère dans un creuset de charbon, le manganèse se comporte autrement. Il n'exige pas alors pour être fondu, une aussi grande chaleur que lorsqu'il est seul, et le borax vitrifié paraît en avoir dissout un peu. Le manganèse fondu avec le borax, présente un aspect semblable à celui du tellure; la couleur, l'éclat et le grain fin de la cassure des morceaux de ce métal.

Le manganèse simplement réduit dans un creuset brasqué, laisse toujours après sa dissolution dans les acides, un résidu charbonneux; il contient du charbon combiné, comme la fonte de fer. Quand l'oxyde que l'on réduit contient du fer, la quantité de charbon combiné au métal est plus considérable; dans le métal pur, il se monte tout au plus à 0,01. Le métal fondu avec le borax ne s'altère pas aussi facilement à l'air que celui qui a été réduit seul; il se dissout sans laisser de résidu charbonneux.

Action de l'acide carbonique sur le manganèse.

a. *Sur le Métal.*

L'oxydation du manganèse par l'acide carbonique offre des phénomènes intéressans. Ce serait ici le cas de chercher des moyens de

retarder l'effet dissolvant des acides, sur les oxydes qu'ils forment: il est reconnu que les métaux sont toujours oxydés avant d'être dissous par les acides, et de former un sel métallique; mais ce n'est que dans un petit nombre de cas que cet oxyde est visible à nos yeux; dans tous les autres l'action instantanée de l'acide sur l'oxyde le soustrait à nos regards, et nous concluons l'oxydation du métal, de l'examen des gaz qui se dégagent, tels que de l'hydrogène ou des acides incomplets, ou bien de la désoxydation de certaines substances. Je ferai voir dans la suite que quelques acides végétaux, dont l'action sur les oxydes n'est pas très-prompte, font exception, et l'acide carbonique est particulièrement dans ce cas.

Si l'on met du manganèse réduit en poussière dans de l'eau saturée d'acide carbonique; on trouvera, après quelques jours de repos, le métal changé en oxyde vert; au bout de quelques semaines, il passe à l'état de carbonate de manganèse (si toutefois l'acide est assez abondant) et reste au fond du vase: l'eau n'en dissout qu'une très-petite quantité.

L'acide carbonique gazeux agit de la même manière: je plaçai un petit vase de porcelaine contenant du manganèse en poudre, sous une cloche remplie de gaz acide carbonique; il y resta pendant huit jours. Le métal s'oxyda en vert, et il se forma ensuite du carbonate blanc. Le phénomène de l'oxydation du métal était vraiment surprenant dans le premier moment. L'acide carbonique est-il décomposé et l'oxyde formé avec une partie de son oxygène? Il n'y avait pas une goutte d'eau à laquelle on pût

attribuer cet effet. Proviend-il de l'eau retenue par l'acide gazeux? Cette dernière opinion semble être la plus vraisemblable, et aura sans doute le plus de partisans; mais la première doit-elle être entièrement rejetée? Je crois qu'il convient de rester dans le doute, jusqu'à ce que des expériences décisives m'aient appris si les mêmes phénomènes ont lieu, soit qu'on emploie un gaz entièrement privé d'eau ou non (1).

b. *Sur l'Oxyde brun.*

L'oxyde brun clair de manganèse, provenant de l'action de l'air sur le métal, est aussi altéré par l'acide carbonique, et changé en partie en carbonate. Ayant placé une certaine quantité de cet oxyde sous une cloche contenant du gaz acide carbonique, il prit, au bout de quelques semaines, une couleur gris-brun; l'acide nitrique en dégagait de l'acide carbonique, et laissait une partie insoluble qui était de l'oxyde noir. Je conclus de là qu'une portion de l'oxyde brun cède de l'oxygène à une autre portion qui est portée à l'état d'oxyde noir, tandis que la première se combine avec l'acide carbonique.

Observations sur le Carbonate de manganèse.

Toutes les dissolutions de manganèse sont décomposées par les carbonates alcalins: quand l'oxyde, uni à l'acide, est au *minimum* d'oxy-

(1) Il eût été à désirer que l'auteur eût déterminé la nature des gaz restans. *Gehlen.*

dation, on obtient un précipité blanc de neige ; c'est un carbonate pur et identique avec celui indiqué plus haut.

Il n'y a en général qu'un seul carbonate de manganèse, savoir celui dans lequel le métal se trouve à l'état d'oxydure. Mais en lui donnant l'occasion de s'oxyder davantage, par exemple, en l'exposant à une chaleur modérée, l'acide se dégage, et il se forme un oxyde complet, insoluble dans les acides.

Le carbonate de manganèse, d'une couleur rouge jaunâtre ou brune, doit être regardé (lorsqu'on est d'ailleurs assuré de sa pureté) comme un mélange d'oxyde brun et de carbonate de manganèse.

Si l'on met en contact du carbonate de manganèse et de l'acide muriatique oxygéné, il se dégage de l'acide carbonique à mesure que l'acide oxygéné est décomposé et le métal oxydé : une dissolution muriatique, dans laquelle se trouve beaucoup d'acide muriatique oxygéné, est à la vérité décomposée par les carbonates alcalins ; mais le précipité brun ou noir, que l'on obtient dans cette circonstance, n'est que de l'oxyde pur (formé aux dépens de l'acide oxygéné) qui ne contient pas la moindre trace d'acide carbonique : car en le dissolvant par un acide, dans un appareil qui permette de faire passer les gaz produits à travers de l'eau de chaux, celle-ci ne devient point laiteuse.

Le carbonate de manganèse pur est sous la forme d'une poussière blanche et douce au toucher.

Il n'a aucune saveur. Il est inaltérable à l'air.

à une température de 10 à 12° (R.), et se conserve bien dans un vase fermé.

J'ai reconnu que l'on pouvait le sécher à une température de 20° (R.) sans craindre de l'oxyder ou d'en dégager de l'acide carbonique. Voulant connaître la quantité d'oxyde contenue dans une certaine quantité de carbonate, je choisis (ainsi qu'on le fait pour les sels de cette espèce, afin d'éviter les inconvéniens résultans de l'eau combinée) cette température pour celle à laquelle devaient être faites toutes les dessications des précipités. Les alcalis purs enlèvent l'acide carbonique à ce carbonate, et l'oxyde blanc précipité devient bientôt brun par le contact de l'air atmosphérique.

On doit considérer le carbonate de manganèse comme insoluble dans l'eau, puisque 8 onces de celle-ci en dissolvent à peine un demi-grain. L'eau chargée d'acide carbonique ne dissout qu'une très-petite quantité de carbonate récemment précipité et encore humide. Huit onces en prennent environ un grain. L'emploi de l'acide carbonique comme moyen de séparer le manganèse d'autres substances dissoutes avec lui, comme l'ont prouvé quelques chimistes, est ainsi loin d'atteindre le but. — Je n'ai pas pu voir non plus l'acide carbonique tenant du manganèse en dissolution, se couvrir à l'air d'une pellicule. Ces deux opinions sont certainement erronées, et proviennent de ce qu'on l'aura confondu avec la magnésie (1).

(1) Le carbonate de potasse saturé que M. Vauquelin a indiqué pour la séparation du fer et du manganèse, réussit parfaitement lorsque l'on prend les précautions convenables.

Si l'on décompose une dissolution de manganèse avec excès d'acide, par un carbonate alcalin, et qu'on fasse évaporer, soit à l'air, soit à l'aide d'une chaleur modérée, il se formera une pellicule; mais il est impossible d'en conclure la dissolubilité du carbonate de manganèse dans l'acide carbonique liquide; car un examen soigneux fait voir que c'est un composé d'acide carbonique, de manganèse, et de l'alcali employé à la précipitation, et peut-être aussi de l'acide qui tenait le manganèse en dissolution.

Quand on veut décomposer complètement une dissolution de manganèse, on ne doit donc point y laisser d'acide en excès.

Les deux métaux dissous dans l'acide muriatique en excès, on fait passer l'oxyde de fer au *maximum* à l'aide d'un peu d'acide nitrique et de l'ébullition. On étend la dissolution d'une grande quantité d'eau, et l'on y verse du carbonate de potasse saturé, jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte très-rouge et qu'elle devienne louche. Il est nécessaire d'ajouter le carbonate par petites portions, et d'agiter à chaque fois pour redissoudre les flocons qui se forment. On laisse reposer pendant 24 heures la liqueur louche, et on voit l'oxyde de fer se déposer au fond du vase. Ordinairement la liqueur surnageante est sans couleur et parfaitement limpide: si elle conservait une teinte jaunâtre, quelques gouttes de carbonate saturé précipiteraient les dernières portions de fer. On décante la liqueur claire, on jette le dépôt sur un filtre, et après l'avoir bien lavé on réunit les eaux de lavage à la liqueur décantée. On verse alors dans ces liqueurs une nouvelle quantité de carbonate de potasse saturé; on fait bouillir, et l'on obtient un dépôt blanc de carbonate de manganèse, qui chauffé au rouge avec le contact de l'air, dans un creuset d'argent, donne une masse pulvérulente d'une couleur rouge brune, lorsqu'elle ne contient pas de fer. La moindre portion de ce dernier métal donne à l'oxyde de manganèse

Les

Les huiles grasses dissolvent le carbonate de manganèse à l'aide de la chaleur, et s'épaississent par cette union: Scheèle est le premier qui ait fait cette expérience.

Détermination des proportions des composans du carbonate de manganèse.

J'ai déterminé la proportion de l'acide carbonique, par la perte qu'éprouve une quantité donnée de carbonate, en se dissolvant dans un acide: cette méthode m'a fait connaître qu'il contenait 34,25 d'acide carbonique.

Pour déterminer la proportion des autres composans, je remplis une petite cornue de

une couleur noire; aussi l'on peut juger, par la couleur, de la pureté de cet oxyde. La liqueur d'où le carbonate de manganèse s'est précipité n'offre plus de manganèse. L'oxyde de fer, s'il a été bien lavé, ne contient pas de manganèse; en le faisant chauffer dans un creuset d'argent avec de la potasse caustique purifiée à l'alcool, il ne lui donne pas la moindre nuance de vert, et l'on sait combien peu il faut de manganèse pour colorer la potasse dans cette circonstance. M. Jones suppose qu'on a pris de la magnésie pour du manganèse; mais cette erreur ne peut avoir été commise par M. Vauquelin, ainsi qu'on pourrait le voir, tome 5, pages 16 et 17 du *Journal des Mines*, si on pouvait supposer que ce célèbre chimiste eût commis une pareille méprise.

Au reste, je dois remarquer que le procédé qui vient d'être décrit, ne réussit qu'autant que la dissolution de fer et de manganèse ne contient point de sels ammoniacaux, car s'il y en existe, on ne peut obtenir le manganèse par le carbonate de potasse, quelque quantité qu'on en emploie, même avec une ébullition très-prolongée.

(Note de M. Descostils).

Volume 22.

carbonate de manganèse ; elle en contenait 120 grains. Le col de cette cornue passait dans un ballon de verre, duquel s'élevait un tube destiné à conduire les gaz : en chauffant d'abord doucement, et augmentant ensuite peu à peu le feu jusqu'à faire rougir la cornue, il se dégagait de l'eau et du gaz. Je démontai l'appareil après avoir soutenu le feu au rouge pendant deux heures, et je pesai les produits de l'opération. Il y avait 12 grains d'eau dans le ballon, et l'oxyde restant dans la cornue pesait 67 grains. Il avait pris une couleur gris verdâtre. En retranchant la somme des poids de l'eau et du résidu, de 120 grains employés, on aura 41 grains pour resté ; c'est la quantité précise d'acide carbonique contenu, puisque le gaz recueilli était ce même acide sans mélange. Ce résultat s'accorde, à très-peu de chose près, avec le précédent.

100 grains contiennent donc :

Oxyde incomplet. . .	55,84
Eau.	10,00
Acide carbonique. . .	34,16
	<hr/>
	100,00

L'oxyde obtenu est d'une couleur gris verdâtre ; il se dissout sans effervescence dans les acides, et donne un sel semblable à celui duquel il provient. Cet oxyde doit être considéré comme faisant la base des sels de manganèse, et l'oxyde blanc qui se montre, pendant un instant, quand on précipite par les alcalis caustiques, comme un hydrate ou un oxyde qui retient encore un peu d'acide.

Action de l'acide sulfurique sur le manganèse.

a. *Sur le Métal.*

L'acide sulfurique concentré a très-peu d'action sur le manganèse métallique ; une petite portion de métal est dissoute, et il se produit une chaleur considérable. Plusieurs chimistes disent que la dissolution réussit très-bien ; mais j'ai de bonnes raisons pour croire qu'ils n'ont pas opéré sur du métal pur, et qu'il était déjà en partie oxydé.

Lorsqu'on étend avec de l'eau, la dissolution commence à l'instant ; il se dégage du calorique et du gaz hydrogène ; celui-ci a une odeur particulière vraisemblablement due à du manganèse qu'il emporte avec lui. On remarque que la liqueur prend une couleur verte, pendant la dissolution, et que cette couleur disparaît à mesure que l'opération approche de sa fin. Ce phénomène a sans doute du rapport avec la formation de l'oxyde vert par l'acide carbonique.

La dissolution concentrée est colorée en rose clair ; mais cette couleur devient insensible quand on étend la liqueur.

Je n'ai jamais pu obtenir des cristaux incolores avec une dissolution qui n'était point colorée. Si le métal, qui doit être d'abord oxydé aux dépens de l'eau, ne donne pas une dissolution incolore, que doit-on attendre d'un oxyde dissoluble dans l'acide sulfurique ?

190 gr. d'acide sulfurique concentré (d'une

pesanteur spécifique = 1,860) exigent 100 gr. $\frac{3}{4}$ de manganèse métallique pour être neutralisés complètement. La liqueur passée sur le filtre y laissa $\frac{1}{4}$ grain de charbon noir, brillant et friable; décomposée par le carbonate d'ammoniaque (1), elle donna 205 grains $\frac{1}{4}$ de carbonate de manganèse desséché à une température de 20° R.

100 parties de carbonate de manganèse contiennent donc :

Métal.	48,60
Acide.	
Eau.	51,40
Oxygène. }	
	100,00

b. *Sur l'Oxydule.*

Quel que soit le degré de concentration de l'acide sulfurique, il dissout aussi bien l'oxydule que le carbonate. Cette dissolution a la même constitution que la précédente, et tout ce que je dirai de l'une de ces combinaisons, convient à l'autre.

Si l'on évapore la dissolution neutralisée à une chaleur vive, il se dépose du sulfate de manganèse sous la forme d'une poussière grenue, il se forme aussi une pellicule, mais on n'obtient pas de cristaux par refroidissement. Ce n'est qu'en l'abandonnant à l'évaporation spontanée que l'on en peut obtenir. J'y parvins,

(1) J'ai toujours cherché après de pareilles précipitations, s'il ne restait rien dans la liqueur.

sur-tout en ajoutant à la dissolution neutre, rapprochée autant que possible par une vive évaporation, un peu de sulfate de manganèse en petits cristaux, et plaçant le vase qui la contenait sur le poêle de ma chambre, qui entretenait une température de 16 à 18° R. J'obtins, par ce procédé, tout le sulfate de manganèse en cristaux réguliers.

Les premiers cristaux sont colorés faiblement en rose; les derniers sont blancs et contiennent un excès d'acide.

Propriétés du sulfate de manganèse cristallisé.

Il se présente, 1°. en prismes quadrangulaires comprimés, complets, ou bien tronqués faiblement sur les arêtes. Les cristaux sont souvent entrelacés les uns dans les autres: 2°. en rhomboïdes.

Les cristaux sont entièrement transparens, couleur rose clair, d'une saveur métallique amère. Ils ne s'altèrent point à l'air, la température étant de 10° R. Ils ne paraissent point s'y oxyder davantage; mais il n'en est pas de même lorsqu'on les met dans le gaz oxygène. A 10° de Réaumur, une partie de sulfate de manganèse peut être dissoute par deux parties et demie d'eau. Il est insoluble dans l'alcool.

La pesanteur spécifique des cristaux est de 1,834. A une température de 15° R. ils sont décomposés, ils deviennent blancs et opaques. Chauffés au rouge, dans une cornue luttée, ces cristaux perdent leur eau de cristallisation, et il ne reste dans la cornue qu'une masse

blanche et sèche, qui se dissout dans l'eau à l'aide de la chaleur. Si l'on pousse le feu, jusqu'au point de fondre la cornue, le sel est en partie décomposé; il se dégage de l'acide sulfurique, le récipient contient un peu d'acide sulfurique, et la cornue renferme encore du sulfate de manganèse uni à de l'oxyde noir.

La dissolution de sulfate de manganèse par l'eau, n'est précipitée ni par l'oxalate de potasse, ni par le borate de soude. Plusieurs chimistes prétendent, à la vérité, que ce dernier réactif leur a donné un précipité de borate de manganèse; mais on ne l'obtient jamais que lorsque le borate est avec excès de soude, comme dans le borax de commerce.

L'acide tartareux ne décompose pas de sel. Si l'on évapore une dissolution qui contienne cet acide, on obtient des cristaux prismatiques qui ont tous les caractères du sulfate de manganèse.

La dissolution de noix de galles, les chromates et arseniates alcalins, n'altèrent aucunement les dissolutions.

Les prussiates, carbonates et phosphates alcalins, donnent des précipités blancs, qui sont des combinaisons de manganèse avec ces acides. La plus petite quantité de dissolution de cuivre que l'on ajoute à celle de manganèse, communique une couleur rouge de pêche au prussiate précipité.

Recherche de la quantité des composants.

150 grains de sulfate cristallisé dissous dans l'eau, et décomposés par le muriate de baryte,

donnèrent un précipité de sulfate de baryte pesant 148 grains $\frac{1}{2}$, après avoir été lavé et séché au rouge. Les expériences de Klaproth ayant appris que 100 de sulfate de baryte rougi contiennent 34 d'acide, les 148 grains $\frac{1}{2}$ en contiennent 50 grains $\frac{1}{2}$. La dissolution muriatique de manganèse débarrassée du sulfate de baryte, fut décomposée par le carbonate de potasse. Le précipité recueilli bien lavé et séché à 20° R., pesait 83 grains $\frac{1}{2}$, qui d'après les proportions assignées au carbonate, contiennent 46 grains $\frac{1}{2}$ d'oxydule. Les 53 grains qui manquent, ne pouvant être attribués qu'à l'eau, 100 parties de sulfate de manganèse contiennent :

Acide sulfurique.	33,66
Oxydulé.	31,00
Eau.	35,34
	<hr/>
	100,00

Action de l'acide muriatique oxygéné sur le sulfate de manganèse.

Si l'on fait passer pendant quelques heures, un courant de gaz muriatique oxygéné (le gaz traversait une dissolution étendue de potasse caustique afin qu'il fût plus pur) à travers une dissolution de sulfate de manganèse, il y produit une décomposition partielle: si l'on échauffe la liqueur, elle devient plus considérable. Il se sépare un oxyde brun ou noir, et la liqueur contient de l'acide libre en excès.

En évaporant jusqu'à coagulation, l'oxyde noir est redissout en grande partie; redissolvant

dans l'eau et filtrant, on sépare un peu d'oxyde noir; rapprochant ensuite jusqu'à cristallisation, on obtient des cristaux rougeâtres qui sont un mélange de muriate et de sulfate de manganèse.

Si l'on fait digérer de l'alkool sur toute la masse cristalline, et qu'on évapore ensuite la liqueur filtrée, on obtient de petits cristaux déliquescents; ils sont décomposés par le sulfate d'argent dissout dans l'eau, et se comportent en tout comme du muriate de manganèse. L'eau-mère de ces cristaux est très-acide et incristallisable: elle ne forme pas de précipité avec le sulfate d'argent; mais elle donne par le muriate de baryte, un précipité insoluble dans les acides; ce qui fait voir que l'acide libre est de l'acide sulfurique.

La théorie de ces phénomènes est facile à apercevoir. L'acide muriatique oxygéné abandonne de l'oxygène à l'oxydule qui devient de l'oxyde noir insoluble; mais il est ensuite redissout par l'acide muriatique, et forme du muriate de manganèse qui n'est pas décomposé par l'acide sulfurique.

Combinaison triple de manganèse, d'ammoniaque et d'acide sulfurique.

Si l'on neutralise avec de l'ammoniaque une dissolution acide de sulfate de manganèse, et si l'on fait évaporer avec les précautions indiquées ci-dessus, on obtiendra des cristaux roses, rhomboïdaux, transparents, et entrelacés les uns dans les autres; ils sont déliquescents, très-solubles dans l'eau, et laissent dégager de l'ammoniaque par la potasse; ils se comportent

d'ailleurs comme du sulfate de manganèse. Ce sel est évidemment composé d'oxyde de manganèse et d'ammoniaque unis à l'acide sulfurique. Je n'ai pas encore déterminé les proportions de ce composé.

c. Sur l'Oxyde noir.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid l'oxyde de manganèse saturé, réduit en poudre impalpable: cette dissolution, qui est toujours avec excès d'acide, est d'une belle couleur violet sombre qui s'affaiblit lorsqu'on étend d'eau, s'approche de celle kermès, et passe ensuite au rouge de sang; cette liqueur ne change pas en s'évaporant doucement; mais elle devient claire comme de l'eau par une température plus élevée; l'oxyde perd une partie de son oxygène, et il reste une dissolution de sulfate de manganèse ordinaire avec excès d'acide.

L'alkool enlève de l'oxygène à l'oxyde dissout; si on en ajoute une petite quantité à une dissolution de sulfate d'oxyde noir, et que l'on chauffe légèrement, la liqueur est complètement décolorée, sans qu'il y ait aucun précipité; et les alcalis y font naître des précipités blancs.

Les alcalis purs précipitent la dissolution de sulfate d'oxyde noir, en brun obscur, les carbonates en rouge brun obscur et les prussiates, en brun jaunâtre. La couleur de ces précipités devient plus obscure à l'air. Le précipité par le carbonate ne contient point d'acide carbonique.

La dissolution ne peut pas cristalliser.

Si l'on fait digérer pendant quelques heures de l'acide sulfurique étendu d'eau, sur de l'oxyde

noir, il se forme une dissolution de couleur améthyste, dans laquelle il y a un excès d'acide, et qui ne peut cristalliser; elle est précipitée en brun rougeâtre par les alcalis, ce qui fait voir que l'oxyde y est plus oxygéné que dans la dissolution neutre.

Giobert a publié des expériences très-intéressantes sur ce sujet, dans les *Mémoires de l'Académie des Sciences de Turin*, tome 5, ann. 1790 et 1791; elles tendent à prouver que l'acide sulfurique peut enlever de l'oxygène à l'oxyde noir de manganèse, et se convertir en acide oxygéné qui présente des propriétés analogues à celles de l'acide muriatique oxygéné, telles que celles de détruire les couleurs. Je n'ai pas encore pu les répéter avec un soin convenable.

Si l'on verse (1) une partie d'acide sulfurique concentré dans une cornue luttée, contenant une partie d'oxyde noir de manganèse, l'appareil étant disposé pour que l'on puisse recueillir les gaz, on obtient à une chaleur modérée de l'oxygène pur; il s'en dégage davantage à une température plus élevée. On aperçoit très-facilement que l'affinité de l'oxyde incomplet pour l'acide, hâte la production du gaz oxygène; car si l'on chauffe de l'oxyde noir seul, au même degré que le précédent, il ne donne pas

(1) Scheele est le premier qui ait fait cette expérience; mais elle a été répétée plusieurs fois depuis, j'en ai fait mention; parce que mes expériences m'ont conduit à des observations qui ont échappé à plusieurs chimistes, et aussi parce qu'on avait toujours employé de l'oxyde naturel à cette opération.

d'oxygène, et la quantité d'oxygène obtenue par l'acide sulfurique est plus considérable que celle qu'on retire de l'oxyde noir chauffé au rouge blanc; parce que l'oxyde restant est plus chargé d'oxygène que celui qui est soluble dans les acides.

Il passe dans le récipient de l'eau et un peu d'acide sulfurique; quand on a chauffé au rouge pendant une heure, il reste dans la cornue une masse blanche, poreuse, qui se dissout dans l'eau à l'aide de la chaleur. Cette dissolution se comporte absolument comme celle faite avec le manganèse métallique. Je n'ai point réussi à obtenir, par évaporation, des cristaux incolores annoncés par plusieurs chimistes; ils paraissent tels, à la vérité; quand on les regarde isolés; mais en groupe, ils sont visiblement colorés en rose. Peut-être la couleur blanche de la masse restée dans la cornue, a-t-elle donné lieu à cette opinion. Cette opération peut sur-tout être employée à séparer le fer de l'oxyde noir naturel, puisque l'acide sulfurique abandonné le premier à une chaleur rouge.

C'est ainsi que se comporte l'acide sulfurique agissant sur le manganèse à une température suffisante pour faire rougir la cornue; mais si l'on augmente le feu, jusqu'à amener celle-ci près du point de fusion, il se manifeste des affinités entièrement différentes. Alors le sel est décomposé, l'oxydule enlève une partie de l'oxygène à l'acide, et se convertit en oxyde noir, tandis qu'il se dégage de l'acide sulfureux. J'ai répété deux fois cette expérience, et j'ai toujours trouvé dans le col de

la cornue un peu d'acide sulfurique cristallisé, qui se dissolvait dans l'eau, avec un grand bruit et beaucoup de chaleur : il retenait un peu de manganèse. Nous verrons par la suite, qu'en faisant passer de l'acide muriatique oxygéné à travers une dissolution de muriate de manganèse, il prend de la disposition à cristalliser. Les métaux donnent-ils occasion à cette cristallisation, et ne devrait-on pas, si ce soupçon était confirmé, en attendre quelque éclaircissement sur la constitution toujours énigmatique de la substance fumante dans l'huile de vitriol ?

Action de l'acide sulfureux sur le manganèse.

Jusqu'à ce moment, je n'ai fait d'expériences que sur le carbonate de manganèse. Je fis passer de l'acide sulfureux dans un vase plein d'eau distillée, et de là dans celui qui renfermait le carbonate de manganèse disséminé dans l'eau. Il se produisit une forte effervescence due au dégagement de l'acide carbonique. — Je décantai la liqueur fortement acide, et recueillis une poussière blanche qui, comme je le ferai voir, est du sulfate de manganèse. La liqueur séparée avait l'odeur du soufre qui brûle ; je convertis, par l'évaporation, l'acide sulfureux en acide sulfurique, et la dissolution se comporta comme du sulfate de manganèse ordinaire avec excès d'acide.

Propriétés du sulfite de manganèse.

Il est sous la forme d'une poussière grenue, sans saveur, insoluble dans l'eau et l'alcool. Il

est inaltérable à l'air et s'y conserve très-bien. J'ai depuis trois semaines, dans ma chambre, un petit vase rempli de ce sel, et je n'y ai encore remarqué aucune altération.

Les acides sulfurique, muriatique et nitrique, en dégagent l'acide sulfureux, en se combinant avec le manganèse.

Si l'on chauffe le sulfite dans un creuset, l'acide sulfureux se dégage, et il reste de l'oxyde brun qui ne donne plus d'odeur sulfureuse par les acides.

Pour déterminer les proportions de ce sel, je versai de l'acide sulfurique très-étendu d'eau sur 50 grains de sulfite ; quand la dissolution fut achevée, j'ajoutai beaucoup d'eau, et précipitai par le carbonate de potasse. Je recueillis 36 grains de carbonate qui contiennent 20 grains $\frac{2}{3}$ d'oxydule.

100 parties contiennent donc :

Oxydule.	40,20
Acide.	} . . . 59,80
Eau.	

Action de l'acide muriatique sur le manganèse.

a. *Sur le Métal.*

A quelque degré de concentration que ce soit, l'acide muriatique dissout le manganèse ; il se dégage du gaz hydrogène et même de la chaleur, lorsque l'acide n'est pas trop étendu. Il reste toujours un peu de charbon.

La dissolution concentrée est rose, et donne des cristaux de même couleur.

b. *Sur l'Oxydule.*

L'oxydule pur se dissout tranquillement, et le carbonate avec effervescence. La dissolution est colorée en rose. Quoique tous les chimistes refusent à ce sel la propriété de cristalliser, je puis cependant assurer en avoir obtenu des cristaux aussi parfaits qu'on peut en attendre de tout autre sel cristallisable. Pour opérer cette cristallisation, je mis dans la dissolution neutre, un peu de muriate de manganèse que je me procurai en évaporant à siccité une petite portion de la liqueur; je rapprochai jusqu'à pellicule, ensuite je mis cette dissolution dans un vase cylindrique de porcelaine qui fut entretenu à une température de 20 à 25°, ainsi que je l'ai indiqué plus haut.

Propriétés du muriate de manganèse cristallisé.

Il est en belles tables à quatre faces, longues et épaisses, terminées sur les bords par des biseaux, et dont les angles sont souvent tronqués. Par une forte troncature ces cristaux passent à la forme d'une table hexaèdre. Ils sont roses, parfaitement transparens, et d'une saveur salée brûlante.

A l'air, ils tombent sur-le-champ en déliquescence; ils se conservent assez bien dans un vase fermé, à une température de 20°. Lorsqu'elle est supérieure à celle-ci, ils perdent leur transparence en se couvrant d'une poussière blanche,

effet dû seulement à la perte d'une partie de l'eau de cristallisation.

Chauffés plus fortement dans une cornue, ils éprouvent la fusion aqueuse; l'eau se vaporise, et le sel se décompose en grande partie à une chaleur rouge. L'acide passe dans le récipient, et il ne reste plus dans la cornue qu'une masse noire, brillante et cristalline qui retient encore un peu d'acide (1).

L'eau et l'alkool n'en dissolvent pas plus que leur poids. La dissolution alkoolique qui imprègne un corps combustible, brûle avec une couleur rouge vive, en jetant beaucoup d'étincelles. En évaporant doucement cette même dissolution, elle donne des cristaux transparens en tables minces, et souvent on n'obtient (sur-tout quand l'évaporation va rapidement) que des aiguilles aplaties très-fines et entrelacées les unes dans les autres.

La pesanteur spécifique de ces cristaux est de 1,56. Du reste, leur dissolution se comporte en grande partie comme celle du sulfate.

L'acide sulfurique ne décompose pas la dissolution muriatique.

Recherche de la proportion des composans.

100 grains de muriate de manganèse cristallisé et séché, furent dissous dans l'eau, et décomposés par le nitrate d'argent; le précipité lavé, séché et chauffé dans un vase d'argent, jusqu'au point de se fondre, pesait 130 grains.

(1) Proust dit le contraire; mais il faut savoir si les expériences ont été faites à la même température. *Gehlen.*

D'après les expériences de Klaproth, 133 grains de muriate contiennent 20 grains $\frac{1}{2}$ d'acide ; les 130 grains obtenus contiennent donc 20 gr. $\frac{1}{4}$ d'acide muriatique.

Après avoir séparé l'argent en excès, je décomposai entièrement le nitrate de manganèse par le carbonate d'ammoniaque ; je chauffai un peu la liqueur et desséchai soigneusement le précipité obtenu. Son poids était de 69 grains, qui correspondent à 38 grains $\frac{1}{2}$ d'oxydure pur.

Comme on doit attribuer à l'eau ce qui manque dans ces analyses ;

100 parties sont composées de

Oxydure.	38,50
Acide.	20,04
Eau.	41,46

100,00

Cette analyse s'accorde assez bien avec celle de M. Bucholz ; mais la méthode qu'il a employée ne doit être permise qu'aux chimistes aussi exercés que lui.

Action de l'acide muriatique oxygéné sur le muriate de manganèse.

Je fis dissoudre 300 grains de muriate de manganèse, dans 12 onces d'eau, et à travers cette dissolution, je fis passer pendant six heures consécutives, un courant de gaz acide muriatique oxygéné. La liqueur se couvrit d'écume, prit une couleur jaune, et s'épaissit ensuite jusqu'au point de se prendre en masse cristalline ; cet état rendait le passage du gaz fort difficile.

difficile. Je laissai tout l'appareil en repos pendant 24 heures, et le lendemain je trouvai la masse en partie redissoute ; il s'était déposé des cristaux longs et aigus. Quand j'ouvris le flacon, l'odeur de l'acide muriatique oxygéné était presque insupportable : je filtrai afin de séparer les cristaux ; la liqueur s'écoula et les cristaux disparurent avec elle. (1).

On verra par la suite, que ces cristaux étaient composés de muriate de manganèse et d'acide muriatique oxygéné. La cristallisation de l'acide a lieu ici, parce qu'il est combiné à une substance métallique. Je n'ai jamais observé ce phénomène, lorsque l'acide muriatique oxygéné passe à travers une dissolution alcaline, et je ne crois pas qu'on l'ait fait cristalliser à une température de 4° au-dessus de zéro.

La liqueur fut précipitée en rouge par les carbonates alcalins, en brun par les alcalis purs, et en jaune brun par le prussiate. Les couleurs de ces précipités deviennent beaucoup plus obscures par le contact de l'air. Elle avait beaucoup de rapport avec la dissolution dans l'eau, des cristaux dont j'ai parlé plus haut. Je ne puis décider si le manganèse existe réellement à l'état d'oxyde brun, dans cette combinaison, ou bien s'il s'oxygène pendant la précipitation, aux dépens de l'acide muriatique oxygéné, que l'on reconnaît à son odeur, exister libre dans la dissolution. Cette dernière opinion est très-vraisemblable.

(1) L'évaporation se fit à une température de 4° R. La filtration eut lieu à 18°. ↙

Si l'on fait évaporer le liquide, on observe que l'odeur de l'acide oxygéné disparaît, et qu'il se forme de l'oxyde noir; la liqueur prend une couleur rouge, les réactifs y démontrent la présence de l'acide muriatique libre, et les carbonates y font naître un précipité blanc: elle se comporte d'ailleurs comme une dissolution de muriate ordinaire avec excès d'acide. L'acide oxygéné a été décomposé; il a cédé une partie de son oxygène à l'oxydule, et est ainsi passé à l'état d'acide muriatique ordinaire. En continuant l'évaporation, le dégagement de l'acide muriatique oxygéné recommence, l'oxyde précipité est redissout, et l'on obtient précisément la quantité de muriate de manganèse employée, sans aucune perte (1).

Je veux encore ajouter à ce Mémoire quelques mots sur un nouveau métal que j'ai trouvé dans le manganèse gris de Saxe, et dont j'espère prouver incessamment l'existence comme métal particulier.

Cette substance se distingue de celles qui nous sont connues par les propriétés suivantes.

(1) Je dois faire ici une observation relative à l'action des prussiates sur les dissolutions de manganèse: les chimistes modernes disent tantôt que le précipité est blanc, tantôt qu'il est de couleur rouge pêche; ils attribuent ces différences aux différens degrés d'oxygénation du métal; l'auteur de ce Mémoire l'attribue seulement à du cuivre contenu dans le manganèse. Je lui ai présenté des dissolutions dans lesquelles on ne pouvait soupçonner la présence du cuivre; il m'a répondu que les prussiates qui n'avaient pas été purifiés avec soin, pouvaient très-bien contenir du cuivre, provenant du bleu de Prusse du commerce (qui est préparé avec le sulfate de fer rarement exempt de cuivre), ainsi qu'il l'avait observé, et que même la dissolution de

Il paraît être dans le minerai, comme un acide qui est dégagé sous la forme de gaz, par les acides minéraux. Si l'on fait l'opération dans des vases distillatoires, en donnant à cet acide l'occasion de se combiner avec la potasse ou la soude, il s'y unit et donne une dissolution d'un rouge kermès qui ne se décompose pas à l'air, comme une dissolution alcaline de manganèse.

Si l'on ajoute à cette dissolution de nouvel acide, et que l'on chauffe dans une cornue, l'acide métallique se dégage en répandant une odeur particulière, et le résidu se comporte comme une combinaison de l'acide et de l'alcali employés, sans que l'on puisse y apercevoir aucune des propriétés que je vais rapporter.

manganèse pur, pourrait servir à reconnaître le degré de pureté des prussiates.

Il me restait pourtant encore des doutes. Doit-on admettre que Proust se soit servi dans ses analyses de prussiate pur? Si l'assertion de l'auteur est fondée, il doit y avoir du cuivre dans les pierres météoriques, puisque celle de Sigena, analysée par Proust, lui a donné un précipité rougeâtre par les prussiates.

Je sais que Schader de Berlin, obtint par un prussiate extrêmement pur, un précipité rougeâtre, dans une dissolution de manganèse retiré de la cendre des plantes. Il faut encore alléguer ce que dit Proust dans son Mémoire sur les prussiates, savoir que le prussiate de potasse et de fer précipite le manganèse en rouge pêche, et le cuivre en rouge kermès, tandis que le prussiate pur, au contraire, précipite le premier en jaune sale et l'autre en jaune. Ici ils s'accordent ensemble pour faire soupçonner la présence du cuivre; mais il faut attendre des expériences comparatives pour décider cette question.

Proust avait déjà fait l'intéressante observation de la présence du charbon dans le manganèse réduit. *Gehlen.*

La dissolution rouge kermès (que je regarde comme une combinaison d'un acide métallique particulier avec la potasse) donne un précipité brun avec l'acide gallique et la dissolution de noix de galles. Les prussiates alcalins n'y occasionnent aucun précipité; mais la couleur rouge se change instantanément en jaune citron. Les carbonates ne la changent point. Si l'on ajoute de l'alkool et que l'on chauffe doucement, elle prend une couleur verte, et il se répand une odeur d'éther; les alcalis en précipitent ensuite un oxyde brun dissoluble dans l'acide muriatique. En traitant, suivant le même procédé, de l'oxyde pur de manganèse, il ne se manifeste aucun de ces phénomènes.

Cette substance paraît n'être contenue qu'en très-petite proportion dans le manganèse gris de Saxe, et il faut toujours opérer sur des livres.

EXPLOITATIONS IMMÉMORIALES

Des Montagnes d'Huez en Oisans, Département de l'Isère.

Par L. HÉRICART DE TRURY, *Ingénieur des Mines.*

OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES.

LES montagnes de l'Oisans, si connues par les substances nouvelles et intéressantes qui y ont été trouvées, et dont plusieurs leur appartiennent exclusivement, paraissent avoir été examinées avec le plus grand soin (sous le rapport de l'exploitation des mines) dans les tems les plus reculés.

La tradition avait conservé d'âge en âge l'idée des mines d'or et d'argent que recelaient ces montagnes; mais le souvenir seul en était conservé, et on ignorait précisément les lieux où elles existaient; ainsi on citait la mine d'or d'Auris, celle de la Demoiselle ou de la Cochette, celle de la Gardette et celle des trois Ellions, mais sans aucuns renseignements précis à cet égard. Parmi les mines d'argent, nous en trouvons un plus grand nombre encore, mais qui n'étaient guère mieux connues, et dont les premiers travaux se perdent dans la nuit des tems, telles que les mines du Lac-Blanc et de l'Herpie, dans la chaîne des grandes Rousses, au-dessus des communes d'Huez, d'Oz et de