

tant plus de fixer l'attention de l'administration et du commerce, qu'elles n'attendent pour augmenter indéfiniment leurs produits, qu'une augmentation de demandes.

Depuis peu de tems des améliorations importantes ont été introduites dans le travail par les principaux exploitans, et tout annonce que le développement de leur industrie sera une suite nécessaire de l'extension qu'ils donnent à leurs opérations commerciales, et de l'émulation que cela fait naître parmi eux.

SUR LES ÉTATS D'OXYDATION

DU FER,

Et la manière dont les oxydes se comportent dans diverses circonstances et avec divers acides.

Par C. F. BUCHOLZ.

(*Journal de Berlin*, avril 1807.)

(*EXTRAIT*).

M. BUCHOLZ s'est proposé, dans le Mémoire dont on présente ici un extrait, de faire cesser l'incertitude qui environne encore la composition des oxydes de fer, et de déterminer quelques-unes des propriétés de ces composés : on doit savoir gré à un chimiste aussi distingué par son exactitude et ses lumières, de s'être appliqué à fixer enfin nos opinions sur un des points principaux de l'analyse minérale.

I. Détermination de la proportion des principes composans de l'oxyde complet ou oxyde rouge de fer.

L'auteur prit 100 grains de limaille de fer très-pur, les mit dans une capsule exactement pesée, et les fit dissoudre peu à peu dans de l'acide nitrique étendu d'eau ; il fit évaporer la dissolution à siccité, et tint ensuite la capsule

A a 3

rouge pendant un quart-d'heure. Le fer fut converti en oxyde d'un brun rouge très-vif, et l'augmentation en poids fut de 41 grains $\frac{1}{2}$. Une seconde et une troisième expérience, faites avec le plus grand soin, présentèrent toujours 42 grains d'augmentation : d'où il suit que 100 de fer métallique donnent 142 d'oxyde rouge de fer, ou bien 100 d'oxyde rouge de fer contiennent 70 $\frac{1}{2}$ de fer métallique et 29 $\frac{1}{2}$ d'oxygène.

Le résultat de Lavoisier s'accorde assez bien avec celui-ci, en supposant que lui-même, ou ceux qui se sont servi de ses ouvrages, ont changé l'augmentation en poids (40 sur 100 de métal), en 0,40 d'oxygène dans l'oxyde rouge : mais on ne peut appliquer cette même supposition à la proportion indiquée par M. Proust, savoir 48 d'oxygène pour 100 de métal : l'auteur cherche la raison de ce résultat dans la manière dont celui-ci y est parvenu ; il croit que M. Proust ayant dissout du fer dans de l'acide sulfurique, aura regardé le précipité qu'on en obtient par les alcalis, comme de l'oxyde de fer pur, tandis qu'il retient de l'acide, même après avoir été rougi.

II. Détermination de la proportion des composants de l'oxyde incomplet ou oxyde noir de fer.

M. Bucholz a essayé tous les moyens connus pour faire de l'oxyde noir, et pour en déterminer les proportions, soit médiatement, soit immédiatement : ce point était trop important pour ne pas attirer toute son attention ; aussi

son travail ne laisse-t-il rien à désirer. Avant de présenter le tableau succinct de ses expériences et de leur résultat, je dois observer que l'auteur essayait les oxydes obtenus, en les dissolvant dans l'acide muriatique, et les précipitant ensuite par l'ammoniaque ; il regardait avec raison, comme parfaitement pur, celui qui dissout sans effervescence, par l'acide muriatique étendu, ne donnait point de précipité rouge par l'ammoniaque caustique.

1°. La calcination du fer opérée à l'air libre, et à l'aide d'une haute température, donne un mélange d'oxyde noir et d'oxyde rouge.

2°. L'oxydation du fer, au moyen de l'eau, donne un résultat semblable au précédent.

3°. Le procédé d'Ingenhouse, consistant à traiter le fer par l'acide nitrique très-étendu, donne quelquefois de l'oxyde noir très-pur ; mais si l'on pousse un peu trop l'évaporation, il se forme de l'oxyde rouge. On ne peut pas déterminer par ce moyen, la composition de l'oxyde noir, parce que l'acide nitrique en dissout toujours une petite quantité.

Ces méthodes n'ayant point répondu à l'attente de l'auteur, il prit le parti de chercher à ramener l'oxyde rouge à l'état d'oxyde noir.

4°. Il calcina de l'oxyde rouge avec du carbonate d'ammoniaque, auquel il était intimement mélangé ; mais l'oxyde ne parut pas avoir éprouvé de changement.

5°. Il calcina de même de l'oxyde rouge avec de l'acide tartareux pur ; l'oxyde ne parut point avoir perdu de son poids, sans doute à cause du charbon qui y était resté mélangé.

6°. Il délaya avec beaucoup de soin de l'oxyde

rouge réduit en poudre impalpable, dans de la cire fondue, et fit calciner; l'oxyde perdit peu de son poids, et les réactifs firent connaître qu'il contenait encore de l'oxyde rouge.

7°. La calcination avec du noir de fumée ne réussit pas mieux; et une partie de l'oxyde fut amenée à l'état de fer métallique.

L'auteur remarque ici combien sont incertains les résultats chimiques dans lesquels on a déterminé la proportion du fer, en ramenant l'oxyde obtenu à l'état d'oxyde noir uniforme par une demi-réduction, puisqu'on obtient ordinairement des mélanges de fer métallique, d'oxyde noir et d'oxyde rouge.

8°. La calcination du succinate de fer paraissait, d'après quelques observations, promettre plus de succès; mais examiné de près, ce moyen ne réussit pas mieux que les autres.

M. Bucholz chercha à résoudre le problème de la composition de l'oxyde noir de fer, en faisant passer cet oxyde à l'état d'oxyde rouge: mais il fallait se procurer de l'oxyde noir parfaitement pur.

9°. Il y parvint en plongeant dans l'eau de petites barres de fer rougies au feu. Il avait essayé en vain d'en obtenir de pur, en calcinant ensemble de l'oxyde rouge et du fer métallique en diverses proportions.

10°. Cent grains d'oxyde noir de fer, furent dissous dans l'acide nitrique sans dégagement sensible de gaz nitreux. La liqueur évaporée à siccité et calcinée, donna 110 grains d'oxyde rouge de fer. Deux autres expériences donnèrent exactement le même résultat. Ainsi 100

d'oxyde noir contiennent 77,46 de métal et 22,54 d'oxygène.

L'auteur ne voulant négliger aucun moyen de parvenir à la connaissance de la vérité, a répété l'expérience de Lavoisier, sur la décomposition de l'eau, opérée à vaisseau clos, par le fer métallique. Il a trouvé que 100 parties d'oxyde noir contenaient 23,3 d'oxygène. Cette expérience, quoique moins exacte que la précédente, parce que tout le fer n'est pas oxydé, et qu'on n'est jamais assuré d'avoir détaché tout l'oxyde, confirme cependant ses résultats aussi exactement qu'on peut l'attendre, quand les moyens sont aussi différens.

100 parties de fer métallique prennent de 29 à 30 parties d'oxygène pour être convertis en oxyde noir.

100 d'oxyde noir contiennent 77 de métal et 23 d'oxygène.

100 parties d'oxyde rouge contiennent 90,9 d'oxyde noir et 9,1 d'oxygène.

M. Bucholz ne reconnaît que deux espèces d'oxyde de fer: l'*oxydule* ou *oxyde noir*, et l'*oxyde complet* ou *oxyde rouge*.

Les phénomènes que quelques chimistes ont attribués à des degrés intermédiaires d'oxydation, ne lui paraissent dépendre que du mélange des deux oxydes, ou de la combinaison de l'un des oxydes avec des acides.

III. *Sur la manière dont l'oxyde rouge de fer se comporte à une haute température.*

L'auteur s'est borné, dans trois expériences, à chauffer de l'oxyde rouge de fer dans des *creusets de hesse* exactement pesés.

La chaleur ayant été assez modérée, dans la première expérience, il ne remarqua aucun changement dans le poids de l'oxyde : son volume était considérablement diminué ; il avait pris l'éclat métallique ; mais sa poussière était rouge, et tout annonçait qu'il n'avait éprouvé aucun changement chimique. La seconde et la troisième expérience, faites à une température plus élevée, laissèrent apercevoir une diminution très-sensible dans le poids de l'oxyde : elle était de 0,065 dans la troisième expérience. L'oxyde était mélangé d'oxydule, et beaucoup de parties étaient attirables à l'aimant. L'auteur remarque en outre que le *creuset de hesse* fut attaqué, et que quelques parties avaient été imbibées assez profondément : il regarde cependant ces expériences comme concluantes, et s'exprime ainsi dans son résumé : « L'oxyde de fer est ramené à l'état d'oxydule par une chaleur suffisamment forte, telle que la chaleur rouge - blanche ; mais par une chaleur plus faible (la chaleur rouge) sa composition n'est pas changée ; il éprouve seulement quelquefois une altération dans sa couleur ».

Cette conclusion ne peut être rigoureuse, qu'autant que l'action des terres du creuset sera supposée nulle, par rapport à la désoxydation du métal : mais tout porte à croire, au contraire, que les terres ne se vitrifient jamais qu'avec l'oxyde noir, et que leur affinité pour cet oxyde suffit pour ramener l'oxyde rouge à cet état, et en dégager de l'oxygène à une haute température.

IV. *Recherches sur la manière dont le fer et ses oxydes se comportent avec l'acide nitrique.*

Je me bornerai à rapporter les conclusions de l'auteur.

« L'oxydule ne se dissout pas facilement dans l'acide nitrique ; il y demeura long-tems sans altération : pour le dissoudre il faut faire bouillir dessus de l'acide assez concentré ».

« L'oxyde complet (oxyde rouge) se dissout plus facilement dans cet acide, qu'on ne le dit ordinairement dans les traités de chimie. L'oxyde rouge calciné se dissout dans une quantité suffisante d'acide bouillant, médiocrement concentré. L'acide étendu n'a aucune action sur lui. Lorsqu'il est récemment précipité, la dissolution est très-facile ».

« On doit se représenter la dissolution nitrique d'oxyde rouge de fer, comme une dissolution de nitrate dans de l'acide libre. Si l'on sature celui-ci avec du fer métallique, ou si on le vaporise, on obtient le nitrate de fer insoluble dans l'eau, mais soluble de nouveau dans l'acide nitrique. C'est cette combinaison que l'on regarde ordinairement comme de l'oxyde pur, lorsqu'elle se sépare de la dissolution ».

« En faisant évaporer lentement et avec précaution la dissolution nitrique de fer, elle s'épaissit et finit par se prendre en masse sans se décomposer, mais l'air humide lui rend bientôt l'état liquide ».

« Si l'on fait agir à froid de l'acide nitrique étendu sur du fer métallique, il se forme du nitrate d'oxydule, mis il n'est pas permanent :

quelques heures après sa formation, le fer oxydé à un plus haut degré se sépare presque entièrement. MM. Proust et Davy ont déjà annoncé ce résultat ».

V. *Recherches sur la manière dont l'oxyde rouge de fer se comporte avec l'acide sulfurique.*

« L'acide sulfurique forme plusieurs combinaisons différentes avec l'oxyde rouge de fer : l'une d'un brun rouge est soluble, une autre sans couleur et insoluble dans l'eau, peut cependant donner une dissolution incolore dans un excès d'acide sulfurique. Il n'est pas encore démontré que ces différences tiennent à la quantité d'oxyde contenu dans l'acide ».

L'auteur termine le résumé des observations présentées, dans son intéressant Mémoire, par celle-ci.

« En précipitant l'oxyde de fer d'une dissolution verte faite avec du fer parfaitement pur, par les alcalis, et particulièrement par l'ammoniaque, il se développe une odeur très-forte de gaz hydrogène phosphoré, dont la cause reste encore à découvrir ».

E X A M E N

D U W E R N É R I T E.

(Traduit du *Journal de Berlin*, juin 1807.)

I. *Wernérite blanc cristallisé.*

A. *Caractères extérieurs ; par M. Karsten.*

Couleur : à l'extérieur presque d'un blanc de neige. A l'intérieur blanc grisâtre passant au gris bleuâtre.

Forme : régulière ; — un prisme court à huit pans, ayant quatre faces larges et quatre autres plus petites alternantes, terminé par un pointement à quatre faces placées un peu obliquement sur les petites faces latérales ; — les cristaux sont petits et groupés par rangs.

Surface : couverte de stries fines suivant la longueur des faces.

Éclat : à l'extérieur brillant, — d'un éclat nacré faible. A l'intérieur peu éclatant.

Cassure : lamelleuse dans plusieurs sens encore indéterminés.

Fragmens : leur forme est inconnue.

Dureté : demi-dur dans un faible degré.

Transparence : opaque.

Pesanteur spécifique : médiocrement pesant.

Toucher : un peu gras.