

Le protosulfate de fer se comporte avec l'hydrogène comme le sulfate de nickel ; il donne un sous-sulfure, formé d'un atome de soufre et deux de fer, et qui est pulvérulent, d'un gris sombre et très-attirable à l'aimant. Lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré sur ce sous-sulfure, il absorbe du soufre. Le nouveau composé que l'on obtient a la même composition que la pyrite magnétique analysée par Stromeyer ; c'est-à-dire qu'il contient :

Fer. . . . 0,5985 ou sulfure. . . 6 at.
Soufre. . . 0,4015 bisulfure. . . 1 at.

Sulfate de fer basique.

Le sulfate de fer basique que l'on obtient en versant dans le sulfate moins d'alcali qu'il n'en faut pour le décomposer entièrement, et qui est formé de deux atomes de base et d'un atome d'oxide, étant traité par l'hydrogène, a perdu la moitié de son soufre et tout son oxigène. Il s'est par conséquent changé en un sous-sulfure composé de 4 atomes de fer et un de soufre.

Sulfate de plomb.

Le sulfate de plomb se réduit facilement par l'hydrogène ; il se dégage de l'eau, de l'acide sulfureux et du soufre ; une moitié du sel produit du plomb et l'autre du sulfure.

Sulfates de cuivre, de bismuth, d'étain et d'antimoine.

Le sulfate de cuivre et le sulfate de bismuth traités par l'hydrogène laissent du métal pur. Le sulfate d'étain a donné de l'étain avec un peu de sulfure, et le sulfate d'antimoine un mélange d'antimoine, d'oxide et de sulfure.

24. *Sur les battitures de fer*; par M. P. Berthier, *ing. des mines.* (Ann. de Ch., t. XXVII, p. 19.)

Lorsqu'on chauffe à la chaleur blanche des morceaux de fer pur pour les étirer en barres ou

pour les réduire en feuilles, ils se recouvrent d'une croûte d'oxide, qui s'en détache sous la forme d'écaillés aussitôt qu'ils reçoivent le choc des marteaux ou la pression des laminoirs. Ces écaillés sont connues, dans les usines, sous le nom de *battitures*.

Les battitures sont d'autant plus épaisses que les masses de fer sur lesquelles elles se sont formées sont restées plus long-temps dans les foyers de chaufferie : elles n'ont ordinairement qu'un à deux millimètres; elles sont d'un noir luisant, ayant un éclat demi-métallique; leur structure est cristalline et présente des lames entrecroisées, perpendiculaires à la surface des écaillés. On dit qu'on en a observé en cristaux bien nets, ayant la forme de l'octaèdre régulier. Le plus souvent elles se composent de deux couches parallèles, l'une compacte et cristalline, qui se trouve en contact avec le fer, et l'autre grenue et boursoufflée, qui forme la partie extérieure. Cette structure ne permet pas de douter qu'elles ne se liquéfient à une certaine époque de leur formation. Il est probable que leur fusion est produite par la chaleur locale qui se développe au moment où le fer incandescent se combine avec l'oxigène de l'air, chaleur qui doit par conséquent être très-grande, mais qui, se dissipant promptement, laisse bientôt la matière passer à l'état solide, en prenant une structure cristalline lorsque le refroidissement n'est pas trop rapide. On observe un phénomène semblable dans la combustion produite par le choc du briquet, dans la coupellation et dans beaucoup d'autres circonstances. On peut les obtenir fondues, en les chauffant dans un creuset brasqué à la tempéra-

ture de 150° p., comme on le verra plus loin; elles sont alors à cassure en partie écailleuse, en partie conchoïdes et très-éclatantes, mais elles ne présentent aucun indice de cristallisation.

Les battitures sont très-magnétiques. Quand on les réduit en grains de la grosseur d'une tête d'épingle, elles s'attachent au barreau aimanté comme le fer métallique. Leur poussière est d'un noir grisâtre sans éclat. J'ai trouvé leur pesantier spécifique de 3,50; mais comme elles renferment toujours des cavités bulleuses, ce nombre est un *minimum*. Effectivement on trouve la pesanteur spécifique des battitures fondues au creuset brasqué, de 5,20.

Composi-
tion.

Jusqu'ici on a cru que l'oxide des battitures était identique avec l'oxide magnétique de la nature et avec celui que l'on obtient lorsque l'on fait passer de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge. Ayant eu besoin d'oxide de fer très-pur pour faire des essais sur les silicates de fer, j'ai employé les battitures en admettant cette supposition; mais j'en ai pas tardé à m'apercevoir qu'elles ne contiennent pas autant d'oxigène que l'oxide magnétique, nommé actuellement *deutoxide*: par exemple, lorsque, pour préparer un proto-silicate de fer, j'employais des proportions calculées de battitures et de limaille de fer, il restait toujours une certaine quantité de métal non oxidé. Quand je réduisais des battitures au creuset brasqué par cémentation, j'obtenais constamment des culots plus lourds que ceux qu'aurait pu produire l'oxide natif pur dans les mêmes circonstances. J'ai donc été obligé de rechercher quelle en est la vraie composition: cela m'a été facile, et il résulte de mes expériences qu'elles

forment un oxide nouveau, qui, d'après la quantité d'oxigène qu'il renferme, se range entre le protoxide et l'oxide magnétique de la nature.

Cet oxide ne produit pas de sels particuliers: il se décompose par l'action des acides, en protoxide et en peroxide, tout comme le deutoxide actuel, et cette propriété fournit un moyen très-simple d'en faire l'analyse: c'est celui que j'ai employé. J'ai fait dissoudre des battitures dans de l'acide muriatique pur; elles se dissolvent très-facilement, même à froid; lorsque l'acide est concentré, et la liqueur s'échauffe beaucoup. J'ai étendu d'eau et j'ai précipité le peroxide contenu dans la dissolution en y versant peu-à-peu du carbonate d'ammoniaque ou de soude jusqu'à décoloration. Cette opération ne présente aucune difficulté; elle m'a donné de 0,54 à 0,56 de peroxide, selon les battitures que j'ai employées. Je m'en suis procuré à dessein dans différentes usines, entre autres, à Hayange (Moselle), à Tronçay (Allier), à Charenton, près Paris, à Bigny (Cher), et j'en ai recueilli qui provenaient, soit du travail du marteau, soit du travail du laminoir. Les plus pures sont celles qui ont produit le *maximum* de peroxide. Quand je n'en obtenais que 0,54, j'observais toujours, au moment de la dissolution, un léger dégagement de gaz hydrogène, qui ne durait que quelques instans, et que l'on voyait partir de très-petits grains de fer métallique évidemment mélangés accidentellement. Les mêmes battitures, soumises à l'essai par la voie sèche avec addition d'un cinquième de leur poids de verre terreux, et en opérant sur 20 à 50 grammes, m'ont donné des culots métalliques dont le poids a varié de 0,75 à 0,78. Si maintenant l'on rap-

proche ces résultats de ceux que l'on obtiendrait d'un oxide qui serait composé de deux atomes de protoxide et d'un atome de peroxide, on trouve qu'il y a identité presque parfaite; car un tel oxide contiendrait :

Protoxide, 0,642—2 f^2 , ou fer 0,745—100 ;
Peroxide, 0,358— F^2 , oxygène, 0,255—34,4

Je crois donc que c'est là la vraie composition des battitures. D'après cela, on devra désormais compter quatre oxides de fer, dans lesquels les quantités d'oxygène, combinées à une même quantité de fer, sont entre elles :: 6 : 7 : 8 : 9.

Production.

L'oxide des battitures se forme toutes les fois que le fer se trouve en contact avec un oxide plus avancé à la chaleur blanche, ou qu'on le chauffe au contact de l'air, de manière à ne pas l'oxider en totalité.

Mélanges ac-
cidents.

Je dois faire observer qu'il y a des battitures qui donnent à l'analyse beaucoup moins de 0,35 de peroxide; mais alors elles ne sont pas pures, elles contiennent un mélange de scories, qui se décele par la gelée qui se produit avec les acides concentrés. Comme ces scories sont des silicates de protoxide de fer avec grand excès de base, la présence de 0,02 de silice peut diminuer de près d'un cinquième la proportion du peroxide.

Peut-être sera-t-on tenté d'objecter à l'hypothèse que j'adopte sur la composition des battitures, qu'un mélange de deutoxide et de fer métallique ou de protoxide de fer donnerait à l'analyse absolument les mêmes résultats que ceux que j'ai obtenus. On voit d'abord que si les battitures étaient des mélanges, il serait bien extraordinaire que les matières mélangées s'y trouvassent toujours dans les mêmes pro-

portions : mais en outre j'irai au devant de ces objections, en exposant quelques faits, qui d'ailleurs ne me paraissent pas dénués d'intérêt.

Si les battitures étaient un mélange de deutoxide de fer et de fer métallique, elles contiendraient 0,09 de ce dernier; mais alors leur pesanteur spécifique devrait être beaucoup plus grande qu'elle ne l'est effectivement, puisque celle du deutoxide est de plus de 4,70, et celle du fer de 7,50. De plus, lorsqu'on traite par un acide, l'acide muriatique, par exemple, un mélange de fer réduit en limaille très-fine et de deutoxide ou de peroxide pulvérisé, le fer se dissout avant l'oxide avec dégagement de gaz hydrogène, et l'on trouve dans la dissolution tout autant de peroxide qu'il y en aurait eu sans le mélange du fer métallique; le gaz hydrogène ne réduit pas ce peroxide : or, comme les battitures contiennent moitié moins de peroxide que le deutoxide, il faudrait, d'après cette circonstance, admettre qu'elles renferment la moitié de leur poids de fer métallique, ce qu'il n'est pas possible de supposer, puisque, lorsqu'elles sont pures, elles donnent une quantité insensible d'hydrogène par les acides. D'ailleurs, si elles contenaient moitié de leur poids de fer, elles donneraient 0,86 de fonte à l'essai, ce que l'on est loin d'obtenir.

Reste à examiner si les battitures peuvent être un mélange de protoxide et de deutoxide. S'il en était ainsi, comme le protoxide est très-avide d'oxygène, elles devraient elles-mêmes avoir une grande tendance à se combiner avec ce corps, et cependant non-seulement elles sont tout-à-fait inaltérables à l'air, mais elles ne sont même attaquées que très-lentement et difficilement par l'a-

cide nitrique concentré et bouillant. J'ai tenté de déterminer leur composition par ce moyen, en évaluant, d'après l'augmentation de poids, la quantité d'oxygène absorbé; mais je n'ai pas pu parvenir à les transformer en totalité en peroxide. Il est, au surplus, fort douteux que le protoxide de fer puisse exister à l'état de liberté; car ce corps étant à-la-fois base très-forte et tellement disposée à prendre une nouvelle dose d'oxygène qu'il décompose l'eau, on conçoit qu'il doit être fort difficile de l'obtenir hors de toute combinaison. La voie sèche me paraissant être le seul moyen par lequel on pût espérer d'y parvenir, j'en ai fait l'essai de diverses manières, mais sans succès. Voici celle qui sembla devoir mener le plus directement au but.

Cémentation
des battitures.

J'ai pris plusieurs creusets brasqués de charbon; j'ai mis dans chacun 100 grammes de battitures pulvérisées et passées au tamis de soie; je les ai remplis de charbon, et bien bouchés avec des couvercles lutés, et je les ai placés dans un fourneau à vent pouvant donner une chaleur d'environ 70° pyrométriques. Je les ai retirés successivement du feu, le premier au bout d'une demi-heure, et le dernier, au bout de trois heures, et j'ai examiné comparativement la matière qu'ils contenaient. Les culots avaient pris, tous, de la consistance sans changer de forme ni diminuer de volume; ils étaient enveloppés d'une couche de fer métallique, et l'oxide qui en occupait le centre n'avait éprouvé ni fusion ni altération; on y trouvait toujours la même proportion relative de peroxide et de protoxide, par l'analyse humide. La couche métallique était d'autant plus épaisse que le creuset était resté plus long-

temps au feu; elle avait jusqu'à cinq millimètres. Cette couche métallique a un aspect particulier; elle est matte et grenue dans sa cassure, et d'un gris olivâtre très-clair; elle prend un vif éclat par le frottement des corps durs; on peut la couper au couteau et la réduire, par ce moyen, en poudre très-fine; elle est molle comme du plomb; elle n'a aucune élasticité; quand on la frappe, elle s'aplatit et elle conserve l'empreinte du marteau; sa pesanteur spécifique est tout au plus le tiers de celle du fer forgé: c'est du fer pur extrêmement divisé, et dans un état analogue à celui du platine en éponge. Si l'on fait l'expérience sur une grande masse, par exemple sur 300g., à la température de 150° p., les battitures non réduites, qui restent au centre du culot, forment un noyau compacte, tenace, qui a été évidemment fondu.

Lorsque la cémentation a duré long-temps, la tranche des culots présente, de la surface au centre: 1°. une couche très-mince de fer métallique d'un bleu foncé ou noir; 2°. une couche épaisse de fer olivâtre, d'une couleur uniforme; 3°. une couche nuancée d'olivâtre et de noir qui passe bientôt au noir pur et légèrement métalloïde des battitures. J'ai examiné la partie olivâtre, dans l'idée qu'elle pourrait bien contenir un mélange de fer métallique et de protoxide; mais j'ai trouvé qu'elle se compose uniquement de fer réduit de la plus grande pureté, et tout porte même à croire que ce fer ne renferme pas du tout de carbone. Lorsqu'on le traite par l'acide muriatique ou par l'acide sulfurique, il se dissout sans résidu et en dégageant du gaz hydrogène jusqu'à la fin. Les dernières portions qui se dissolvent ont le même aspect que la masse entière. Quand on le fond au creu-

set brasqué, seul ou avec addition d'un verre terreux, au lieu de diminuer de poids, comme cela arriverait s'il contenait du protoxide, il augmente de 0,01 à 0,02. La partie nuancée d'olivâtre et de noir se comporte comme un mélange de fer métallique et de battitures; on y trouve toujours de l'oxide rouge par la voie humide. Ce fait prouve que le fer métallique n'exerce aucune action sur l'oxide des battitures, et par conséquent qu'il n'est pas possible d'obtenir le protoxide en chauffant un oxide quelconque avec du fer. L'enveloppe bleuâtre des culots me paraît être du fer acièreux ou passé à l'état d'acier par l'absorption d'une certaine quantité de charbon; mais je n'en ai pas acquis la preuve positive.

Cémentation
du peroxide
de fer.

La cémentation du peroxide de fer offre des résultats aussi intéressans et plus variés que la cémentation des battitures. Quand la masse n'est pas très-grande, tant qu'il reste de l'oxide rouge au centre, il ne se produit pas de fer métallique à la surface, mais seulement de l'oxide noir. Lorsque la chaleur a été soutenue pendant un temps suffisant, on ne trouve au centre que de l'oxide magnétique ayant la poussière noire, et l'on observe vers la surface, comme dans la cémentation des battitures, la couche acièreuse bleuâtre, la couche de fer olivâtre, la couche nuancée d'olive et de noir. L'oxide magnétique qui est au centre n'a pas une composition fixe; j'y ai trouvé, dans une expérience 0,48 de peroxide et 0,52 de protoxide, et dans une autre, 0,60 de peroxide et 0,40 de protoxide. L'oxide magnétique naturel contenant 0,69 de peroxide et 0,31 de protoxide, on voit que l'oxide dont il est question doit être un mélange, en proportions variables, d'oxide magnéti-

que des battitures et d'oxide magnétique de la nature.

Il paraît, d'après ce qu'on vient de voir, que par la cémentation, le peroxide de fer se change d'abord en oxide magnétique de la nature, et qu'aussitôt que cette transformation a eu lieu, la réduction se propage de la surface au centre, en s'opérant de telle manière, qu'à mesure qu'il se produit du fer métallique à la surface il se forme du deutoxide des battitures dans l'intérieur et jusqu'au centre, mais en proportions décroissantes de la surface à ce point. Enfin quand la cémentation est très-avancée, le culot se recouvre d'une couche d'une épaisseur notable de fer acièreux.

Comment, dans les expériences que je viens de rapporter, l'oxide de fer se réduit-il sans qu'il se trouve en contact avec le charbon, et quoiqu'il en soit séparé par un intervalle de plusieurs centimètres? C'est une question à laquelle il est impossible de répondre dans l'état de nos connaissances et qui mérite d'être examinée. On pourrait croire que cet effet est produit par les vapeurs combustibles qui émanent des foyers et qui pénètrent à travers toutes les substances poreuses; mais il est facile de s'assurer qu'il ne peut en être ainsi, au moins quant à la réduction des oxides de fer en fer métallique. En effet, que l'on remplisse d'oxide rouge de fer un creuset au fond duquel on aura mis du charbon, ou, au contraire, que l'on place de l'oxide de fer dans un creuset, et qu'on le recouvre de charbon, ou enfin que l'on introduise du charbon au centre d'une masse d'oxide de fer, et que l'on chauffe pendant une heure ou deux, et l'on trouve a

qu'il ne s'est formé de fer métallique que dans la partie de la masse voisine du charbon, et qu'il n'y en a pas la plus petite trace à la surface du culot ni dans les autres parties, quoique ces parties soient exposées, comme toutes les autres, à l'action des gaz combustibles qui se dégagent du foyer.

La formation des battitures à la surface du fer est tout aussi inexplicable que la réduction des oxides par cémentation. L'oxidation du fer chaud par l'air se propage graduellement, car on remarque que la croûte des battitures est beaucoup plus épaisse sur les morceaux qui exigent un long temps pour s'échauffer, à cause de leur volume, que sur les barres minces ou sur les feuilles qui s'échauffent beaucoup plus vite : or, dès qu'il s'est produit une certaine quantité d'oxide, le fer en est recouvert comme par un vernis, et n'a plus le contact de l'air ; il faut donc qu'il en attire l'oxigène à travers l'oxide, tout comme les oxides attirent le charbon à travers le fer métallique.

Ces effets doivent avoir des limites : il sera important de les connaître, peut-être cela conduirait-il à l'explication des phénomènes.

25. *Recherches sur l'urane*; par M. Arfwedson
(An. of phil. 1824.)

Préparation
de l'oxide
d'urane.

Jusqu'ici on n'a pas obtenu l'oxide d'urane à l'état de pureté. Pour le préparer, Klaproth traitait par l'acide nitrique la pechblende de Joachimsthal, qui, selon lui, contient de la silice, de l'oxide de fer et de la galène ; il faisait évaporer, et il recueillait par la cristallisation d'abord le nitrate de plomb, et ensuite le nitrate d'urane ; le fer restait dans l'eau-mère : il précipitait l'oxide d'urane par la potasse. Bucholz dissolvait

dans l'acide nitrique, évaporait à sec pour décomposer le nitrate de fer, reprenait le nitrate d'urane par l'eau, précipitait par l'ammoniaque en excès pour retenir le cuivre, puis redissolvait l'urane et le précipitait par la potasse.

La composition de la pechblende est plus compliquée que ne le croyaient Klaproth et Bucholz. J'ai trouvé dans celle de Johan-Georgens-tadt du fer, du cuivre, du cobalt, du zinc, du plomb, de l'arsenic, du soufre et de la silice. Voici comment je parviens à en extraire de l'oxide d'urane pur.

Je la fais dissoudre dans l'acide nitrique, et j'ajoute de temps en temps un peu d'acide muriatique ; j'étends d'eau, et je fais passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré : il s'y forme d'abord un précipité brun, composé de sulfures de plomb, de cuivre et d'arsenic, et ensuite un précipité jaune de sulfure d'arsenic pur. Je fais ensuite chauffer la dissolution avec de l'acide nitrique pour suroxyder le fer, et je précipite par le carbonate d'ammoniaque en excès, qui sépare le fer, et qui retient en dissolution l'urane, le cobalt et le zinc. En faisant bouillir cette dissolution, elle laisse déposer tout l'urane avec une partie du zinc et du cobalt, et elle retient une certaine quantité de ces deux métaux. Je fais chauffer le dépôt à la chaleur rouge ; il devient d'un vert foncé, et il se compose alors de protoxide d'urane mêlé d'uraniate de zinc et de cobalt : je le fais digérer pendant quelque temps dans l'acide muriatique étendu, qui dissout cet uraniate, et le protoxide qui reste est parfaitement pur.

Comme dans toutes les tentatives qui ont été

Urane mé-
tallique.