

intermédiaires qui tendent à réunir dans la même série les agrégations extrêmes.

3°. Que plusieurs minéraux semblables peuvent avoir des origines différentes.

4°. Qu'en géologie il n'existe pas d'espèce tranchée et parfaitement isolée des espèces extrêmes, qui ne puissent, à l'aide de variétés intermédiaires, décrites ou non décrites, se rapprocher de ces mêmes espèces.

5°. Et enfin, qu'entre les minéraux les plus purs et qui sont les véritables types, il existe réellement, en vertu de l'affinité de composition, une suite de séries qui ne sont distinguées les unes des autres que par une faible différence de composition; en sorte que les espèces cristallines les plus pures tiennent aux minéraux les plus impurs et cristallisés, par une série dont chaque membre ne diffère du précédent que par une suite de proportions insensibles; que ces cristaux impurs se joignent de même aux substances amorphes, et enfin, que toutes les substances amorphes peuvent se réunir entre elles par des séries de composition intermédiaires.

A N A L Y S E

D'UN FER PHOSPHATÉ BLEU.

Par M. P. BERTHIER, Ingénieur des Mines.

CE minéral a été trouvé auprès d'Alleyras, à deux myriamètres Sud-Est du Puy, département de la Haute-Loire. Il est par masses, souvent très-petites, rarement plus grosses que le poing, disséminées irrégulièrement dans une argile grise micacée limoneuse. Celle-ci est veinée de couches minces de petits cailloux roulés, la plupart quartzeux, et de débris de végétaux. On y trouve quelquefois des petites branches d'arbre pourries, dont le cœur est entièrement composé de phosphate de fer d'un beau bleu.

Le dépôt argileux est peu étendu; il remplit un petit ravin que les eaux travaillent à ouvrir de nouveau. Il a été préservé long-tems de l'action destructive de cet élément par l'encroûtement volcanique qui a recouvert tout le sol environnant et qui provient probablement du volcan de Molard situé à peu de distance à l'Est du village d'Alleyras.

Les morceaux de fer phosphaté qu'on tire de leur gîte sont pulvérulens à leur surface, et

d'un bleu pâle. La couleur acquiert promptement de l'intensité à l'air, et prend une belle teinte d'azur. A l'intérieur, ils sont d'un gris bleuâtre, composés d'une multitude de lamelles croisées en tout sens, ayant l'éclat de la corne, très-tenaces, plus faciles à écraser qu'à briser, peu durs; leur raclure est blanche ainsi que leur poussière; mais l'une et l'autre deviennent aussi bleues que la partie pulvérulente par l'exposition à l'air et à la lumière.

J'ai promptement reconnu que la substance dominante dans ce minéral était le phosphate de fer; mais avant de procéder à l'analyse, j'ai cru devoir faire les expériences suivantes pour rechercher si cette substance y était seule, et à quel état d'oxydation le fer s'y trouvait.

2^e. ont été tenus pendant plusieurs heures dans l'acide acéteux bouillant; la couleur n'a pas changé, la liqueur précipitait en blanc par les prussiates, et ne contenait qu'un peu de phosphate de fer au *minimum*.

2^e ont été traités à froid par l'acide muriatique pur. Ils ont tout-à-coup noircis, et se sont dissous sans qu'il soit nécessaire de chauffer. On a précipité par l'ammoniaque sans excès, et on a sur-le-champ agité le dépôt avec de l'acide acéteux; il s'est dissout pour la plus grande partie. Le résidu était du phosphate de fer au *maximum*, qui s'était formé dans l'eau selon toute apparence, et qui avait augmenté pendant la filtration; car on a remarqué qu'on l'obtenait en quantité d'autant plus considérable, qu'on mettait plus de tems à opérer la dissolu-

tion et la précipitation. Il ne peut donc y avoir dans le minéral qu'une très-petite quantité d'oxyde rouge, et il est très-probable qu'il ne s'y en trouve pas du tout.

La liqueur filtrée et le dépôt redissout a été précipité par le prussiate de posasse; on a filtré de nouveau; alors l'ammoniaque et la potasse ont occasionné un dépôt impondérable, et l'oxalate d'ammoniaque a fait naître un léger nuage, dû, sans doute, à la chaux enlevée aux filtres; il n'y a donc que quelques atômes de substances terreuses certainement accidentelles.

2^e. ont été dissous dans l'acide nitro-muriatique bouillant. Il y a eu un grand dégagement de gaz nitreux; le fer s'est oxydé au *maximum*. On a précipité la dissolution par l'ammoniaque sans excès, puis ajouté une grande quantité d'acide acéteux et filtré. La liqueur est devenue à peine louche par les prussiates, et elle n'a pris aucune teinte foncée par les hydro-sulfures; l'acide acéteux n'avait donc pas dissout de fer: il n'avait pris qu'une très-petite quantité de phosphate de manganèse qui était mélangé au phosphate de fer.

Ainsi le minéral d'Alleyras est du phosphate de fer au *minimum* allié à une très-faible proportion de phosphate de manganèse.

A. 5^e. en morceaux ont été calcinés jusqu'à commencement de fusion; ils ont perdu 1^e,45 à 1,50 (0,29 à 0,30). On les a dissous dans l'acide muriatique, et on a reconnu qu'une grande

partie du fer s'était oxydée au *maximum*, mais qu'il restait encore une proportion considérable de phosphate *minimum*. Pour éviter l'incertitude que ce mélange aurait apporté dans l'analyse, on en a fait calciner 5^s. préalablement réduits en poussière, et on a fortement agité au contact de l'air, alors la pente n'a été que 1^s,40 (0,28).

B. Les 3^s,60 restans ont été chauffés au rouge avec 10^s de potasse dans le creuset d'argent; puis on a délayé dans l'eau, fait bouillir, filtré et arrosé le filtre avec de l'eau aiguisée d'acide acéteux. Le dépôt calciné pesait 2^s,4.

C. La liqueur a été saturée d'acide muriatique et soumise à une longue ébullition. Un léger excès d'ammoniaque y a occasionné un précipité qui, calciné, pesait 0^s,12: il était composé de phosphate de chaux et d'alumine, et d'un peu de silice et de fer; la chaux avait été enlevée au filtre par l'acide acéteux.

D. Du muriate neutre de chaux, mêlé en quantité suffisante à la liqueur, a donné un précipité de phosphate de chaux pesant 2,37; celle-ci ne contenait plus rien.

E. Afin de s'assurer que la décomposition du phosphate avait été complète, on a fondu, comme la première fois, les 2^s,4 d'oxyde de fer avec de la potasse, lavé et filtré sans faire bouillir. La dissolution était légèrement verdâtre; elle a donné, traitée convenablement avec le muriate de chaux, 0^s,02 d'oxyde de manganèse, et 0^s,04 de phosphate de chaux,

ce qui réduit la proportion d'oxyde rouge de fer à 2^s,36.

En rapprochant les résultats, et en admettant par aperçu, que le précipité 0^s,12 obtenu expérience C, contenait 1^s,055 d'acide phosphorique 0^s,025 de chaux, provenant des filtres, 0^s,03 d'alumine et de silice, et 0^s,01 d'oxyde de fer; on trouve que les 5 grammes ont produit:

	Pour.	100
Eau.	1 ^s ,400. . A.	28,0
Acide phosphor. 1,155 prov. du 0,05 d'acide. . C	23,1	
	de 2 ^s ,37 du phos. de chaux. D	
	et 0,04 <i>idem</i> E	
Ox. rouge de fer. . 2,570 B et C.	47,4	
Ox. de mangan. . 0,020 E.	0,4	
Alumine et silice. 0,030 C.	0,6	
	Total.	99,5

Or, on sait que l'oxyde de fer est au *minimum* dans le minéral, et que 47,4 d'oxyde rouge correspondent à-peu-près à 43,0 d'oxyde noir. Les 0^s,44 d'oxygène acquis pendant la calcination compensent autant d'eau qui a été volatilisée; la proportion de ce liquide doit donc être portée à 32,4 et la composition du phosphate natif déterminée comme il suit:

Fer oxydé au <i>minimum</i>	0,430
Manganèse oxydé au <i>minimum</i>	0,003
Acide phosphorique.	0,231
Eau.	0,324
Alumine et silice mélangées.	0,006
	<hr/>
Total.	0,994

Il résulterait de là que le phosphate de fer *minimum* anhydre et pur contiendrait :

Acide phosphorique.	0,348 au moins.
Oxyde de fer.	0,652 au plus.

Cependant j'avais appris par mon travail sur les phosphates (*Journal des Mines*, n°. 132), que la proportion d'acide renfermée dans ce sel ne pouvait pas être de beaucoup inférieure à celle du phosphate *maximum* qui est composé de :

Acide phosphorique.	0,48
Oxyde de fer <i>maximum</i>	0,52

J'avais donc lieu de soupçonner que dans le minéral azuré, l'oxyde de fer n'est point saturé d'acide, et avec d'autant plus de fondement, que les analyses de la même substance qu'on a publiées jusqu'ici présentent entre elles, et avec la mienne, les plus grandes différences.

	M. Langier a trouvé dans le fer phosphaté bleu de l'Isle-de-France :	M. Cadeta trouvé dans le fer phosphaté bleu :	M. Klaproth a trouvé dans le fer phosphaté bleu d'Ekartzberg :
Fer oxydé <i>minimum</i>	0,4125	0,4210	0,4750
Acide phosphorique.	0,1925	0,2690	0,3200
Eau.	0,3125	0,1310	0,2000
Silice.	0,0125	0,0300	0,0000
Alumine.	0,0500	0,0580	0,0000
Chaux.	0,0000	0,0910	0,0000
Totaux.	0,9800	1,0000	0,9950

Et en faisant abstraction des terres, qui ne sont qu'accidentelles, et de l'eau pour ne faire attention qu'aux proportions relatives de l'acide et de sa base :

Fer oxydé <i>minimum</i>	0,685	0,628	0,595
Acide phosphorique.	0,315	0,372	0,405
Totaux.	1,000	1,000	1,000

Pour lever tous les doutes, j'ai cherché à déterminer la composition du phosphate *minimum* artificiel, en me servant du minéral azuré d'Alcyras.

F. 5^s. de ce minéral, trié avec soin, et ne contenant point du tout de substances terreuses, ont été broyés et dissous à froid (sans avoir été calcinés) dans l'acide sulfureux auquel on a ajouté un peu d'acide muriatique pour accélérer la dissolution. Celle-ci eut lieu promptement, et l'acide sulfureux maintint l'oxyde de fer au *minimum*.

G. 0^s,3 de phosphore ont été brûlés lentement dans l'acidenitrique concentré, et la liqueur ayant été saturée d'ammoniaque mêlée à la dissolution F.

H. On a ajouté au mélange la quantité d'ammoniaque nécessaire pour précipiter le phosphate métallique, ayant soin de ne point en employer en excès, et on a filtré rapidement et bien lavé. La liqueur ne se troublait point par

les hydro-sulfures. Le précipité était vert. On l'a fait sécher, puis calciner à une forte chaleur en agitant souvent pour l'oxyder. Il est devenu rouge d'ocre clair en passant au *maximum*, et pesait 3^s,80.

I. La liqueur filtrée *H* a donné avec l'acétite de chaux 0^s,77 de phosphate de chaux, lavé à grande eau bouillante et calciné, qui indiquent 0^s,35 d'acide phosphorique. Or, comme on en avait ajouté 0^s,65, provenant de la combustion de 0^s,3 de phosphore, il s'ensuit que 0^s,3 sont entrés en combinaison avec le fer.

L. Ce résultat se trouve à-peu-près vérifié par l'expérience suivante. Les 3^s,8 de phosphate *maximum* ont été tenus long-tems au rouge dans le creuset d'argent avec une grande quantité de potasse, et après avoir été porphyrisés on a délayé dans beaucoup d'eau, filtré et lavé avec de l'eau chaude aiguisé d'acide acéteux. L'oxyde rouge fortement calciné pesait 2^s,3. La liqueur filtrée était légèrement verte. Au bout de quelques jours elle s'est décolorée, et elle a déposé de l'oxyde de manganèse pesant environ 0^s,025. On l'a saturée d'acide muriatique, et soumise à une forte ébullition; puis on y a ajouté de l'acétite de chaux, et la quantité d'hydro-sulfure d'ammoniaque nécessaire pour précipiter tout le phosphate de chaux. Le poids de celui-ci s'est élevé à 3^s,4 qui contiennent 1^s,55 d'acide. En ajoutant à cette quantité d'acide 2,08 d'oxyde de fer au *minimum* que représentent 2^s,3 d'oxyde rouge, et 0,025 d'oxyde de manganèse, on a

3^s,625

3^s,625 pour le poids du phosphate *minimum* analysé, d'où on conclut que ce sel renferme :

Oxyde de fer <i>minimum</i> .	0,597
Acide phosphorique.	0,403
	<hr/>
	1,000

On comprend, il est vrai, dans l'oxyde de fer, une petite quantité d'oxyde de manganèse; mais cela ne peut apporter aucune erreur sensible, puisque le phosphate de manganèse contient 0,45 d'acide sur 0,55 de base.

De tout ce qui précède, il faut conclure :

Que les minéraux connus autrefois sous le nom de *fer azuré*, sont des combinaisons d'oxyde de fer au *minimum*, d'acide phosphorique et d'eau en proportions très-variables.

Que rarement l'oxyde est saturé d'acide, puisqu'on n'en connaît qu'un exemple fourni par l'analyse que Klaproth a faite du minéral d'E-kartsberg, dont la composition ne diffère pas sensiblement de celle du phosphate artificiel; et enfin que le phosphate azuré d'Alleyras exige, pour atteindre le point de saturation, l'addition d'une quantité d'acide égale au quart environ de celle qu'il contient déjà.

Je ferai remarquer, en terminant, que les proportions des élémens des phosphates de fer au *minimum* et au *maximum*, se soumettent parfaitement à la belle loi sur la composition des sels métalliques découverte par M. Gay-

Lussac (*Voyez le second volume des Mémoires de la Société d'Arcueil*).

En effet, en rapportant tout à 100 de métal et en admettant dans :

	L'oxyde maximum.	L'oxyde minimum.
Fer.	100.	100
Oxygène.	44.	30
On trouve pour		

	Le phosphate maximum.	Le phosphate minimum.
Fer.	100.	100
Oxygène.	44.	30
Acide phosphorique.	132.	88

Les quantités d'acide dans les deux sels sont donc entre elles :: 132 : 88. Or, selon la loi de M. Gay-Lussac, elles devraient être dans le rapport de 132 à 90, le même que celui des quantités d'oxygène, 44 à 30. On voit que la différence des résultats est bien peu considérable.

EXTRAIT des Minutes de la Secrétairerie d'Etat.

Au Palais de Saint-Cloud, le 11 juin 1810.

AVIS du Conseil d'Etat sur des Rapports du Ministre de l'Intérieur, tendant à confirmer ou à accorder diverses Concessions de mines. (Séance du 5 juin 1810.)

LE CONSEIL D'ETAT, qui, en exécution du renvoi ordonné par Sa Majesté, a entendu les sections de l'intérieur et de législation sur différens rapports du Ministre de l'Intérieur, tendant à confirmer ou à accorder diverses concessions de mines ;

Considérant que, d'une part, les projets de décret proposés par le Ministre contiennent des dispositions qui étaient conformes à l'ancienne législation, mais qui ne peuvent plus s'accorder avec les dispositions de la loi nouvelle sur les mines (1) ; et que, d'autre part, on ne trouve pas dans ces projets d'autres dispositions que la loi exige,

EST D'AVIS,

Qu'avant de statuer sur ces projets de décret, ils seront renvoyés au Ministre de l'Intérieur, qui, par une nouvelle instruction, ordonnera que les formes voulues par la loi soient remplies, et fera mettre en harmonie les dispositions des projets de décret qu'il propose avec les dispositions de la loi précitée ;

Et néanmoins, qu'on ne doit pas recommencer l'instruction des affaires qui ont précédé la promulgation de la loi, lorsqu'il ne s'agit que de formes, et quand il ne se trouve rien dans cette instruction qui puisse être contraire aux dispositions de la loi relativement aux droits des propriétaires

(1) Nous avons inséré cette loi dans le *Journal des Mines*. Voyez le n°. 160, avril 1810. (*Note des Rédacteurs.*)