N° D'ORDRE :
3

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ANDRÉ GIRARD

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. L.
INGÉNIEUR AUX SERVICES DES RECHERCHES DE LA SOCIÉTÉ COMMENTRY-FOURCHAMBAULT

1re THÈSE

LES CONSTITUANTS DE LA ROUILLE

2e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES ISOTOPES

Soutenues le 21 *1935, devant la Commission d'Examen*

Jury.

MM. CHAUDRON — *Président.*
CAU
LEFEBVRE
CHÉVENARD — *Examinateurs.*

Les CONSTITUANTS de la ROUILLE

N° D'ORDRE :

3

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ANDRÉ GIRARD

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. L.

INGÉNIEUR AUX SERVICES DES RECHERCHES DE LA SOCIÉTÉ COMMENTRY-FOURCHAMBAULT

1re THÈSE

LES CONSTITUANTS DE LA ROUILLE

2e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES ISOTOPES

Soutenues le *1935, devant la Commission d'Examen*

Jury.

MM. CHAUDRON — *Président.*

CAU, LEFEBVRE, CHÉVENARD — *Examinateurs.*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

MM.

Doyen : MAIGE, botanique générale et appliquée.

Assesseur : MALAQUIN, zoologie générale et appliquée.

Professeurs honoraires : HALLEZ, CHATELET, BARROIS, BRUHAT, FOSSE, PASCAL, PAUTHENIER, PAILLOT, BÉGHIN, CHAZY.

Maître de Conférences honoraire : QUINET.

Professeurs	SWYNGEDAUW	Physique et électricité industrielles.
	GAMBIER	Calcul différentiel et intégral.
	PARISELLE	Chimie générale.
	BERTRAND	Paléobotanique.
	LERICHE	Géologie générale et géographie physique.
	DEHORNE	Histologie et embryologie comparées.
	PRUVOST	Géologie et minéralogie.
	JOUNIAUX	Chimie analytique et agricole.
	CHAUDRON	Chimie appliquée à l'Industrie et à l'Agriculture.
	FLEURY	Physique générale.
	KAMPÉ DE FÉRIET	Mécanique des fluides.
	CHAPELON	Mécanique rationnelle et calcul des probabilités.
	GALLISSOT	Mathématiques appliquées et Astronomie.
	CAU	Physique expérimentale.
	LAMBREY	Radiotélégraphie.
Professeurs sans chaire	DOLLÉ	Hydrogéologie.
	DUPARQUE	Pétrographie des roches combustibles.
Maîtres de conférences	MAZET	Mécanique.
	LEFEBVRE	Chimie de la houille.
	DECARRIÈRE	Chimie générale.
	FRANÇOIS	Chimie générale.
	HOCQUETTE	Botanique agricole.
	ROUELLE	Mécanique physique et électricité industrielle.
	DUTERTRE	Géologie générale et géographie physique.
	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des fluides.

Chargé du Secrétariat de la Faculté des Sciences : DONNART.

Secrétaire honoraire : LEBRUN.

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A Monsieur Georges CHAUDRON

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille
Directeur de l'Institut de Chimie Appliquée

Respectueuse et profonde gratitude

TABLE DES MATIÈRES

PAGES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE PREMIER

Généralités sur la corrosion du fer. Méthodes expérimentales utilisées dans ce travail 3

Historique 3

Méthodes expérimentales utilisées dans ce travail 5

L'analyse thermomagnétique 6

Description de l'appareil thermomagnétique enregistreur 6

Analyses thermomagnétiques faites à l'air et dans le vide 7

Analyse thermique 8

Techniques diverses 9

L'analyse chimique 9

Bibliographie 10

CHAPITRE II

Oxydation de l'hydroxyde ferreux 11

Historique 11

1° Oxydation de $Fe(OH)^2$ par H^2O^2 13

2° Oxydation sous forte concentration en oxygène moléculaire 16

3° Oxydation ménagée par l'oxygène moléculaire 18

Remarque sur l'oxydation de la magnétite 22

Sur l'existence de l'hydrate de magnétite 22

Conclusions 25

Bibliographie 26

CHAPITRE III

La lépidocrocite et ses produits de décomposition 27

La lépidocrocite naturelle 27

Les lépidocrocites artificielles 30

Les ferrites alcalins 35

Conclusions 39

Bibliographie 40

CHAPITRE IV

Dissociation du sesquioxyde de fer cubique 41

1° Mesure de la tension d'oxygène sur un oxyde de Malaguti 41

2° Dosage manganimétrique et courbes thermomagnétiques d'oxyde de Malaguti dissocié à 300°, 445° et 600°, et d'oxyde cubique provenant de lépidocrocites 45

3° Dissociation de différents oxydes ferromagnétiques 55

PAGES

Conclusions. 58
Bibliographie 58

CHAPITRE V

Nature des produits de corrosion du fer 59
Introduction 59
Nature des rouilles fournies par la corrosion électrotechnique du fer .. 59
Annexe I 62
Annexe II 64
Conclusions. 64
Bibliographie 64

CHAPITRE VI

Action de la rouille sur le fer 65
Introduction 65
Expériences préliminaires 65
Expérience clef 66
Mécanisme de corrosion du fer par la rouille en l'absence d'effet Evans. 68
Annexe.. 69
Conclusions. 70
Bibliographie 70
Conclusions générales 71

INTRODUCTION

La rouille est le produit de la corrosion du fer en milieu humide. Elle a été longtemps considérée comme étant formée par du sesquioxyde de fer hydraté $Fe(OH)^3$, dont l'existence, du reste, n'a jamais été démontrée. En réalité, la rouille est un mélange plus ou moins complexe suivant les conditions d'attaque du fer. Dans certains cas, elle provient tout simplement de l'oxydation de l'hydroxyde ferreux formé sur les anodes des couples superficiels; dans d'autres cas, cette rouille primaire provoque un processus d'attaque du fer beaucoup plus complexe.

Dans ce travail, nous avons cherché à préciser ces mécanismes de corrosion; nous pouvions espérer ensuite établir des modes de protection. Nous avons utilisé diverses méthodes pour mettre en évidence les constituants de la rouille. Parmi celles-ci, l'analyse thermomagnétique perfectionnée par la technique d'analyse dans le vide a été la méthode de choix. Si, dans certains cas, nous avons pu interpréter nos expériences avec certitude, c'est évidemment grâce aux indications qui nous ont été fournies par la méthode de DEBYE et SHERRER et l'analyse thermique différentielle.

La lépidocrocite ou hydrate $Fe^2O^3.H^2O$ est un produit qui joue un rôle capital dans les mécanismes de formation de la rouille. Nous avons été amenés à étudier tout particulièrement cet hydrate, ainsi que l'oxyde cubique qui en dérive.

Nous avons découvert une nouvelle propriété de cet oxyde, en particulier, sa facile dissociation dans le vide à basse température.

Après ces recherches théoriques, on pouvait penser que nous étions bien loin du but poursuivi. Il n'en était rien. La connaissance complète des phénomènes conduit comme toujours à des résultats pratiques et nous avons pu préciser les conditions d'attaque du fer par la rouille, attaque qui, du reste, contrairement à ce qui a été souvent soutenu, est tout à fait indirecte.

La corrosion du fer est due non seulement à une attaque électrochimique provoquée par les hétérogénéités superficielles de toute nature, mais encore elle est plus ou moins modifiée par la nature des pellicules superficielles d'oxydes : pellicule de laminage ou pellicule primaire de rouille.

L'analyse thermomagnétique nous a permis de préciser la constitution de ces pellicules de laminage et de rouille primaire dans le cas où l'on a affaire à un métal de composition complexe.

Le plan adopté au cours de ce travail a été le suivant :

CHAPITRE I. — *Généralités sur la corrosion du fer. — Méthodes expérimentales utilisées dans ce travail.*

CHAPITRE II. — *Oxydation de l'hydoxyde ferreux.*

CHAPITRE III. — *La lépidocrocite et ses produits de décomposition.*

CHAPITRE IV. — *Dissociation du sesquioxyde de fer cubique.*

CHAPITRE V. — *Nature des produits de corrosion du fer.*

CHAPITRE VI. — *Action de la rouille sur le fer.*

Nous sommes heureux d'exprimer toute notre reconnaissance à M. Georges CHAUDRON, Professeur à la Faculté des Sciences, Directeur de l'Institut de Chimie Appliquée, qui nous a dirigé et conseillé au cours de ces recherches.

Nous remercions bien vivement les Services Techniques de l'Aéronautique qui nous ont fourni l'aide matérielle indispensable.

Nous tenons encore à exprimer toute notre gratitude à nos camarades de Laboratoire, en particulier à MM. HERTZOG, HÉRENGUEL, MICHEL, MOREAU, LACOMBE et BÉNARD avec lesquels nous avons échangé nos idées et bien souvent collaboré.

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS sur la CORROSION du FER MÉTHODES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES dans ce TRAVAIL

Historique.

Nous nous bornerons à citer les travaux les plus importants effectués sur les mécanismes de corrosion du fer. On trouvera dans les livres bien d'autres recherches que nous avons laissées sciemment de côté (1).

Anciennes théories. — Dans la théorie de l'anhydride carbonique (1), ce gaz serait un catalyseur extrêmement efficace de l'attaque du fer en milieu humide. Il se formerait un carbonate ferreux qui s'oxyderait et celui-ci étant instable, il y aurait régénération de l'anhydride carbonique suivant les deux réactions :

$$2\,Fe + O^2 + 2\,H^2O + 4\,CO^2 = 2\,(CO^3H)^2\,Fe$$

$$2\,(CO^3H)^2\,Fe + 1/2\,O^2 = Fe^2O^3 + 2\,H^2O + 4\,CO^2.$$

Des expériences très précises ont montré que la présence de CO^2 n'était nullement indispensable. Nous avons même constaté que les carbonates et bicarbonates, jouent dans certains cas, un rôle protecteur.

L'eau oxygénée est considérée par d'autres auteurs (2) comme le catalyseur de l'oxydation du fer. Comme l'a montré HERZOG (3), on constate, en effet, la présence d'eau oxygénée dans le milieu humide d'attaque, mais cette eau oxygénée provient de l'oxydation de l'hydrogène en surtension cathodique. Il faut donc admettre un processus électrochimique primaire.

Quoi qu'il en soit, ces auteurs expliqueraient l'attaque du fer par une première oxydation du métal conduisant au sel ferreux, lequel se transforme en sesquioxyde et la réaction exothermique entraînerait la formation d'une nouvelle quantité d'eau oxygénée nécessaire pour l'oxydation directe.

On a aussi parlé d'une théorie colloïdale (4). Les corps à l'état colloïdal placés à la surface du fer catalysent son oxydation. Cette théorie paraît être le fait d'une observation juste, mais l'activation de l'attaque n'a, comme nous le verrons, aucun rapport avec la structure amorphe du corps déposé (5).

(1) On a même été jusqu'à prétendre que l'ammoniac jouait un rôle capital au cours de la formation de la rouille parce qu'on avait trouvé une plus ou moins grande quantité de ce corps adsorbé dans certaines rouilles.

Les mêmes effets s'obtiennent avec des poudres micro ou macro-cristallisées.

La théorie électrochimique ou de la pile locale. — Supposons du fer impur hétérogène plongé dans une solution saline neutre ou voisine de la neutralité, par exemple, dans une solution de chlorure de sodium (*fig.* 1). Certaines parties du métal vont fonctionner comme anodes, d'autres comme cathodes. Sur les surfaces anodiques, il se formera du chlorure ferreux et sur les parties cathodiques une solution de soude. A la rencontre de ces zones, il se précipitera de l'hydroxyde ferreux qui sera oxydé par l'oxygène dissous dans la solution. La rouille provient donc, fait qu'il faut bien retenir, non pas de l'oxydation directe du fer, mais de celle de l'oxyde ferreux.

L'oxygène dissous dans la solution a un rôle très important sur lequel on n'insiste généralement pas assez; aux surfaces cathodiques, en même temps qu'il se forme de la soude par action du sodium sur l'eau, il y a fixation d'hydrogène atomique qui polarise la pile. La corrosion s'arrêterait donc si le dépolarisant, l'oxygène de la solution, ne se renouvelait pas.

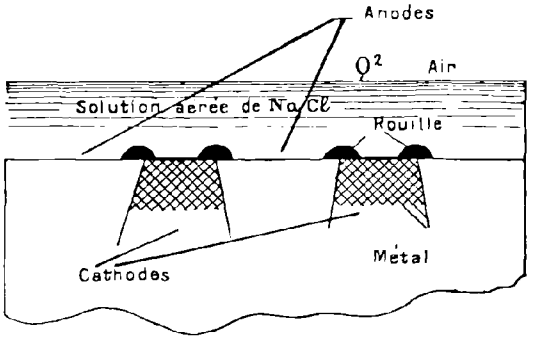


Fig. 1. — Formation de la rouille par les piles locales

Ce phénomène de dépolarisation par l'oxygène est capital, puisqu'il règle le débit de la pile, donc la vitesse d'attaque. Il est d'ailleurs à la base d'un procédé de protection d'une efficacité absolue qui consiste à désaérer l'eau ou les solutions salines qui entrent en contact avec le métal.

La théorie de la pile locale explique évidemment un très grand nombre de faits. Elle a rendu les plus grands services en guidant les métallurgistes vers la réalisation d'alliages homogènes, mais elle laisse de nombreux points dans l'ombre.

En effet, dans certaines solutions salines, par exemple, de phosphate, de borate, d'acétate de soude, il ne se produit aucune corrosion du fer ou de l'acier. Par ailleurs, certaines additions métalliques aux alliages peuvent, sans les homogénéiser, avoir sur eux un effet protecteur (addition de zinc au duralumin, de petites quantités de manganèse ou de cuivre au fer).

Enfin, phénomène tout à fait inattendu, un fer pur peut se corroder très rapidement lorsque la solution saline dans laquelle il est immergé n'a pas une concentration uniforme en oxygène.

Les phénomènes Evans. — Un savant anglais, U.R. EVANS (6), a observé ce dernier cas de corrosion et il a montré, par de multiples exemples, que les parties du métal les plus aérées fonctionnent comme cathodes, les autres comme anodes (*fig.* 2). Il a pu, en particulier, expliquer le phénomène de la corrosion locale (pitting) (*fig.* 3). et celui de l'attaque très rapide par les gouttes.

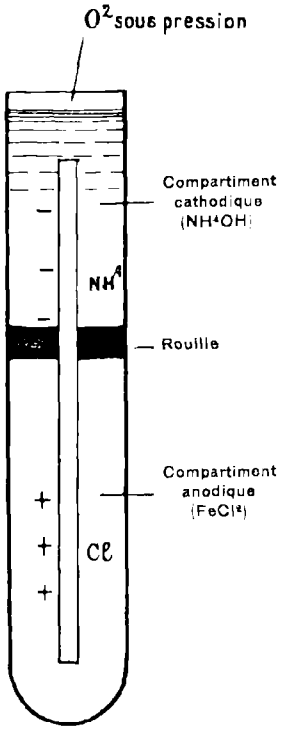


Fig. 2. — Corrosion d'une plaquette de fer immergée verticalement dans un tube à essais. Cas où l'on attaque avec du chlorure d'ammonium, les surfaces cathodiques et anodiques sont alors nettement délimitées.

Ces explications ont été contestées par plusieurs auteurs, en particulier, par MASS (7). Il est, en effet, assez délicat d'observer ces phénomènes dans les conditions ordinaires et, de plus, les expériences d'ÉVANS ne se prêtent pas à des essais quantitatifs.

Une pile a été réalisée par HERZOG et CHAUDRON (8) qui permet l'étude quantitative de la corrosion par effet Evans.

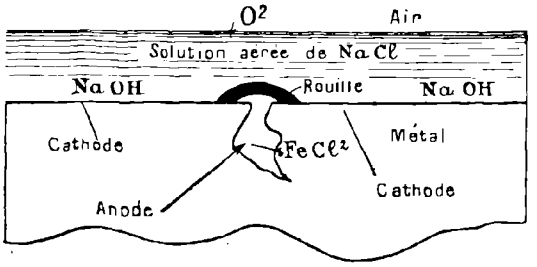


Fig. 3. — Mécanisme de la corrosion (EVANS)
Les cavites du métal fonctionnent comme anodes, la corrosion se poursuit en profondeur

Enfin, par l'oxygène sous pression, on peut exagérer l'effet Evans et le mettre nettement en évidence (9).

CONCLUSIONS. — D'après ces derniers travaux, la rouille provient de l'oxydation de l'hydrate ferreux, mais ce processus chimique est lui-même très complexe, ce qui explique la variété des produits de corrosion du fer.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES dans ce TRAVAIL

Afin de simplifier l'exposé de notre travail, nous donnerons dans ce chapitre une description des principales techniques en insistant sur les détails expérimentaux propres à nos recherches. La technique utilisée pour l'étude de la dissociation du sesquioxyde de fer cubique sera développée au chapitre IV.

L'analyse thermomagnétique.

On sait qu'à une certaine température, point de Curie, un corps ferromagnétique passe à l'état paramagnétique. La connaissance du point de Curie peut donc servir à caractériser une espèce chimique; de plus, la variation de l'aimantation en fonction de la température peut encore apporter des renseignements précieux et signaler des transformations chimiques et cristallographiques. Nous avons utilisé l'appareil enregistreur imaginé par CHAUDRON et FORESTIER déjà décrit par FORESTIER (10) et HUGGETT (11). Le dispositif enregistreur permet d'obtenir des courbes ayant un tracé très net et très fin et de déceler de petites anomalies qui seraient passées inaperçues sur une courbe tracée par points.

Description de l'appareil thermomagnétique enregistreur.

L'appareil est représenté en plan par la *figure* 4. Une petite cupule en silice contient le corps à étudier; celle-ci se place dans un anneau A qui

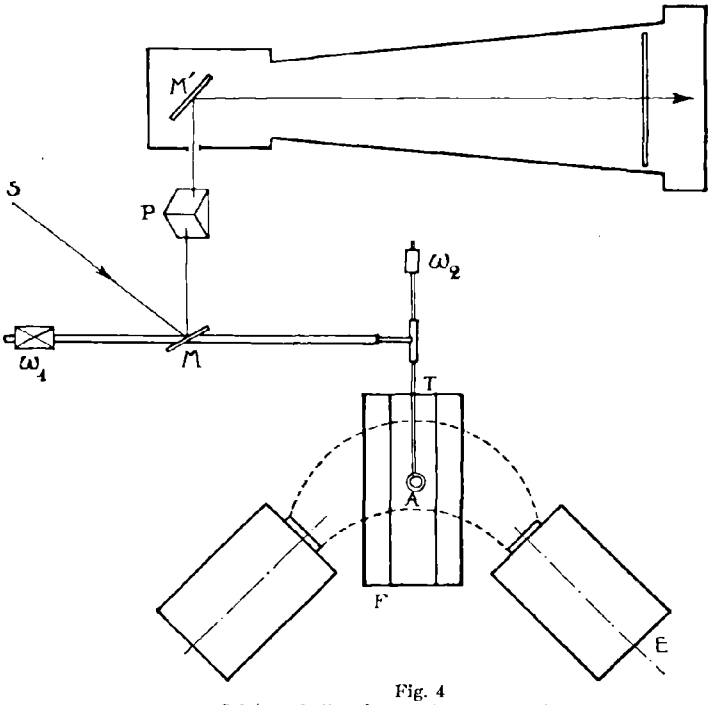


Fig. 4
Schéma de l'analyseur thermomagnétique

termine la tige en silice T. On chauffe le corps à l'aide du four électrique F. L'ensemble en silice est forcé dans un tube d'aluminium qui porte en dessous, en son centre de gravité, un amortisseur plongé dans de l'huile visqueuse. Un miroir M réfléchit la lumière émise par la source S. Un bifilaire en soie supporte cet équipage mobile. Le rayon réfléchi se déplace dans un plan horizontal, mais après réfraction à travers le prisme de Lissajoux P, il se déplace dans un plan vertical et il est finalement renvoyé sur la plaque photo-

graphique par le miroir M′ du galvanomètre. Au chauffage, toute variation d'aimantation du corps qui se trouve dans le champ magnétique constant non uniforme produit par l'excitation de l'électro-aimant E se traduira donc par une variation de la valeur des ordonnées. Autrement dit, les déplacements en ordonnées du spot lumineux sur la plaque photographique seront proportionnels aux déplacements de la cupule dans le champ magnétique.

Le corps est soumis à une force :

$$F = m \chi \, Hy \frac{d\,Hy}{dx}$$

où m désigne la masse du corps étudié, Hy le champ auquel il est soumis suivant oy (*fig.* 5), $\frac{d\,Hy}{dx}$ la dérivée du champ par rapport à x, et χ la susceptibilité du corps étudié.

La force variera toujours dans le même sens que la susceptibilité. Nous appellerons aimantation une valeur proportionnelle à la force F.

Les températures sont données en abscisses par un couple thermoélectrique Le Chatelier relié au galvanomètre et dont la soudure chaude est placée juste en dessous de la cupule. La courbe obtenue représente donc la variation de l'aimantation en fonction de la température.

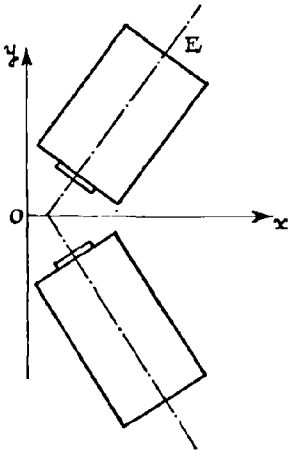


Fig. 5

Lorsqu'on fait varier le poids de la matière à étudier, l'équilibre du système constitué par le tube d'aluminium et la tige de silice portant l'anneau est maintenu grâce aux deux contre-poids w_1 et w_2 que l'on peut faire coulisser sur leur support.

Sensibilité de l'appareil. — On peut modifier la sensibilité de l'appareil en influant sur les trois facteurs suivants :

1° L'intensité du champ magnétique;
2° L'écartement du bifilaire;
3° Le poids du corps examiné.

Nous appellerons « sensibilité normale » la sensibilité qui correspond à un déplacement du spot lumineux en ordonnées de 2,4 cm lorsqu'on soumet 0,010 g de magnétite fondue et pulvérisée à l'action du champ de l'électro-aimant quand celui-ci est excité par un courant de 1 ampère.

A moins d'indication contraire, nos courbes ont été établies avec cette sensibilité.

Analyses thermomagnétiques faites à l'air et dans le vide.

Nos courbes d'analyse thermomagnétique ont été obtenues en chauffant le produit soit à l'air, soit dans le vide. Lorsqu'on opérait à l'air, l'échantillon était tout simplement placé dans la cupule. Cette méthode était utilisée pour l'analyse

des corps inoxydables ou pour déceler précisément les anomalies consécutives à l'oxydation des corps aux températures de l'expérience.

Pour opérer à l'abri de l'air, on plaçait le produit dans une ampoule de Pyrex ou de silice façonnée à l'extrémité d'un tube de 0,5 cm environ de diamètre, puis on faisait dans cette ampoule un vide très poussé au moyen d'une pompe à palettes tournant dans l'huile et d'une trompe Langmuir à vapeur de mercure. Entre l'ampoule et la trompe, on avait soin d'intercaler un piège à air liquide. L'ampoule était ensuite séparée du tube et scellée par un trait de chalumeau, puis portée dans la cupule de l'analyseur thermomagnétique.

Analyse thermique.

Nous avons utilisé l'analyseur thermique différentiel Saladin-Le Chatelier, qui est d'un emploi très commode et d'une fidélité parfaite. La *figure* 6 indique les détails du montage.

On remplit un petit tube de silice avec le corps de comparaison qui était dans nos expériences du Cr^2O^3 pulvérisé préalablement calciné à 1 000° (dans

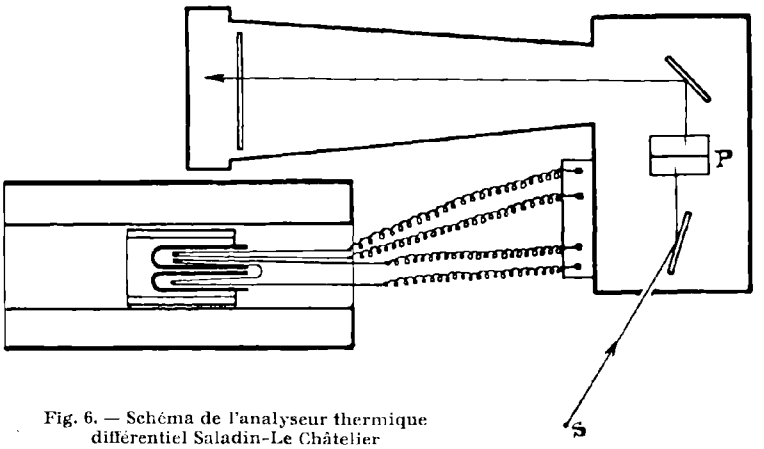


Fig. 6. — Schéma de l'analyseur thermique différentiel Saladin-Le Châtelier

ces conditions, il ne présente aucun phénomène thermique (12) au cours de nouveaux chauffages). On place dans cette poudre la soudure chaude du couple simple et l'une des soudures chaudes du couple double, tandis que l'autre est mise en contact avec le produit analysé contenu dans un autre petit tube en silice analogue au premier. Les couples sont maintenus en place et les tubes sont bouchés à l'aide de tampons d'amiante préalablement chauffés. Les deux tubes sont placés côte à côte dans de l'amiante calcinée qu'on enveloppe d'une tôle de nickel servant à égaliser la température. On introduit le tout au centre d'un four électrique dont on obture les extrémités avec des bouchons d'amiante.

Le couple simple donnera les températures en abscisses et le couple double enregistrera en ordonnées, après réfraction du rayon lumineux à travers un prisme de Lissajoux P, les différences de températures entre le corps étalon et

l'échantillon analysé lorsque celui-ci présentera au cours du chauffage des variations qui lui sont propres. Le montage des couples est tel qu'un phénomène exothermique se traduit par un déplacement de la courbe au-dessus de l'horizontale menée du point de départ. Le phénomène endothermique se traduit de façon inverse. Le chauffage du four était mené généralement de façon à atteindre la température de 800° en deux heures.

Techniques diverses.

Nous avons fait usage, pour l'obtention de nos diagrammes de rayons X de la méthode des poudres de Debye-Sherrer.

Lorsque nous analysions des produits altérables, nous les protégions contre l'action de l'air en les enfermant dans des petits tubes de verre capillaires ou mieux en les isolant de l'atmosphère au moyen d'une mince couche de gélatine.

Analyse chimique.

Dosage du fer ferreux. — Pour éviter l'oxydation pendant la dissolution, celle-ci était effectuée soit dans une atmosphère d'acide carbonique fourni par un appareil Kipp, soit directement dans le vide à l'aide de l'appareil décrit au chapitre IV. L'oxyde de fer se dissolvant mieux dans l'acide chlorhydrique, nous l'avons choisi comme réactif d'attaque. Avant d'effectuer le dosage par le permanganate de potassium, on avait soin d'ajouter à la prise d'essai une solution sulfurique de sulfate de manganèse et d'acide phosphorique pour prévenir toute réaction de l'acide chlorhydrique sur le permanganate et pour obtenir un virage plus net par suite de la décoloration du sel de fer.

Dosage du fer total. — Après le dosage du fer ferreux, la réduction du fer ferrique se faisait par le zinc, en utilisant le procédé préconisé par Huggett (13). Un bouchon laissant passer un tube de verre muni d'une soupape en caoutchouc assurait une légère pression d'hydrogène au-dessus du liquide. Quand on s'était assuré, à l'aide du sulfocyanure de potassium, que la réduction était terminée, on filtrait sur coton de verre préalablement lavé à l'acide sulfurique chaud.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W.K. Dunstan. — *Trans. Chem. Soc.*, 87, 1905, 1 548.

(2) M. Traube. — *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 1885, t. 18, p. 1 854.

(3) E. Herzog et G. Chaudron. — *C. R.*, t. 190, 1930, p. 1 189.

(4) J.A. Friend. — *Trans. Chem. Soc.*, 119, 1921, 932.

(5) A. Girard et G. Chaudron. — *Bull. Soc. Ch. de France*, 1931, 4e série, t. XLIX-L, n° 7, p. 1 028.

(6) U.R. Evans. — *J. Inst. Met.*, 1923, t. 30, p. 251.

(7) Mass et Liebreich. — *Korrosion u. Metallschutz*, 1930, t. 6, p. 172, 1931, t. 7, p. 2. G. Chaudron et E. Herzog, ibid.

(8) E. Herzog et G. Chaudron. — *C. R.*, t. 192, 1931, p. 837, et G. Chaudron Extrait de Chimie et Industrie, vol. 26, n° 2, 1931.

(9) E. Herzog. — *Thèse*, Lille, 1932.

(10) H. Forestier. — *Thèse*, Paris, 1928.

(11) J. Huggett. — *Thèse*, Paris, 1928.

(12) L. Blanc. — *Thèse*, Paris, 1926.

(13) J. Huggett. — Loc. cit.

CHAPITRE II

OXYDATION de l'HYDROXYDE FERREUX

Historique.

L'oxydation de $Fe(OH)^2$, dont l'existence semble bien démontrée par les travaux de NATTA et CASAZZA (1) est un phénomène très complexe qui a été étudié par de nombreux auteurs.

D'après DEISS et SCHIKORR (2), l'oxydation de l'hydroxyde ferreux, $Fe(OH)^2$ (blanc), conduirait dans tous les cas à l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)^3$, mais en présence d'un excès de $Fe(OH)^2$, il se produirait un ferro-ferrite basique de couleur verte, suivant la réaction :

$$Fe\,(OH)^3 + Fe\,(OH)^2 \rightarrow OH - Fe - O - Fe\,(OH)^2 + H^2O.$$

En présence d'oxygène en excès, ce ferro-ferrite basique est transformé en oxyde ferrique et si l'oxygène arrive lentement, il se transformerait en ferro-ferrite neutre noir ou magnétite hydratée. Ce terme de magnétite hydratée semble impropre à l'appellation de ce corps, qui ne serait en réalité que de la magnétite ayant absorbé de l'eau :

$$OH - Fe - O - Fe\,(OH)^2 + Fe\,(OH)^3 \rightarrow Fe\begin{cases} O - Fe\,(OH)^2 \\ O - Fe\,(OH)^2 \end{cases} + H^2O.$$

WIELAND et FRANK (3) admettent qu'au cours de l'oxydation, qui aurait lieu en deux temps, il se formerait de l'eau oxygénée.

HÜTTIG et ZÖRNER (4) supposent qu'une molécule d'oxygène se fixe sur une molécule d'hydroxyde ferreux, celle-ci réagissant ensuite sur trois molécules.

Certains auteurs ont étudié l'influence du milieu. Selon KRAUSE (5), la concentration en ions H^+ du milieu de précipitation joue un rôle primordial. Si le p_H est inférieur à 5,2, on aboutit à l'hydroxyde ferrique; avec un p_H supérieur, à un ferro-ferrite basique.

D'après JOB (6), dans le cas de l'oxydation de $Fe(OH)^2$ par H^2O^2, on doit admettre la formation intermédiaire d'un peroxyde Fe^2O^5. La formation d'un peroxyde intermédiaire peut être démontrée par les réactions suivantes :

$$2\,FeO + O^2 = 2\,FeO^2$$

$$4\,FeO^2 + As^2O^3 = 2\,Fe^2O^3 + As^2O^5.$$

En effet, d'après Job (6) et Manchot (7), en présence d'un certain nombre de corps (accepteurs), en particulier, d'arsenite de soude, l'hydroxyde ferreux fixe plus d'oxygène qu'il est nécessaire pour le transformer en Fe^2O^3. L'arsenite est transformé en arseniate par l'oxygène atomique provenant de la décomposition du peroxyde transitoire.

Wieland et Frank (3) ont repris ces études en présence d'un grand nombre d'accepteurs organiques et minéraux.

Quoi qu'il en soit, nous devons retenir de ces travaux que le mécanisme de l'oxydation et son résultat peuvent varier suivant les conditions de l'oxyda-

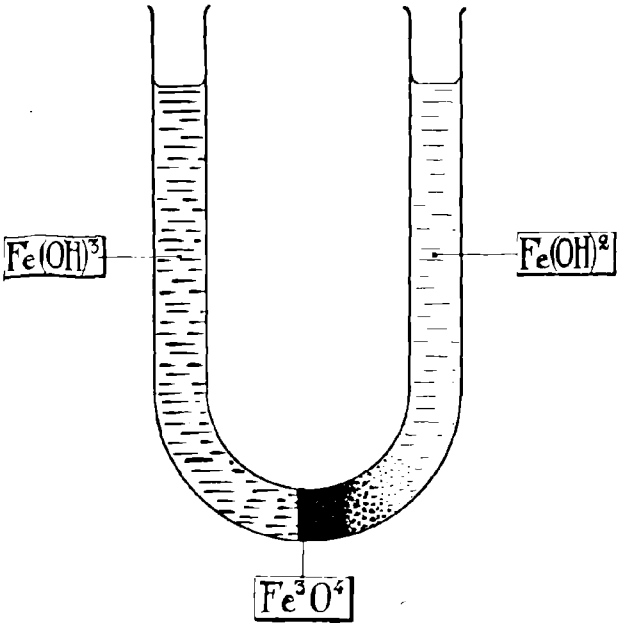


Fig. 7. — Réaction de l'hydroxyde ferreux sur l'hydroxyde ferrique

tion : par l'oxygène en excès ou en arrivée lente, par l'oxygène atomique ou l'oxygène moléculaire.

Nos recherches ont été poursuivies dans l'ordre suivant :

1° Oxydation par l'eau oxygénée (oxygène atomique) ;

2° Oxydation sous forte concentration en oxygène moléculaire ;

3° Oxydation ménagée par l'oxygène moléculaire.

Dans ce dernier cas, nous avons été obligés d'employer l'artifice suivant : l'introduction de l'oxygène par bulles aussi divisées que possible ne saurait convenir. On introduirait ainsi localement toujours un excès d'oxygène. Nous avons utilisé la *diffusion* à travers quelques centimètres de liqueur, celle-ci pouvant être accélérée par agitation superficielle du liquide. Dans ce paragraphe 3, ce sont ces expériences dites par diffusion que nous traitons à part.

Dans tous les cas, nous avons étudié l'influence d'autres facteurs qui sont : le p_H, la température, la concentration.

Il y avait au préalable un point à élucider : la réaction possible entre l'hydroxyde ferreux et son produit d'oxydation, l'oxyde ferrique.

Les expériences suivantes montrent la possibilité de cette réaction :

a) Dans un ballon, nous avons mélangé dans les proportions stoechiométriques l'hydroxyde ferreux et ferrique en suspension dans l'eau rigoureusement exempte d'oxygène. Au bout de quelques jours, nous avions un précipité noir de magnétite attirable à l'aimant.

b) Dans un tube en U, nous avons versé d'un côté de l'hydroxyde ferreux et de l'autre de l'hydroxyde ferrique (*fig.* 7). Pour éviter l'oxydation, nous avons recouvert le liquide d'une couche d'huile de paraffine. Après quelques jours, à la surface de contact, il s'était formé un bouchon noir et vert séparant la colonne rouge ferrique de la colonne blanche ferreuse, le côté vert du bouchon étant, bien entendu, dans la partie ferreuse.

On peut déduire de cette expérience qu'il y a réaction des deux hydroxydes pour donner de la magnétite noire avec formation d'un intermédiaire vert.

1° Oxydation de $Fe(OH)^2$ **par** H^2O^2.

On dissolvait le sel ferreux à l'abri de l'air dans un courant de gaz inerte au moyen d'un ballon muni d'une tubulure préconisée par Sosman et Hostetter (8). L'eau distillée avait été préalablement bouillie et refroidie. On effectuait la précipitation par de la soude également bouillie et refroidie. L'oxydation brutale se faisait au moyen de perhydrol.

La réaction étant exothermique, on refroidissait le mélange pendant l'opération.

Nous envisagerons deux cas : l'oxydation en milieu alcalin et l'oxydation en milieu acide.

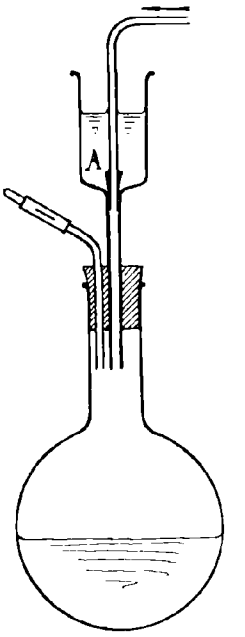


Fig. 8
Dispositif pour l'oxydation de $Fe(OH)^2$ par H^2O^2

a) *Oxydation en milieu alcalin.* — On dissout le sel ferreux à l'abri de l'air en introduisant l'eau bouillie froide au moyen de la tubulure A (*fig.* 8). La soude et l'eau oxygénée sont introduites de la même façon. En général, on opérait sur 5 à 6 g de $SO^4Fe.7H^2O$ dissous dans 100 cm^3 d'eau et on utilisait la soude en solution normale ou deux fois normale pour effectuer la précipitation. On employait une quantité de soude quadruple ou double de celle nécessaire pour précipiter l'hydroxyde ferreux, calculée d'après l'équation :

$$SO^4Fe + 2\,NaOH = SO^4Na^2 + Fe(OH)^2.$$

L'oxyde ferrique obtenu dans ces conditions se présente sous la forme d'une poudre ferromagnétique de couleur rouge brun. Il a été étudié au point de vue de ses propriétés magnétiques par Chevallier (9).

La courbe thermomagnétique montre que la susceptibilité magnétique de cet oxyde décroît rapidement à basse température. Dès 200°, il a perdu irréversiblement ses propriétés ferromagnétiquues (courbe 1, *fig.* 9). Si on opère dans le vide, la courbe présente plusieurs phénomènes nouveaux (courbe 2). D'abord, le début est semblable à la courbe obtenue en chauffant l'oxyde à l'air, puis, sans avoir jamais été nulle, l'aimantation croît notablement à partir de 400° et décroît ensuite pour s'annuler vers 570°, point de Curie de la magnétite. Au refroidissement, le corps prend une très forte aimantation dans le champ magnétique.

Nous verrons plus loin aux chapitres III et IV l'explication de ces phénomènes. Qu'il nous suffise de dire ici, pour la compréhension de ce qui

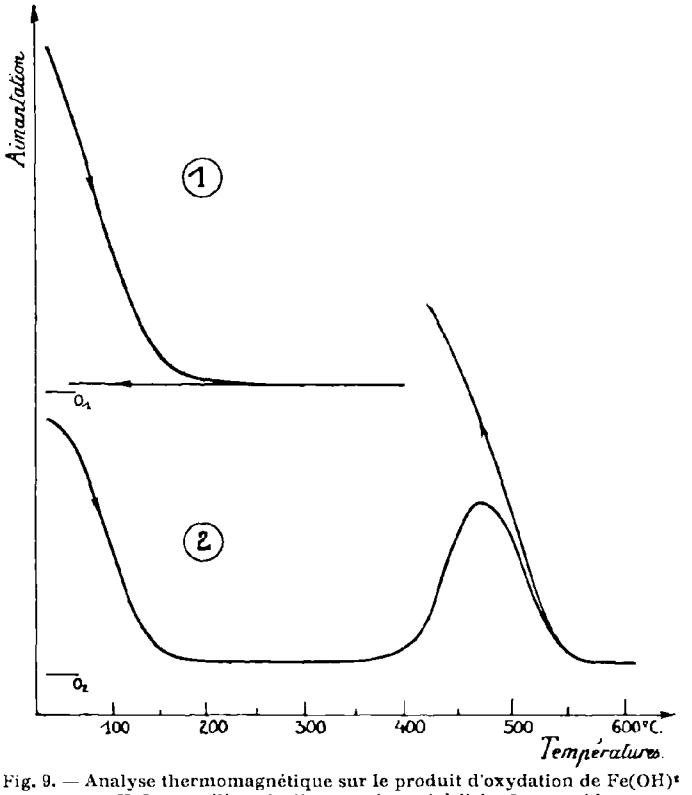


Fig. 9. — Analyse thermomagnétique sur le produit d'oxydation de $Fe(OH)^2$ par H^2O^2 en milieu alcalin. Courbes : 1 à l'air, 2 sous vide

va suivre, qu'au cours du chauffage dans le vide, *l'oxyde Fe^2O^3 s'est dissocié en magnétite et oxygène.* C'est donc, comme nous le verrons, un oxyde cubique (10). La courbe d'analyse thermique différentielle du produit séché 48 heures dans un dessiccateur en présence d'anhydride phosphorique, indique une absorption de chaleur vers 100° correspondant au départ de l'eau simplement absorbée et deux dégagements de chaleur, l'un très faible vers 270° dû à la transformation de l'oxyde ferromagnétique en oxyde rhomboédrique, et l'autre vers 330° correspondant au phénomène d'incandescence (cristallisation de l'oxyde rhomboédrique existant comme impureté) (11).

Les diagrammes de rayons X obtenus par la méthode de DEBYE et SHERRER montrent quelques raies extrêmement floues que nous attribuons à l'oxyde rhomboédrique. Si l'on recuit cet oxyde à la température de 200°, les raies obtenues sur le cliché de rayons X sont un peu plus intenses; recuit à 450°, l'oxyde donne un diagramme très net du système rhomboédrique. Il ne nous a pas été possible de déceler des raies correspondant à un autre système, ni sur les clichés du produit initial, ni sur ceux du produit recuit à 200° et 450°.

L'oxydation par l'eau oxygénée en milieu alcalin du sulfure de fer obtenu par action de l'hydrogène sulfuré sur l'hydroxyde ferreux, conduit à un oxyde ferrique dont les propriétés sont rigoureusement identiques à celles de l'oxyde précédent (10).

b) *Oxydation de l'hydroxyde ferreux en milieu acide.* — L'oxydation par l'eau oxygénée de l'hydroxyde ferreux en milieu acide conduit à des résultats tout à fait différents. Nous avons opéré comme précédemment, mais en utilisant des quantités de soude inférieures à la quantité nécessaire pour précipiter la totalité du sel ferreux.

5,200 g de $SO^4Fe.7H^2O$ étaient dissous dans 80 cm³ d'eau bouillie et l'oxyde ferreux était précipité par 19 cm³ de solution de NaOH normale, puis on oxydait rapidement par l'eau oxygénée.

L'oxyde obtenu est jaune brun à l'état sec. Il n'est pas ferromagnétique. L'analyse thermique indique une absorption de chaleur à 100° due au départ de l'eau absorbée et un dégagement de chaleur vers 425° correspondant à l'incandescence (cristallisation).

Sur le diagramme de rayons X, on peut voir quelques raies très floues qui coïncident avec les raies de l'oxyde rhomboédrique.

Dans le vide, il ne se dissocie pas en magnétite et oxygène. Il présente donc tous les caractères du sesquioxyde de fer stable (10).

Le tableau suivant résume nos expériences :

ORIGINE du PRODUIT	P_H	OXYDANT	PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES	DIAGRAMMES DE RAYONS X	RÉSULTATS
$Fe(OH)^2$	alcalin	H^2O^2	ferromagnétique	raies très floues du système rhomboédrique	mélange d'oyxdes microcristallins cubiques et rhomboédrique
FeS	alcalin	H^2O^2	ferromagnétique	id.	id.
$Fe(OH)^2$	acide	H^2O^2	non ferromagnétique	id.	oxyde rhomboédrique très fin

2° Oxydation sous forte concentration en oxygène moléculaire.

Nous avons opéré de trois façons : *a*) par barbotage d'oxygène à travers l'hydroxyde ferreux en suspension dans la liqueur de précipitation; *b*) par saturation sous pression élevée d'oxygène; *c*) par barbotage d'air.

a) *Oxydation de $Fe(OH)^2$ par barbotage d'oxygène.* — Le sufate ferreux était dissous dans un flacon laveur Durand de 200 cm^3 et précipité de sa solution par un excès d'une lessive de soude deux fois normale. Le débit d'oxygène provenant d'une bombe était réglé de façon à faire passer deux ou trois bulles par seconde. Au fur et à mesure que se produit l'oxydation, l'oxyde passe par des teintes allant du vert clair au vert foncé. Le produit final est jaune brun.

A l'analyse, ce précipité formé en milieu basique s'est révélé comme étant constitué par un mélange d'oxyde cubique microcristallin et d'oxyde ferrique ordinaire, ceux-ci en faible proportion et de goethite ($Fe^2O^3.H^2O$).

En milieu acide, le mélange était composé d'oxyde ferrique ordinaire seul et de goethite.

b) *Oxydation en milieu acide de $Fe(OH)^2$ par l'oxygène sous pression.* — Nous avons opéré l'oxydation par diffusion d'oxygène sous pression en milieu acide, parce qu'il est rarement possible d'obtenir par un mode d'oxydation relativement lent, en milieu alcalin, de l'oxyde ferrique exempt de magnétite. Nous en donnerons l'explication dans le paragraphe consacré à l'oxydation ménagée par l'air.

L'expérience a été réalisée en opérant l'oxydation dans une bombe métallique de grandes dimensions, sous une pression d'oxygène de 30 kg.

5,560 g de $SO^4Fe.7H^2O$ étaient dissous dans 160 cm^3 d'eau bouillie et précipitée par 0,8 g de soude, de façon à faire réagir une molécule de soude sur une molécule de sulfate ferreux. Dans ces conditions, le p_H de la solution est nettement acide (voisin de 5,2), le précipité déposé au fond du vase était recouvert d'une épaisseur de 5 cm de liquide. Nous avons laissé la bombe sous pression pendant deux ou trois jours.

Soumis aux différentes analyses, cet oxyde s'est révélé comme étant constitué par un mélange d'oxyde ferrique ordinaire et de goethite, contenant de la lépidocrocite en très faible teneur.

c) *Oxydation de $Fe(OH)^2$ par barbotage d'air.* — Nous envisagerons deux cas : l'oxydation en milieu alcalin et l'oxydation en milieu acide.

En milieu acide. — L'acidité du milieu était obtenue en laissant dans la solution un excès de sulfate ferreux. La précipitation de l'hydroxyde ferreux se faisait par une quantité de soude inférieure à la quantité calculée nécessaire pour la précipitation totale.

La précipitation était effectuée dans un flacon laveur Durand et le courant d'air correspondant à deux ou trois bulles par seconde était réalisé au

moyen d'une trompe à eau. L'air passait au préalable dans un flacon contenant une solution alcaline très faible.

Nos essais portaient sur 5 à 6 g de sulfate ferreux dissous dans 100 cm³ d'eau et nous utilisions une solution de soude deux fois normale. Nous avons fait varier l'acidité du milieu d'un p_H voisin de 5, correspondant à peu près à la précipitation d'une molécule de sulfate ferreux par une molécule de soude, jusqu'à un p_H voisin de 7.

Au cours de l'oxydation, le produit passe de la teinte vert clair au vert foncé, puis au bleu intense (avant de redevenir vert, par le mélange du jaune au bleu) et devient finalement jaune ocre plus ou moins foncé quand tout est oxydé. A l'état sec, il est jaune ocre ou jaune d'or.

La courbe d'analyse thermomagnétique de cet oxyde ne décèle en général aucune anomalie. Parfois, pour certaines préparations, elle accuse une légère augmentation de l'aimantation vers 250° correspondant à la présence de lépidocrocite $Fe^2O^3.H^2O$ en faible teneur.

L'analyse thermique de ces oxydes nous a donné des courbes (*fig.* 10) sur lesquelles on remarque vers 100° le départ de l'eau d'absorption et vers

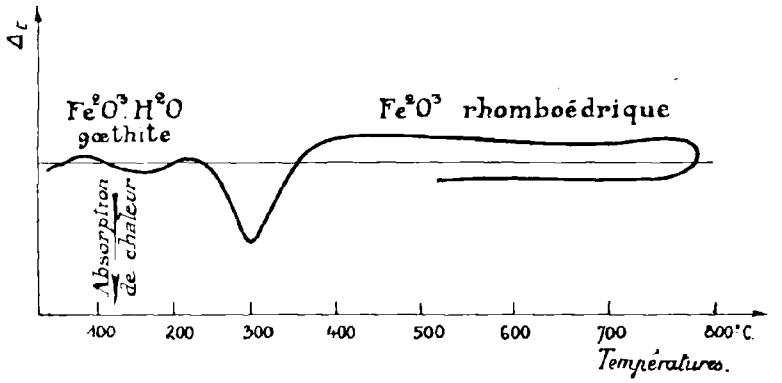


Fig. 10. — Analyse thermique différentielle de la gœthite

250° un phénomène endothermique important correspondant au départ de l'eau d'hydratation. Le diagramme de rayons X présente des raies superposables à celles données par la goethite, $Fe^2O^3.H^2O$.

Par conséquent, l'oxydation de l'hydroxyde ferreux en milieu acide, dans les conditions que nous venons de fixer, conduit à l'hydrate de sesquioxyde de fer, goethite, celui-ci pouvant être souillé par de petites quantités d'hydroxyde ferrique et de lépidocrocite.

En milieu alcalin. — L'alcalinité du milieu était obtenue en précipitant l'oxyde ferreux par un excès de soude. Deux cas sont à envisager : 1° le précipité se trouve en suspension dans une liqueur voisine de la neutralité ou légèrement alcaline; 2° le précipité se trouve en milieu fortement alcalin.

Dans le premier cas, l'oxydation s'effectue comme il a été dit plus haut et l'analyse révèle que l'oxyde ferrique ainsi formé est presque uniquement constitué de goethite. Sa teneur en hydroxyde ferrique est très faible.

Dans le second cas, au contraire, les résultats sont différents. Au cours de l'oxydation, le produit passe par des teintes vert sale et brun noir sans qu'on puisse observer la teinte bleue signalée au cours des réactions en milieu acide.

Souvent le produit reste noir après plusieurs jours de barbotage et il est attirable à l'aimant. Les différentes analyses indiquent que nous sommes en présence d'un mélange d'oxyde ferrique et de magnétite pouvant contenir parfois un peu de goethite et d'oxyde cubique microcristallin.

La magnétite ainsi formée ne s'oxyde pas, même si l'expérience est prolongée quinze ou vingt jours. Nous n'avons pas poussé au delà le temps d'oxydation. Nous verrons l'influence de la grosseur des grains de magnétite sur sa transformation en oxyde ferrique.

3° Oxydation ménagée par l'oxygène moléculaire.

En milieu acide. — L'étude de ce mode d'oxydation nous oblige à considérer deux cas : 1° le p_H du milieu est voisin de 5; 2° le p_H est un peu inférieur à 7.

1° Quelques grammes de $SO^4Fe.7H^2O$ sont dissous dans de l'eau désaérée contenue dans un vase Bécher de 250 cm³. On effectue la précipitation par une quantité d'alcali calculée de façon à faire réagir une molécule de soude sur une molécule de sulfate ferreux. Dans ces conditions, le p_H de la solution est voisin de 5. L'hydroxyde ferreux se dépose. On enlève une partie du liquide surnageant jusqu'à ce que le précipité n'en soit plus recouvert que par une épaisseur de 1 à à 2 cm. On laisse au repos sans agiter. L'expérience peut durer un mois, quelqufois plus. Sous l'effet de la diffusion de l'air, bientôt la partie supérieure du précipité s'oxyde sur une faible épaisseur, très vraisemblablement en hydroxyde ferrique. Cet oxyde ferrique réagit avec la couche d'hydroxyde ferreux immédiatement en contact pour donner un oxyde vert foncé qui s'oxyde lentement sous l'action de l'oxygène qui diffuse, pour former un hydrate de sesquioxyde de fer jaune ocre, la lépidocrocite. Cet hydrate se combine à son tour avec la couche d'hydroxyde ferreux immédiatement en contact avec lui pour former l'oxyde vert et les réactions se continuent comme nous venons de les décrire. L'oxydation se poursuit de proche en proche et en profondeur jusqu'à ce que tout le précipité soit transformé en lépidocrocite (12 et 13) (*fig.* 11).

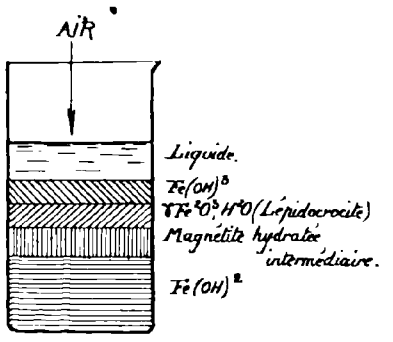


Fig. 11. — Processus d'oxydation de l'hydroxyde ferreux par l'air en milieu acide ($p_H = 5$)

Si l'on agite le précipité d'hydroxyde ferreux à l'aide d'un agitateur mécanique à palettes par exemple, l'oxydation se fait plus rapidement et la teneur en lépidocrocite du produit final est faible. Il est surtout constitué par de la goethite. Le produit vert conduisant à la variété lépidocrocite ne se forme

que lorsque l'oxydation s'effectue d'une façon très douce ou encore lorsque l'agent oxydant est lui-même dilué.

2° Dans le second cas, le p_H étant voisin de 7, les résultats obtenus sont sensiblement les mêmes à cette différence près que le produit final est souvent souillé de magnétite par suite de la lenteur des réactions. L'analyse thermomagnétique d'un tel produit donne une courbe où l'on peut observer les anomalies dues à la magnétite et à la lépidocrocite.

Pour empêcher la formation de la magnétite, il faut réaliser une diffusion d'air plus intense en utilisant par exemple un flacon laveur Durand, dont on a coupé le tube de plongée de façon à ce que les bulles d'air se dégagent à un centimètre de la surface du précipité déposé (*fig.* 12).

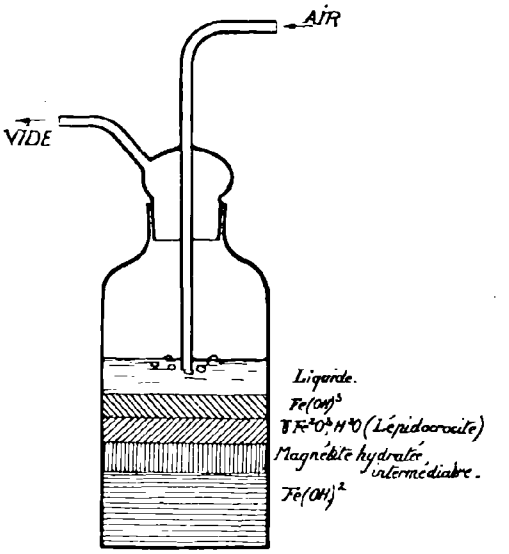


Fig. 12. — Oxydation de l'hydroxyde ferreux par l'air en milieu neutre

Remarque. — Même en milieu nettement acide, si le précipité est recouvert d'une grande épaisseur de liquide (15 cm par exemple), l'oxydation extrêmement lente n'est plus complète et l'analyse révèle la présence de la magnétite. La courbe I de la *fig.* 13 a été obtenue avec de la magnétite à grains fins préparée dans ces conditions. L'anomalie positive qui se produit à 80° est provoquée par la transformation de la magnétite en oxyde ferrique cubique stable jusque vers 650°. Elle n'est pas due à la déshydratation d'un corps, puisque cette anomalie n'a plus lieu si on chauffe le produit à l'abri de l'air (courbe 2). Cette courbe est tout à fait comparable à celle de la magnétite anhydre.

En milieu alcalin. — L'alcalinité du milieu a été réalisée en précipitant la solution de sulfate ferreux par un excès d'une solution de soude deux fois normale. Deux cas sont à considérer : 1° l'oxydation s'effectue par simple diffusion d'air en mettant le précipité en suspension dans sa liqueur une ou deux fois par jour; 2° le précipité est constamment remué.

1° Dans ce cas, même si l'alcali est en faible excès, l'oxydation de l'hydroxyde ferreux ne conduit pas à un oxyde ferrique, mais s'arrête au stade magnétite. Le produit passe du vert sale au noir. La solubilité de l'oxygène dans la solution est faible et les réactions sont extrêmement lentes. Les ions OH- en excès favorisent la formation de la magnétite.

En opérant avec des solutions très concentrées et en milieu fortement alcalin, il nous a été possible d'obtenir de la magnétite en gros cristaux. La courbe thermomagnétique de ce produit est semblable à celle de la magnétite naturelle (14).

2° L'agitation mécanique était réalisée à l'aide d'un agitateur en verre formant hélice, actionné par un petit moteur électrique.

5,200 g de $SO^4Fe.7H^2O$ étaient dissous dans 250 cm³ d'eau contenus dans un Bécher de 400 cm³ et précipités par 75 cm³ de soude deux fois normale.

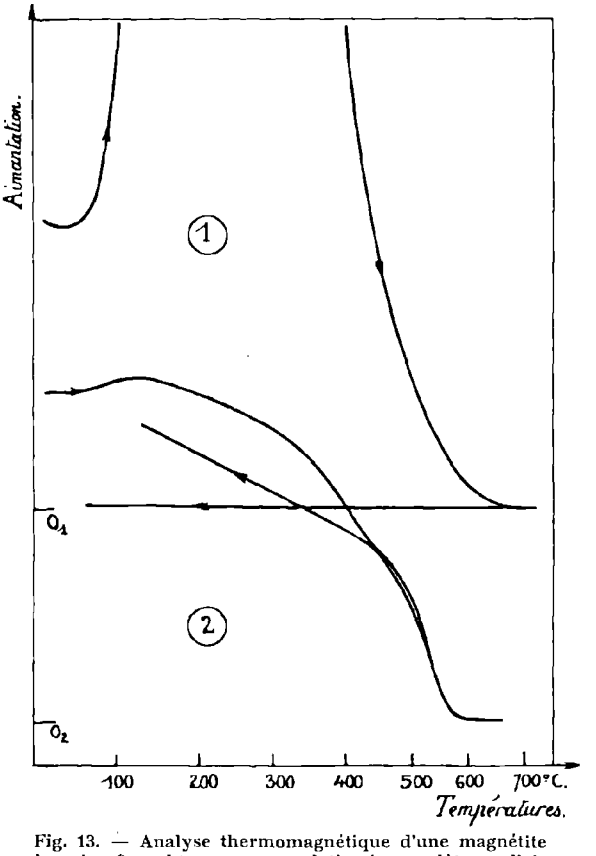


Fig. 13. — Analyse thermomagnétique d'une magnétite à grains fins obtenue par oxydation incomplète par l'air de Fe (OH)² en milieu acide. Courbes : 1 à l'air, 2 sous vide

En cours d'oxydation, la teinte du produit passe du vert sale au noir, puis au rouge brun. L'oxyde noir est de la magnétite très fine susceptible de s'oxyder.

Les courbes d'analyse thermomagnétique et thermique et les diagrammes de rayons X montrent que ce produit est tout à fait comparable à l'oxyde ferromagnétique microcristallisé obtenu par action de l'eau oxygénée, en milieu alcalin, sur l'hydroxyde ferreux. Il est constitué par un mélange d'oxyde ferrique cubique microcristallisé et d'oxyde rhomboédrique.

Si l'on opère en milieu fortement alcalin, l'oxydation se fait plus difficilement, le produit reste noir ou brun noir, même après plusieurs jours d'agitation à l'air. Il est formé de magnétite ou d'un mélange de celle-ci et d'oxyde ferrique ordinaire.

Le tableau suivant résume nos résultats.

ORIGINE DU PRODUIT	p_H	MODE D'OXYDATION	TEMPÉRATURE	NATURE des PRODUITS FORMÉS
$Fe(OH)^2$	alcalin	barbotage d'oxygène	ordinaire	goethite + oxyde cubique microcristallin
$Fe(OH)^2$	acide	oxygène sous 30 kg	ordinaire	goethite + $Fe(OH)^3$ traces de lépidocrocite
$Fe(OH)^2$	voisin de 7	barbotage d'air	ordinaire	goethite
$Fe(OH)^2$	alcalin	barbotage d'air	ordinaire	goethite + $Fe(OH)^3$ + Fe^3O^4
$Fe(OH)^2$	très alcalin	barbotage d'air	ordinaire	Magnétite + $Fe(OH)^3$
$Fe(OH)^2$	acide (5 à 7-8)	barbotage d'air	ordinaire	goethite ou goethite + un peu de lépidocrocite
$Fe(OH)^2$	acide voisin de 5	diffusion lente d'air	ordinaire	lépidocrocite
$Fe(OH)^2$	voisin de 7	diffusion d'air plus rapide	ordinaire	lépidocrocite ou lépidocrocite + un peu de Fe^3O^4
$Fe(OH)^2$	alcalin	diffusion d'air	ordinaire	Magnétite
$Fe(OH)^2$	alcalin	diffusion d'air très rapide	ordinaire	oxyde cubique si Fe^3O^4 très fin s'oxyde ou $Fe(OH)^3$ + Fe^3O^4 si Fe^3O^4 ne s'oxyde pas

Influence de la température. — Le tableau précédent résume l'ensemble des résultats obtenus à la température ordinaire en faisant varier le p_H, le mode d'accès de l'oxygène et sa vitesse d'arrivée. Nous avons répété les dernières expériences dans lesquelles nous faisons diffuser l'oxygène à travers la liqueur maintenue à des températures variant entre 40° et 90° C.

Le tableau suivant résume nos résultats :

ORIGINE DU PRODUIT	p_H	MODE D'OXYDATION	TEMPÉRATURE	NATURE des PRODUITS FORMÉS
$Fe(OH)^2$	acide voisin de 5	diffusion lente d'air ou diffusion rapide	$< 50°$	lépidocrocite
			$> 60°$	goethite
$Fe(OH)^2$	voisin de 7 ou alcalin	diffusion ou barbotage d'air	$> 50°$	magnétite + oxyde ferrique

Si nous comparons ces résultats à ceux obtenus à la température ordinaire, nous constatons que au-dessus de 60°, nous ne formons plus de lépidocrocite, mais de la goethite lorsqu'on est en milieu neutre ou acide; enfin, de la magnétite et de l'oxyde ferrique en milieu alcalin.

Remarque sur l'oxydation de la magnétite.

Certains auteurs admettent que la magnétite peut s'oxyder; d'autres, au contraire, affirment que Fe^3O^4 n'est pas oxydable à la température ordinaire. Des différents essais que nous avons effectués, il se dégage que l'oxydation de la magnétite est fonction de la grosseur des grains et du temps.

Si la magnétite se présente en grains assez gros, l'oxydation par l'air ne se fait plus, par contre, si l'oxyde est microcristallin, l'oxydation est possible.

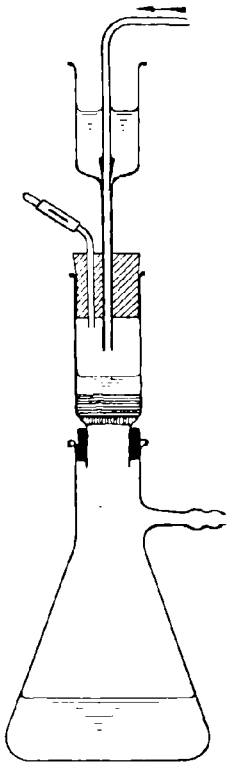


Fig. 14. — Lavage et filtration de l'oxyde vert à l'abri de l'air

Pour vérifier l'oxydation de la magnétite, nous avons précipité $Fe(OH)^2$ en présence de magnétite, en milieu acide, puis en milieu légèrement basique. L'oxydation se faisait par barbotage d'air. Nous n'avons pas observé la transformation de la magnétite en oxyde ferrique.

A froid, l'eau oxygénée semble ne pas avoir d'action sur la magnétite vieillie; à l'ébullition, celle-ci accuse un léger changement.

La magnétite précipitée d'une solution équimoléculaire de sulfate ferreux et ferrique s'oxyde par le persulfate d'ammonium à l'ébullition.

Un échantillon de magnétite précipitée conservé à l'état sec s'est oxydé à l'air au bout de plusieurs mois. La magnétite fondue ou obtenue en gros grains par réduction vers 300° de Fe^2O^3, dans un courant d'hydrogène et de vapeur d'eau, reste inaltéré.

Sur l'existence de l'hydrate de magnétite.

Nous avons vu, qu'au cours de l'oxydation en milieu acide de l'hydroxyde ferreux, on pouvait déceler la formation transitoire d'un oxyde vert foncé donnant naissance à la lépidocrocite (12). Malgré les grandes difficultés rencontrées, nous avons pu isoler et analyser certains oxydes verts par la méthode thermomagnétique et la méthode cristallline de DEBYE et SHERRER.

Le produit était filtré et lavé à l'abri de l'air dans un courant de gaz inerte, comme l'indique la *figure* 14, puis séché dans le vide en présence d'anhydride phosphorique. Les analyses thermomagnétiques ont été effectuées en enfermant l'oxyde dans une petite ampoule de silice vide d'air et les diagrammes de rayons X ont pu être obtenus en le protégeant de l'oxydation par une mince couche de gélatine.

Nous avons réalisé plusieurs préparations en faisant varier le temps et le mode d'oxydation par l'air, le milieu et la température.

Sur le tableau suivant (*fig.* 15), nous avons représenté les diagrammes de l'hydroxyde ferreux, de l'oxyde vert, de la magnétite et de la lépidocrocite. L'intensité des raies a été graduée de 1 à 5.

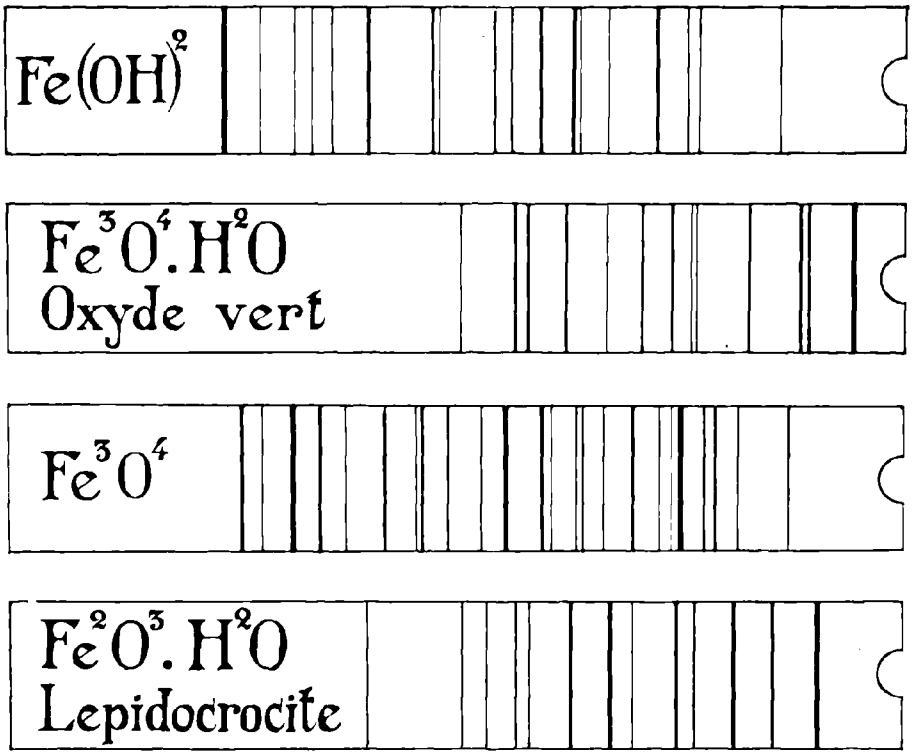


Fig. 15 — Diagrammes de rayons X Debye-Sherrer de l'hydroxyde ferreux, de l'oxyde vert, de la magnétite et de la lépidocrocite

Les diagrammes de rayons X de l'oxyde vert foncé obtenu dans ces différentes conditions étaient tous comparables.

On voit que le diagramme du corps vert présente des interférences qui correspondent à un corps défini, dont la structure est différente de celle de l'hydroxyde ferreux, des oxydes ferriques hydratés et de la magnétite.

Les courbes thermomagnétiques (*fig.* 16) de l'oxyde vert montrent que ce corps n'est pas ferromagnétique et qu'il ne contient pas de magnétite Fe^3O^4. Vers 120°, on remarque une augmentation brusque de l'aimantation (15), exactement comme s'il s'agissait de l'apparition, par déshydratation, d'un corps ferromagnétique. Le point de Curie de la magnétite est signalé à 575° et au retour la branche de courbe est comparable à celle donnée par la magnétite.

D'après ces résultats, il est permis de penser que l'oxyde vert serait précisément l'hydrate de magnétite, tandis que la magnétite hydratée noire (16), serait simplement du Fe^3O^4 plus ou moins microcristallin ayant absorbé de

l'eau (voir la courbe de la *figure* 13), magnétite analogue à celle obtenue, par exemple, en précipitant par un alcali une solution équimoléculaire de sels ferreux et ferrique.

Cet hydrate de magnétite non ferromagnétique se retrouve chaque fois que l'on prépare de la lépidocrocite artificielle. Il se forme également, au cours de la corrosion du fer dans les solutions salines aérées et donne naissance à l'oxyde $Fe^2O^3.H^2O$ lépidocrocite qui est l'un des principaux constituants de la rouille. Or, nous savons que la lépidocrocite se déshydrate avec production de sesquioxyde de fer cubique ferromagnétique et que cet oxyde perd facilement de l'oxygène pour donner Fe^3O^4 ; l'analogie entre l'hydrate de magnétite et la lépidocrocite apparaît donc nettement. L'oxydation ménagée par l'air ou par un agent d'oxydation doux de la magnétite hydratée, conduirait donc à l'hydrate de sesquioxyde de fer cubique, comme l'oxydation vers 250° de Fe^3O^4 conduit à Fe^2O^3 cubique. Dans ce dernier cas, l'oxygène se fixe sans que l'arrangement cristallin soit profondément modifié.

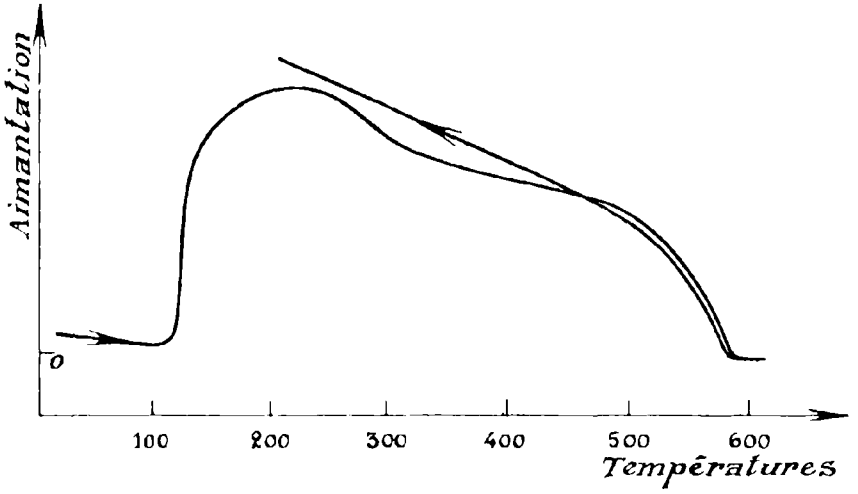


Fig. 16. — Analyse thermomagnétique dans le vide, de l'oxyde vert $Fe^3O^4.H^2O$

Si l'oxydation est plus rapide, on obtient la variété de sesquioxyde de fer hydraté correspondant à la goethite; oxydé brutalement à l'état sec par l'air, il donne un oxyde ferrique ferromagnétique en grains très fins.

En milieu alcalin, l'hydrate de magnétite serait particulièrement instable. Nous avons constaté, en effet, que dans ces conditions les oxydes formés sont généralement constitués par de la magnétite et de l'hydroxyde ferrique ou par de l'oxyde cubique provenant de l'oxydation de Fe^3O^4 microcristallin.

De l'hydrate de magnétite non ferromagnétique conservé à l'état sec en tube scellé, vide d'air, s'est transformé en quelques mois en magnétite noire attirable à l'aimant.

D'après la filiation :

$$Fe(OH)^2 \rightarrow Fe^3O^4 . H^2O \begin{cases} \nearrow Fe^2O^3 . H^2O \text{ (lépidocrocite)} \\ \rightarrow Fe^2O^3 . H^2O \text{ (goethite)} \\ \searrow Fe^3O^4 \end{cases}$$

il est évident qu'au début de l'oxydation, la magnétite hydratée contient de l'hydroxyde ferreux, tandis qu'en fin d'oxydation, elle se trouve mélangée à des oxydes ferriques ou à de la magnétite.

Enfin, l'existence de cette magnétite hydratée permet d'expliquer le processus de formation des hydrates définis de sesquioxyde de fer et montre les analogies et les relations étroites entre :

$$Fe^3O^4 \rightarrow Fe^2O^3 \text{ (cubique)}$$

et $$Fe^3O^4 . H^2O \rightarrow Fe^2O^3 . H^2O \text{ (lépidocrocite).}$$

CONCLUSIONS

Nous avons pu mettre en évidence l'influence de certains facteurs sur la nature des produits formés par oxydation de l'hydroxyde ferreux. Parmi ceux-ci, on peut citer le p_H du milieu, la température et la vitesse d'arrivée de l'oxygène par rapport à la vitesse de formation et de réaction entre eux des différents composés.

Le schéma suivant résume en gros les modes de préparation des oxydes à partir de l'hydrate ferreux.

Nous classons les réactions par vitesses d'oxydation décroissantes.

MODE D'OXYDATION	PRODUITS OBTENUS
1° Par l'eau oxygénée	Fe^2O^3 rhomboédrique, en milieu acide, et mélangé à du Fe^2O^3 cubique, en milieu alcalin.
2° Oxydation rapide par O^2	Fe^2O^3 rhomboédrique et $Fe^2O^3 . H^2O$ goethite
3° Oxydation ménagée par O^2	$Fe^2O^3 . H^2O$ goethite
4° Oxydation plus ménagée par O^2 (en diffusion)	$Fe^2O^3 . H^2O$ lépidocrocite
5° Oxydation très lente par O^2 (en diffusion)	Fe^3O^4

Nous avons précisé la nature du produit d'oxydation brutale en milieu alcalin de $Fe(OH)^2$, son ferromagnétisme devant être attribué à l'oxyde cubique

microcristallin et nous avons reproduit cet oxyde par oxydation de la magnétite microcristalline.

En outre, nous avons pu montrer qu'au cours de l'oxydation de l'hydroxyde ferreux, il se formait transitoirement de la magnétite hydratée instable, non attirable à l'aimant, tandis que la magnétite noire n'aurait pas d'hydrate défini.

La magnétite microcristalline peut être oxydée à la température ordinaire par l'air; lorsqu'elle est macrocristallisée, la vitesse de ce phénomène n'est pas décelable; elle est infiniment petite ou nulle.

Enfin, nous montrons l'analogie du processus de formation de la lépidocrocite à partir de $Fe^3O^4.H^2O$ avec celui de Fe^2O^3 cubique formé à partir de Fe^3O^4.

BIBLIOGRAPHIE

(1) NATTA et CASAZZA. — *Gazz. chim. ital.*, 58, 344, 1928.

(2) DEISS et SCHIKORR. — *Z. anorg. Chem.*, 172, p. 37, 1928.

(3) WIELAND et FRANK. — *Liebigs Ann.*, 464, 101, 1928, et 473, 289, 1929.

(4) HÜTTIG et ZÖRNER. — *Z. Elektroch.*, 36, 259, 68, 1930.

(5) KRAUSE. — *Z. anorg. Chem.*, 174, 146, 159, 1928.

(6) JOB. — *Formes chimiques de Transition*, et *Conseil de Chimie*, Solvay, avril 1922.

(7) MANCHOT. — *Z. anorg. Chem.*, 27, 421, 1901.

(8) SOSMAN et HOSTETTER. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 38, 807, 1916.

(9) CHEVALLIER. — *C. R.*, 184, 1927, p. 674.

(10) A. GIRARD et G. CHAUDRON. — *C. R.*, t. 196, 1933, p. 925, et *Bull. Soc. Ch. de France*, 4e série, T. LI, LII, n° 12, 1932, p. 1 543 et *Traité de Ch. Minérale* de PASCAL : G. CHAUDRON *article du fer*, t. 9.

(11) L. BLANC. — *Thèse*, Paris, 1926.

(12) A. GIRARD et G. CHAUDRON. — *Bull. Soc. Chim. de France*, 4e série, t. LI, LII, n° 4, 1932, p. 437.

(13) A. GIRARD et G. CHAUDRON. — *C. R.*, t. 193, 1931, p. 1 418.

(14) J. HUGGETT et G. CHAUDRON. - *C. R.*, t. 186, 1928, p. 694.

(15) A. GIRARD et G. CHAUDRON. — *C. R.*, t. 200, 1935, p. 127.

(16) LIEBIG et WÖHLER. — *Pogg. Ann.*, 21, 582, 1831.
LEFORT. — *C. R.*, 34, 488, 1852; 69, 179, 1869.
WELO et BAUDISCH. — *Naturwiss*, 14, 1 005, 1926.
Journ. Biol. Chem., 61, 261, 1924.
Phil. Mag. (7) ,3, 369, 1927.

CHAPITRE III

La LÉPIDOCROCITE et ses PRODUITS de DÉCOMPOSITION

Nous avons vu que la lépidocrocite ou hydrate de sesquioxyde de fer pouvait se former par l'oxydation de l'hydroxyde ferreux dans des conditions définies. Il nous a paru indispensable d'étudier en détail ce corps qui semble bien être le constituant caractéristique de la rouille vieillie.

Nous avons reproduit au laboratoire cette variété d'hydrate par différentes méthodes et les mécanismes mis en évidence au cours des préparations devaient nous aider à comprendre le processus de corrosion du fer.

Nous avons soumis la lépidocrocite et ses produits de décomposition à l'analyse thermomagnétique et thermique, ainsi qu'à une étude par les rayons X.

Bien qu'il soit possible que le sesquioxyde de fer puisse donner plusieurs hydrates, on n'a jamais isolé d'une façon certaine que le monohydrate $Fe^2O^3.H^2O$ qui existe dans la nature sous deux variétés allotropiques, la goethite et la lépidocrocite, qui peuvent, du reste, se rencontrer mélangées entre elles (1).

LACROIX et CESARO ABRAHAM (2) mettent en évidence ces deux formes cristallines; leurs travaux sont confirmés par ceux de POSNJAK et MERWIN (3), de BÖHM (4) et HABER (5).

SOSMAN et POSNJAK (6) constatent, en outre, que la déshydratation de la lépidocrocite donne un oxyde ferromagnétique, tandis que la goethite ne fournit que du sesquioxyde paramagnétique.

A l'aide de l'analyse thermomagnétique, CHAUDRON et HUGGETT (1) montrent que la déshydration de la lépidocrocite et de la rouille conduit à un oxyde ferromagnétique comparable à l'oxyde de MALAGUTI (7).

Ce chapitre sera divisé en trois parties :

1° La lépidocrocite naturelle;

2° Les lépidocrocites artificielles;

3° Les ferrites alcalins et leurs produits d'hydrolyse.

Déshydratation à l'air de la lépidocrocite naturelle.

Nos expériences ont été effectuées sur un échantillon de lépidocrocite fibreuse provenant du gisement de Chizeul. La prise d'essai était préalablement pulvérisée au mortier d'agathe.

La courbe thermomagnétique 1 (*fig.* 17) montre les variations d'aimantation en fonction de la température de ce corps chauffé à l'air. Le chauffage du four électrique était réglé de façon à obtenir la température de 700° en une

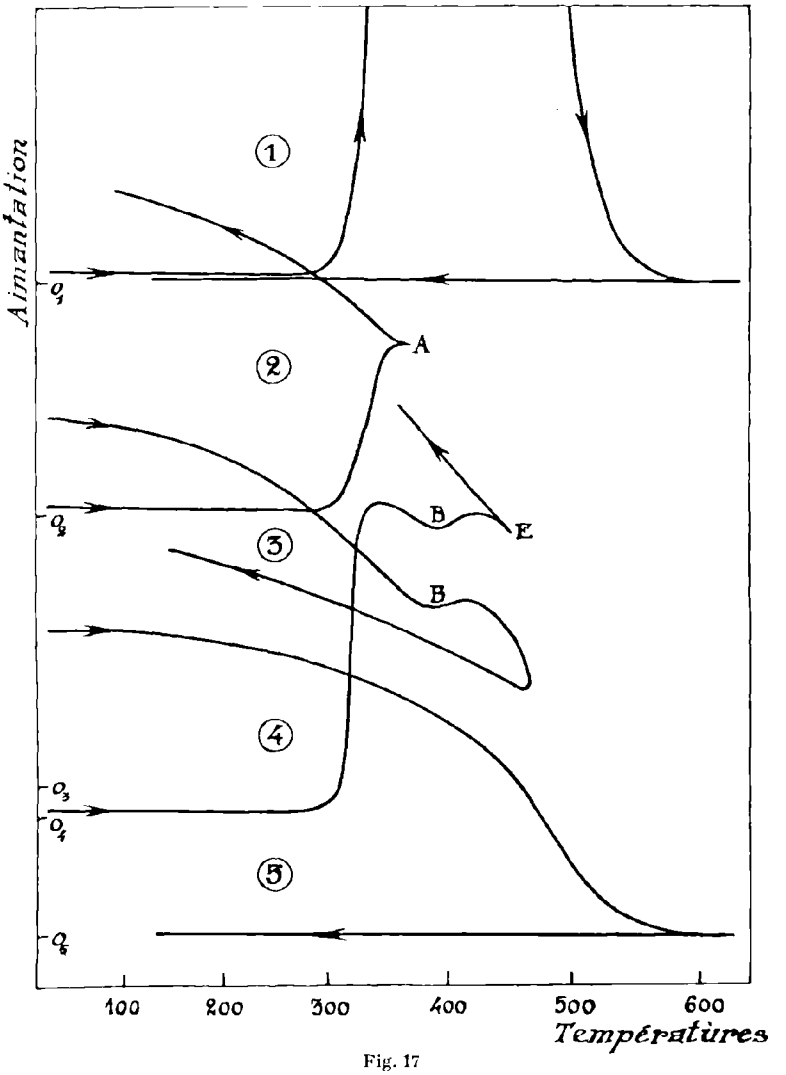


Fig. 17

Analyse thermomagnétique à l'air de la lépidocrocite naturelle
Courbes : 1 Cycle complet 2, 3, 5 Cycles successifs 4 Cycle jusqu'à l'anomalie B

heure et demie. La déshydratation se produit vers 300°; elle est corrélative d'une augmentation brusque de l'aimantation, puis celle-ci décroît et s'annule vers 550° par suite de la transformation du sesquioxyde ferromagnétique en sesquioxyde stable.

En opérant par cycles successifs, on obtient les courbes 2, 3 et 5. La courbe 2 a été obtenue en arrêtant le chauffage en A; au refroidissement, le corps prend une très forte aimantation dans le champ magnétique. Un nouveau

cycle de chauffage donne la courbe 3 où l'on voit apparaître une anomalie en B. Enfin, le dernier cycle (courbe 5) montre que l'aimantation de l'oxyde décroît régulièrement pour s'annuler vers 550°. La courbe 4 a été enregistrée en chauffant le produit jusqu'à l'anomalie B.

La courbe d'analyse thermique différentielle indique deux absorptions de chaleur, l'une très forte à 300°, l'autre plus faible vers 400°, et un dégagement de chaleur vers 550° (*fig.* 18).

Il semble donc que la déshydratation de la lépidocrocite se fasse en plusieurs temps, lorsqu'on la chauffe lentement (8). Bien que nous n'ayions pas confirmé ce fait par une autre méthode, il est à rapprocher des résultats

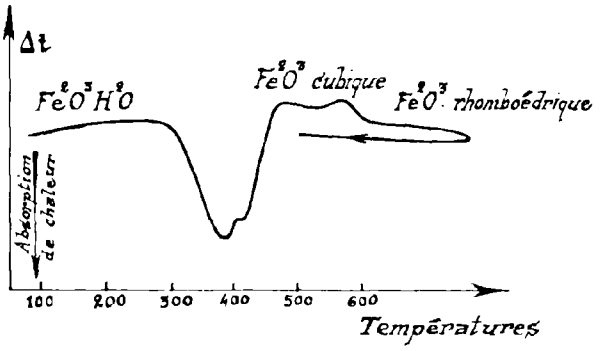


Fig. 18. — Courbe d'analyse thermique différentielle de la lépidocrocite naturelle

de P.A. Thiessen et R. Köppen (9). Ces auteurs ont trouvé que la goethite naturelle passe par un hydrate intermédiaire $(Fe^2O^3)^2.H^2O$ avant de donner l'oxyde anhydre. Nous avons également constaté que les courbes d'analyses thermiques de goethites préparées par oxydation à chaud de l'hydroxyde ferreux présentaient la double absorption de chaleur que nous venons de signaler à propos de la lépidocrocite. Il est probable que ce phénomène est plus visible sur les produits préparés à chaud, parce que ceux-ci sont mieux cristallisés.

La transformation exothermique qui se manifeste vers 550° correspond au passage de la variété cubique à l'oxyde rhomboédrique.

La méthode de Debye et Sherrer, appliquée au produit correspondant au point A de la courbe 2 (*fig.* 17) donne le diagramme du sesquioxyde cubique avec des raies extrêmement floues. Ceci se comprend en admettant que le départ de l'eau d'hydratation pulvérise les grains de l'oxyde qui se présente alors sous la forme d'une poudre très fine.

Le produit correspondant au point E de la courbe 4 donne le même diagramme de rayons X que précédemment, mais avec beaucoup plus de netteté et d'intensité. L'augmentation de l'aimantation marquée en B sur les courbes est donc corrélative du grossissement des grains sous l'effet du recuit. Nous verrons dans la seconde partie de ce chapitre que certaines préparations

de lépidocrocite donnent déjà, à la température correspondant à ce phénomène, le spectrogramme de l'oligiste.

Déshydratation rapide dans le vide. — Certaines expériences, réalisées dans des conditions de chauffage différentes, n'ayant pas conduit aux mêmes résultats, nous avons étudié l'influence de la vitesse de déshydratation sur la nature des produits formés. A cet effet, nous avons analysé dans le vide l'échantillon de lépidocrocite naturelle. L'oxyde pulvérisé était enfermé dans une petite ampoule de silice dans laquelle on avait réalisé un vide très poussé.

La courbe thermomagnétique obtenue dans ces conditions présente plusieurs phénomènes nouveaux (*fig.* 19). D'abord, la déshydratation qui se fait à une température légèrement plus basse est encore corrélative d'un

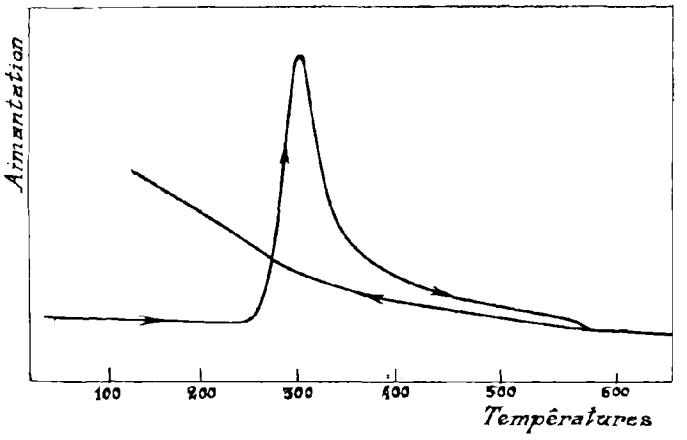


Fig. 19. — Analyse thermomagnétique de la lépidocrocite naturelle sous vide

brusque accroissement de l'aimantation, mais l'oxyde ferromagnétique est peu stable et on observe bientôt une diminution rapide de sa susceptibilité magnétique; puis, à 575°, la courbe indique le point de Curie de la magnétite; au refroidissement, enfin, le corps prend une certaine aimantation dans le champ magnétique. Nous interprètons ces résultats de la façon suivante : sous l'effet du départ brutal de l'eau, il ne se forme qu'une petite quantité d'oxyde cubique, peu stable, et déjà une grande proportion d'oxyde rhomboédrique. L'oxyde cubique, en faible teneur, se dissocie, à basse température dans le vide, en magnétite et oxygène (10). Le point de Curie signalé à 575° et le retour ferromagnétique manifesté par la courbe rendent évidente cette interprétation.

Lépidocrocites artificielles.

Déshydratation à l'air. — Nous avons préparé un certain nombre de lépidocrocites et nous les avons comparées entre elles. Dans toutes ces préparations, il nous a été possible de déceler la formation transitoire de la magnétite hydratée. En général, toutes ces méthodes reviennent à oxyder l'hydroxyde ferreux. En ce qui concerne la lépidocrocite formée par oxydation du fer,

nous l'avons préparée à partir de fer pur. Les plaquettes étaient suspendues dans une solution de chlorure d'ammonium à 3 % où l'on faisait barboter de l'air, ou étaient soumises à des immersions et émersions alternées.

Nous verrons dans la troisième partie de ce chapitre que l'hydrate provenant de l'hydrolyse du ferrite de sodium a une structure très voisine de celle de la lépidocrocite.

Les oxydes étudiés étaient préparés de la façon suivante :

a) Oxydation lente par diffusion d'air de $Fe(OH)^2$ maintenu déposé dans la liqueur de précipitation, l'oxyde étant précipité de façon à faire réagir une molécule de soude sur une molécule de sulfate ferreux (p_H acide) (11).

b) Oxydation lente à l'air de $Fe(OH)^2$ filtré et maintenu humide sur Buchner.

c) Oxydation lente à l'air de FeS humide, obtenu par action de H^2S sur $Fe(OH)^2$ (pour les préparations *b* et *c*, il est nécessaire de triturer le produit au fur et à mesure que se poursuit l'oxydation) (12).

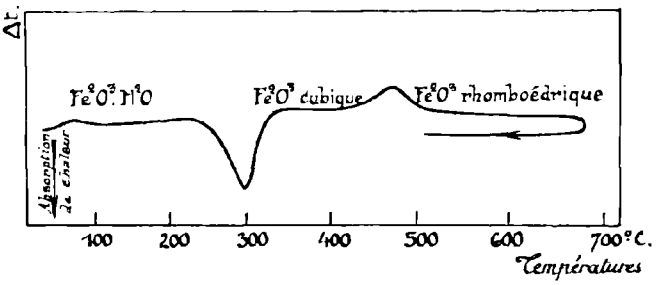


Fig. 20. — Courbe d'analyse thermique différentielle de la lépidocrocite artificielle

d) Oxydation du fer dans les solutions salines aérées voisines de la neutralité.

e) Action de l'iodate de soude sur le sulfate ferreux en présence de $S^2O^3Na^2$ (13).

La courbe d'analyse thermomagnétique des lépidocrocites artificielles est analogue à la courbe de la lépidocrocite naturelle; toutefois, l'augmentation brusque de l'aimantation se fait à une température légèrement plus basse. Ces hydrates sont donc un peu moins stables que le produit naturel. Ce fait est confirmé par l'analyse thermique (*fig.* 20).

Si on opère un second cycle de chauffage sur le produit préalablement déshydraté, on obtient les courbes de la *figure* 21. On remarque que la courbe (*e*) ne présente pas l'anomalie B signalée sur les courbes des préparations *a*, *b*, *c*, *d*. L'étude détaillée de la préparation (*e*) est représentée sur la *figure* 22. Les courbes 2, 3 et 4 correspondent aux trois cycles de chauffage. Sur la courbe 3, il est impossible de distinguer une variation d'aimantation signalant l'anomalie B.

Le spectrogramme de rayons X effectué sur le produit correspondant au point A de la courbe 1 présente les interférences de l'oxyde cubique extrêmement fin, tandis que le produit correspondant au point B donne les raies

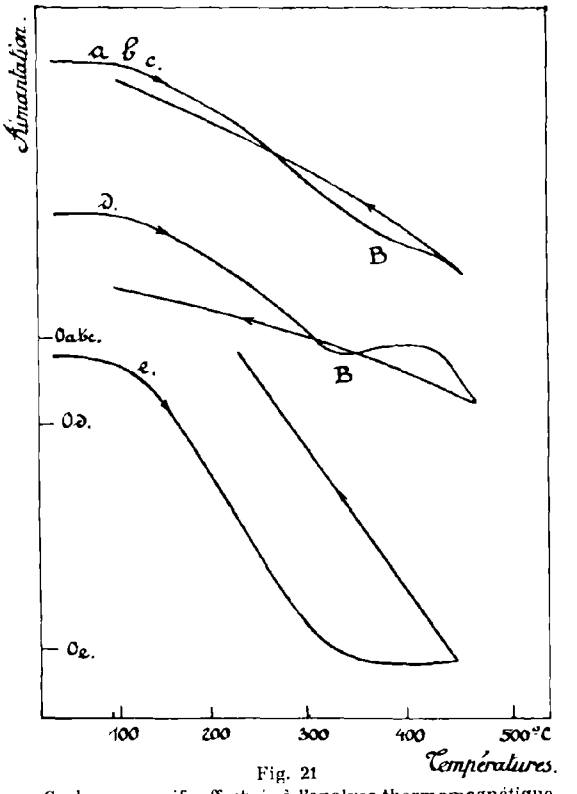


Fig. 21
Cycles successifs effectués à l'analyse thermomagnétique sur les préparations *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, préalablement déshydratées

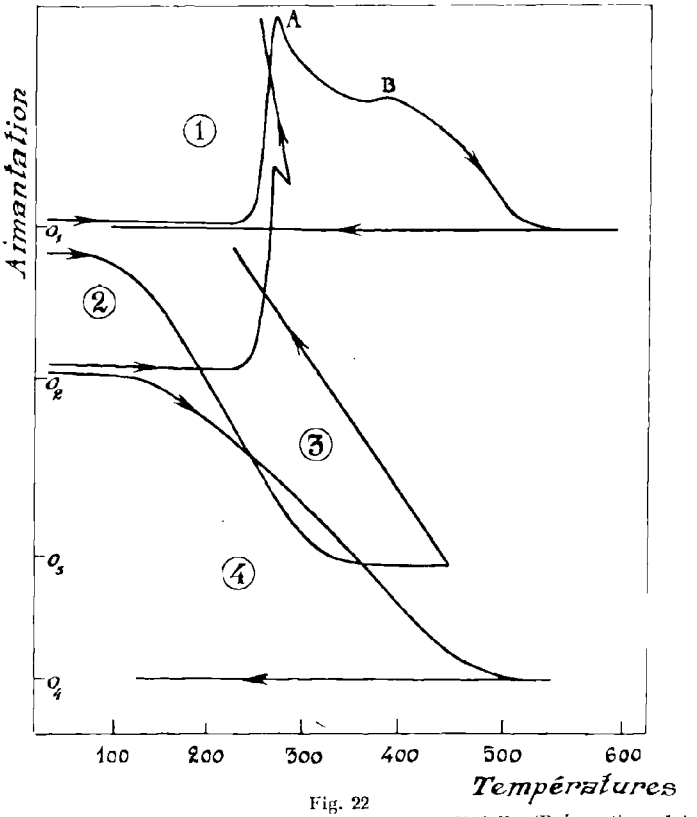


Fig. 22
Analyse thermomagnétique de la lépidocrocite artificielle. (Préparation « *l* »)
Courbes : 1, cycle complet 2, 3, 4, cycles successifs.

de l'oxyde rhomboédrique déjà bien cristallisé. Il n'est donc pas étonnant que l'anomalie B ne se retrouve pas sur la courbe 3, puisque l'oxyde cubique très fin se transforme en oxyde rhomboédrique sans qu'on puisse déceler un grossissement des grains dans l'état cubique. Il faut remarquer, toutefois, que ce

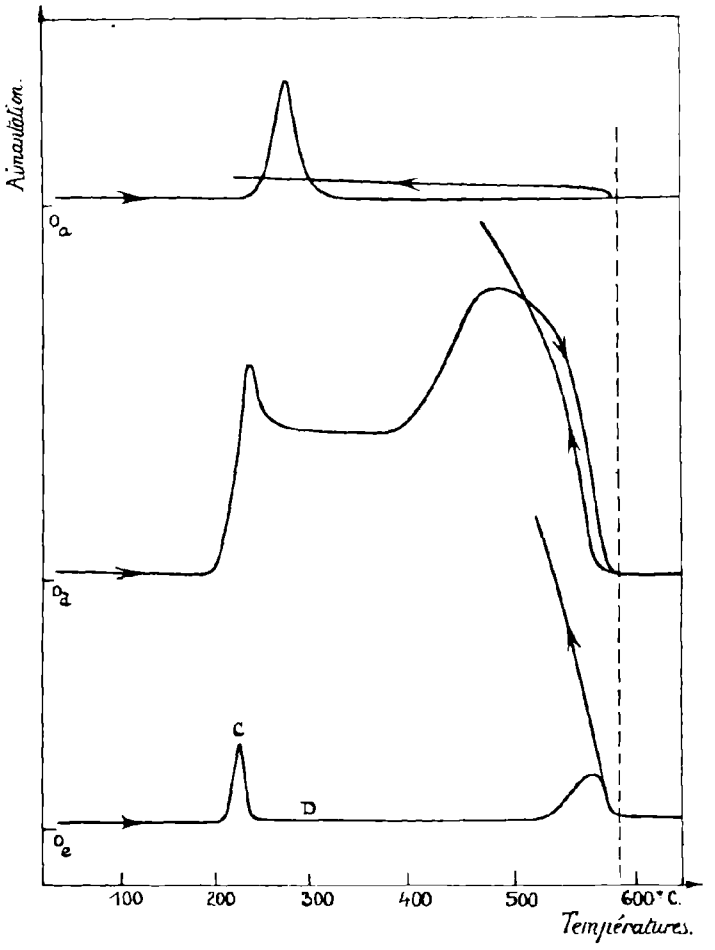


Fig. 23. — Analyse thermomagnétique de la lépidocrocite artificielle avec déshydratation rapide dans le vide
Préparations *a*, *d*, *e*.

corps possède encore des propriétés ferromagnétiques (courbe 3). Par contre, l'anomalie B peut être très nette et de grande amplitude si l'échantillon examiné est d'origine différente. C'est, en général, le cas de la rouille (courbe *d*, *fig.* 21).

Déshydratation rapide dans le vide. — Sur les courbes de déshydratation dans le vide (*fig.* 23), on voit apparaître, avec plus ou moins d'intensité, les mêmes phénomènes que ceux décrits au sujet de la lépidocrocite naturelle. Bien que nous opérions sur 15 à 20 mg de produit et que, par conséquent, la quantité de magnétite formée soit très faible, l'augmentation de l'aimantation qui se manifeste en fin de chauffage et l'ampleur de la branche de courbe au refroidissement indiquent un nouveau phénomène (10). Un nouveau cycle de chauffage

donne la courbe de la *figure* 24 où les deux branches sont superposées. Ce phénomène doit être attribué à la formation de solutions solides très faibles Fe^2O^3, Fe^3O^4. Nous ferons plus loin l'étude de ces solutions solides.

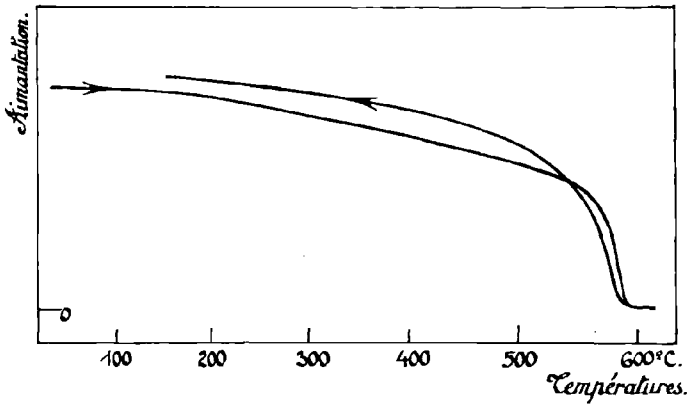


Fig. 24. — Analyse thermomagnétique de la lépidocrocite artificielle avec déshydratation rapide dans le vide. Deuxième cycle sous vide

Si, après une analyse dans le vide, on brise l'ampoule et si on recommence un chauffage à l'air, on obtient la courbe de la *figure* 25 qui présente une anomalie vers 200°. Cette anomalie est provoquée par l'oxydation de la

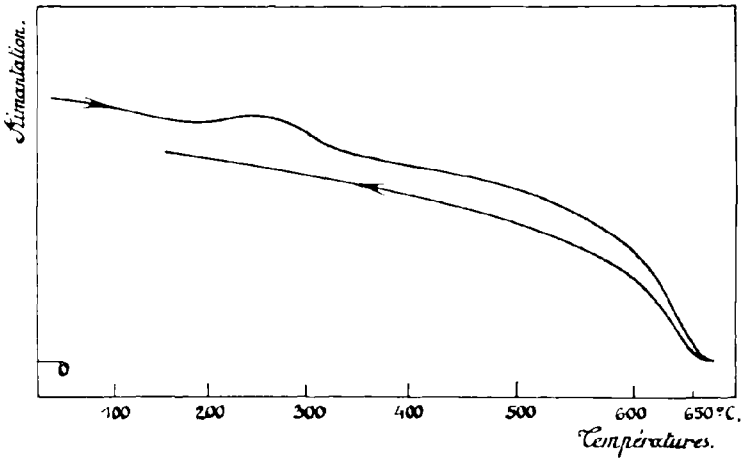


Fig. 25. — Analyse thermomagnétique de la lépidocrocite artificielle déshydratée rapidement sous vide. Deuxième cycle à l'air

petite quantité de magnétite. Il est à remarquer que le produit ferromagnétique ainsi formé est plus stable que l'oxyde obtenu directement à partir de la lépidocrocite. En effet, il peut être chauffé à l'air jusqu'à 660° sans qu'il se transforme en oxyde rhomboédrique.

Les spectrogrammes de rayons X fournis par les produits correspondant au point « c) de la courbe 3 de la *figure* 23 montrent que ces produits sont constitués par un mélange d'oxydes ferriques cubique et rhomboédrique.

Par conséquent, lorsque l'opération est conduite rapidement, la lépidocrocite fournit par déshydratation de l'oxyde rhomboédrique, alors qu'un chauffage lent fait apparaître l'oxyde cubique. Les interférences données par le produit correspondant au point « D » montrent que celui-ci est formé en grande partie de particules rhomboédriques bien cristallisées. Ceci met en évidence l'influence de la vitesse de déshydration sur la nature des oxydes formés à partir de la lépidocrocite (8).

Les ferrites alcalins.

Si l'on considère l'oxyde *cubique* de la lépidocrocite comme l'anhydride donnant les ferrites (15) (la lépidocrocite étant un ferrite d'hydrogène), nous avons pensé que l'hydrolyse des ferrites alcalins devait régénérer la lépidocrocite. En fait, on constate le plus souvent que l'on obtient de l'oxyde anhydre ferromagnétique, comme si l'on sautait la phase hydrate (1).

Nous avons préparé et étudié les ferrites de sodium, potassium et lithium. Ces corps étaient obtenus par fusion au creuset d'argent de l'oxyde ferrique précipité, lavé et calciné, avec la base considérée.

Ferrite de sodium. — Van Bemmelen (16) a montré que par hydrolyse du ferrite de sodium, Fe^2O^3-Na^2O, on peut préparer un sesquioxyde de fer monohydraté $Fe^2O^3.H^2O$. Ce corps est cristallisé et a le même aspect que les cristaux de ferrite dont il provient.

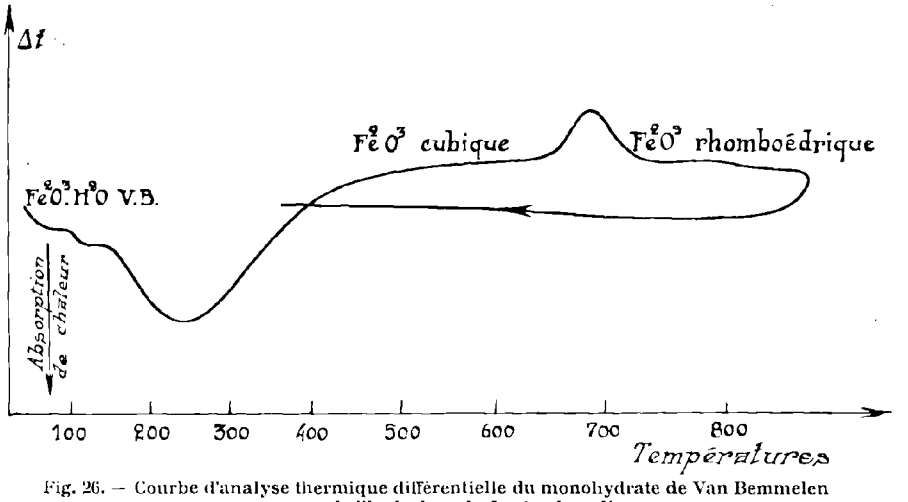


Fig. 26. — Courbe d'analyse thermique différentielle du monohydrate de Van Bemmelen provenant de l'hydrolyse du ferrite de sodium

Goldsztaub range les cristaux de ce ferrite dans le système rhomboédrique (17).

L'analyse thermique différentielle (*fig.* 26) montre que le monohydrate de Van Bemmelen est beaucoup moins stable que les hydrates naturels et artificiels résultant de l'oxydation de l'hydroxyde ferreux.

(1) Voir travaux de Forestier et Galland sur le ferrite de glucinium (14).

Il perd son eau vers 140°. L'analyse thermomagnétique indique qu'à cette température, il se forme un corps fortement ferromagnétique (18) (courbe 1, *fig.* 27). L'interprétation est évidente; l'oxyde anhydre est ferromagnétique. Ces faits semblent confirmer pleinement l'existence de l'hydrate (voir une autre opinion de GOLDSZSTAUB (19)). La stabilité de l'oxyde anhydre

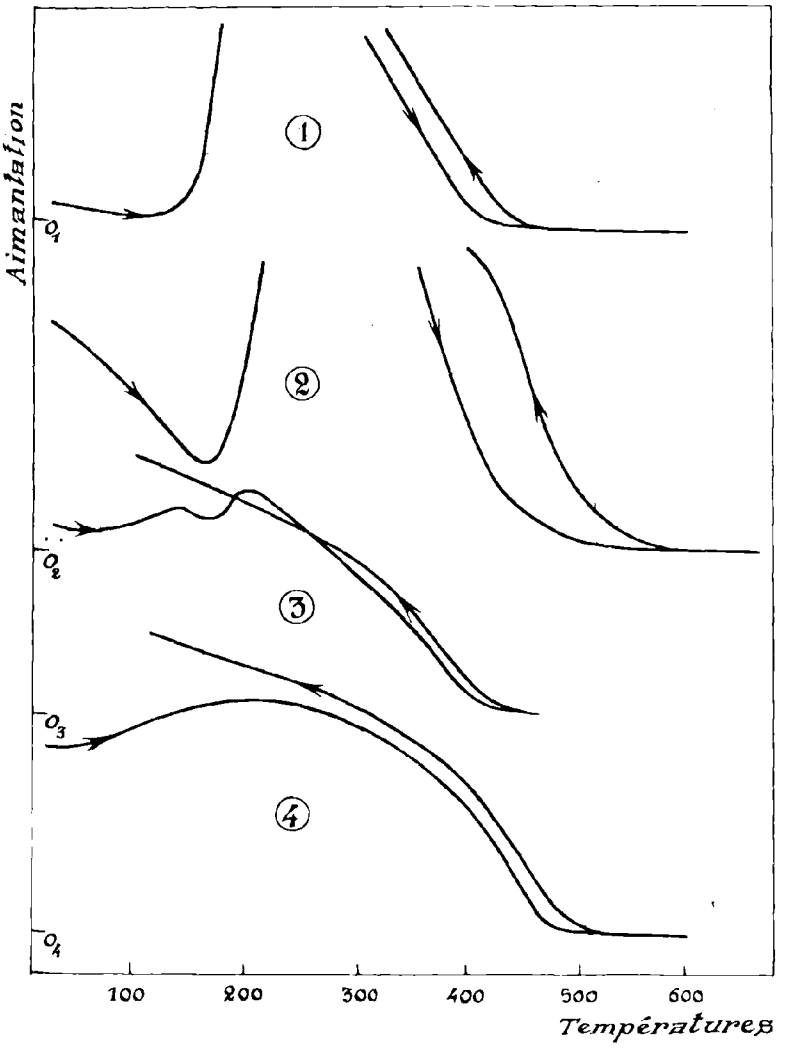


Fig. 27
Courbes d'analyse thermomagnétique du monohydrate de Van Bemmelen provenant du ferrite de sodium :
Courbes : 1 Cycle normal, 2 Après 30' à 100°, 3 Après 48 h à 100°, 4 Après chauffage à 500°

est relativement grande; ce n'est qu'à 675° qu'il se transforme, avec dégagement de chaleur, en oligiste ou sesquioxyde ordinaire. Cette grande stabilité est comparable à celle de l'oxyde de MALAGUTI préparé par HUGGETT (20) à partir de l'oxyde salin de fer, Fe^3O^4, contenant des traces de ferrite de sodium.

Le monohydrate de Van BEMMELEN peut perdre sa molécule d'eau par simple chauffage dans l'eau bouillante en se transformant comme précédemment; les courbes 2 et 3 correspondent respectivement à des temps de chauffage à 100° de 30 minutes et 48 heures. Dans le cas de la courbe 3, la déshydratation est presque terminée. La courbe 4 a été obtenue avec un oxyde préalablement chauffé jusqu'à 500°. Comme on l'a déjà observé avec les ferrites instables de cadmium et de calcium (21) et le sesquioxyde ferromagnétique de MALAGUTI (22), le point de Curie de tous ces corps varie avec les traitements thermiques subis par l'échantillon.

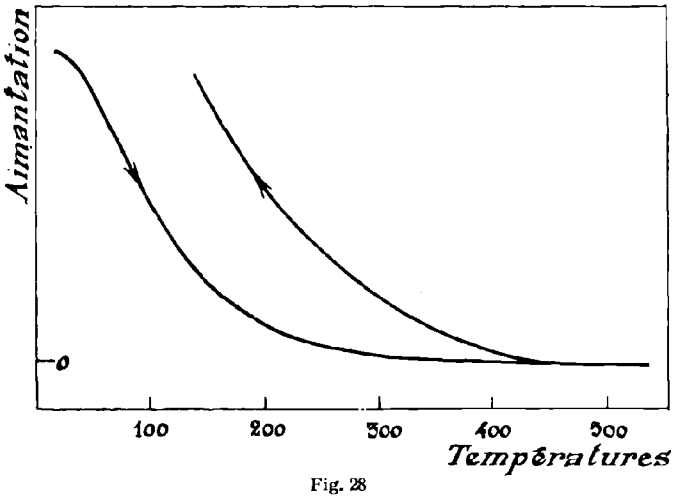


Fig. 28
Analyse thermomagnétique du produit d'hydrolyse du ferrite de potassium ou de lithium

Comme le ferrite de sodium, son produit d'hydrolyse et l'oxyde anhydre se présentent en plaquettes hexagonales, on pouvait penser que ces corps avaient la même structure. Les clichés de rayons X montrent, au contraire, la superposition de deux diagrammes au fur et à mesure que l'hydrolyse s'affirme.

Puisque le monohydrate de Van BEMMELEN se comporte comme la lépidocrocite, nous pensons que sa structure est voisine de celle-ci ou que nous nous trouvons en présence d'un phénomène de solution solide.

L'oxyde anhydre, quand il n'est pas chauffé au delà de 675°, donne un diagramme de rayons X analogue à celui obtenu avec l'oxyde ferrique provenant de l'oxydation vers 250° de la magnétite. L'oxyde anhydre a donc bien la même structure que l'oxyde de MALAGUTI, qu'il provienne ou non de la déshydratation de la lépidocrocite.

Ferrites de potassium et de lithium. — Comme le ferrite de sodium, les ferrites de potassium et de lithium ne sont pas ferromagnétiques. Par hydrolyse, ils donnent directement de l'oxyde ferromagnétique, par conséquent, anhydre (15).

Sur la courbe d'analyse thermomagnétique (*fig.* 28), on voit que l'aimantation décroît régulièrement à partir de la température ordinaire. L'allure de

la courbe (*fig.* 28) est caractéristique d'un état de finesse cristallin extrême. Porté à plus haute température, l'oxyde ferromagnétique se transforme en oxyde stable. Nous avons obtenu des courbes semblables avec un oxyde de MALAGUTI préparé en oxydant à l'ébullition par le persulfate d'ammonium de la magnétite précipitée ou encore oxydée par l'air à très basse température.

Ces ferrites, ainsi que leur produit d'hydrolyse, donnent des spectrogrammes de rayons X présentant sensiblement les mêmes raies. Ils ressemblent aux diagrammes de l'oxyde cubique, mais présentent une maille spéciale.

ANNEXES. — Certains auteurs ont signalé que l'oxyde ferrique précipité subissait des transformations, soit par vieillissement, soit au cours de divers traitements. WEDEKIND et ALBRECHT (23) préparent la lépidocrocite par chauffage de sels de sesquioxyde ferrique hydraté avec de l'eau ou de la lessive de soude à l'autoclave. BÖHM (24) transforme l'hydroxyde ferrique en goethite par chauffage à 150° en autoclave du précipité dans de la potasse 2 N. KRAUSE et A. LEWANDOWSKI (25) ont étudié le vieillissement de l'hydroxyde ferrique à la température ordinaire.

Nous avons voulu vérifier si le vieillissement ou si certains traitements pouvaient transformer l'hydroxyde ferrique en lépidocrocite.

A cet effet, nous avons précipité de l'hydroxyde ferrique par de l'ammoniaque. Après filtration et lavage, le précipité était mis en suspension dans de l'ammoniaque que l'on faisait bouillir. La solution était renouvelée de temps en temps. Après 48 heures, le précipité était devenu extrêmement fin et avait pris une couleur rouge très intense. L'analyse thermomagnétique nous a donné sensiblement la même courbe qu'avec l'oxyde ordinaire, mais avec beaucoup plus de sensibilité, le point de Curie à 675° étant particulièrement bien marqué. Les diagrammes de rayons X coïncident avec celui de l'oxyde rhomboédrique. Nous attribuons ce fait à de petites quantités d'oxyde ferromagnétique entrant en solution solide dans l'oxyde ordinaire. Le ferromagnétisme de cet oxyde serait ainsi exalté (26). En effet, si l'on recuit l'oxyde vers 850°-900°, celui-ci perd ses propriétés et donne la courbe de l'oligiste normale. Le chlorure d'ammonium provoque des effets analogues.

L'hydrolyse par ébullition du nitrate ferrique en présence de chlorure d'ammonium conduit à un oxyde jaune ocre brun contenant des traces de lépidocrocite.

Si on laisse vieillir l'oxyde précipité pendant six mois dans de la soude N/5, on constate qu'il se transforme lentement.

La courbe d'analyse thermomagnétique n'affecte pas d'anomalie vers 300°. Il semble donc que ce corps ne contienne pas de lépidocrocite. Avec une sensibilité assez forte, il donne une courbe se rapprochant des courbes de l'oxyde cubique microcristallin, et, comme celui-ci, il se dissocie partiellement dans le vide. Les diagrammes de rayons X montrent que ce produit contient également de la goethite.

CONCLUSIONS

On confirme définitivement le phénomène théoriquement très important de la naissance, par déshydratation, d'un composé ferromagnétique. L'oxyde ferromagnétique provenant de la lépidocrocite est bien dû à ce phénomène. L'analyse thermomagnétique montre la complexité de cette déshydratation et l'évolution des formes instables qui en résultent.

On démontre que dans le cas où ce phénomène se fait avec une certaine lenteur, la déshydratation de la lépidocrocite naturelle ou artificielle met en liberté du sesquioxyde de fer cubique. Si celui-ci est relativement stable, on observe par chauffage un grossissement des grains qui se traduit par une augmentation de l'aimantation et ce n'est qu'à plus haute température que se produit la transformation de la variété cubique en rhomboédrique.

Si, par un artifice, en opérant dans le vide par exemple, le départ de l'eau se fait brusquement, on observe la formation immédiate de la variété rhomboédrique. En exagérant la vitesse de décomposition de la lépidocrocite, la forme cubique est de plus en plus fugitive et difficile à mettre en évidence. Dans le vide, l'oxyde cubique se dissocie à basse température et la magnétite qui apparaît ainsi forme des solutions solides avec l'oxyde ordinaire.

L'hydrate de Van Bemmelen, qui provient de l'hydrolyse du ferrite de sodium, met également en liberté, par déshydratation, de l'oxyde cubique; bien que sa structure ne soit pas exactement celle de la lépidocrocite, nous pensons qu'elle doit en être très voisine.

Les ferrites de potassium et de lithium donnent directement par hydrolyse des oxydes ferromagnétiques. Ceux-ci ont la structure cubique et présentent une maille spéciale.

Ces résultats présentent une grande analogie avec ceux obtenus par M. Forestier (14) dans le cas du ferrite de glucinium. En effet, celui-ci a la structure de la lépidocrocite et il se détruit vers 400° avec production d'oxyde ferrique ferromagnétique. Tous ces faits semblent bien confirmer notre hypothèse que l'oxyde de fer cubique serait l'acide des ferrites. La lépidocrocite ou ferrite d'hydrogène serait donc l'hydrate du sesquioxyde de fer cubique.

Enfin, l'étude précédente permet d'écrire la filiation suivante qui montre les relations étroites entre la lépidocrocite, les ferrites et l'oxyde cubique :

$Fe^2O^3 . MO$	Hydrolyse	→ $Fe^2O^3 . H^2O$. V. B.	→ Fe^2O^3 cubique	→ Fe^2O^3 rhomboédrique
	Hydrolyse	——————→	Fe^2O^3 cubique	→ Fe^2O^3 rhomboédrique
	Calcination	——————→	Fe^2O^3 cubique	→ Fe^2O^3 rhomboédrique
	Calcination	——————→		Fe^2O^3 rhomboédrique
$Fe^2O^3 . H^2O$ lépidocrocite	déshydratation lente	——————→	Fe^2O^3 cubique	→ Fe^2O^3 rhomboédrique
	déshydratation rapide	——————→	Fe^2O^3 cubique	→ Fe^2O^3 rhomboédrique
	ou dans le vide	——————→		Fe^2O^3 rhomboédrique

BIBLIOGRAPHIE

(1) HUGGETT et G. CHAUDRON. — *C. R.*, 186, 694, 1928 et *C. R.* du 8e Congrès de Chimie Industrielle, juillet 1928.

(2) LACROIX et CESARO ABRAHAM. — *Bull. de l'Académie Belge*, 1903, 178.

(3) POSNJAK et MERWIN. — *Am. J. Sci.*, 47, 311, 1919.

(4) BÖHM. — *Z. anorg. Chem.*, 149, 203, 1925.

(5) HABER. — *Naturwiss*, 13, 1 007, 1925.

(6) SOSMAN et POSNJAK. — *J. Washington Acad. Sci.*, vol. 15, n° 14, 1925.

(7) MALAGUTI. — *C. R.*, 55, 350, 352, 1862.

(8) A. GIRARD et G. CHAUDRON. — *Bull. Soc. Ch. de France*, 5e série, t. 2, n° 1, p. 119.

(9) P.A. THIESSEN et R. KÖPPEN. — *Z. anorg. allg. Ch.*, t. 189, p. 113, 1930.

(10) A. GIRARD et G. CHAUDRON. — *C. R.*, 193, 1 418, 1931.

(11) A. GIRARD et G. CHAUDRON. — *Bull. Soc. Ch. de France*, 4e série, t. LI-LII, n° 4, p. 437, 1932.

(12) RODT. — *Rec. Tr. Ch. P. B.*, t. 49, p. 441, 1930.

(13) HAHN et HERTRICH. — *Ber.*, 56, 1 729, 1923.

(14) H. FORESTIER et M. GALAND. — *C. R.*, 193, 733, 1931.

(15) A. GIRARD et G. CHAUDRON. — *Bull. Soc. Ch. de France*, 4e série, t. LI-LII, n° 8, p. 998, 1932, et *C. R.*, 196, 925, 1933.

(16) VAN BEMMELEN et A. KLOBBIE. — *J. pr. Ch.*, 2e série, 46, 520, 1892.

(17) GOLDSZTAUB. — *C. R.*, 196, p. 280, 1933.

(18) G. CHAUDRON et A. GIRARD. — *C. R.*, 192, p. 97, 1931.

(19) GOLDSZTAUB. — *Thèse*, Paris, 1934.

(20) HUGGETT. — *Ann. Ch.*, 10e série, 11, p. 487, 1929.

(21) H. FORESTIER et G. CHAUDRON. — *C. R.*, 182, 777, 1927.

(22) J. HUGGETT et G. CHAUDRON. — *C. R.*, 186, 1 619, 1928.

(23) WEDEKIND et ALBRECHT. — *Ber. Ch. Ges.*, 59, 1 726.

(24) BÖHM. — *Z. anorg. Chem.*, 149, 203, 1925.

(25) KRAUSE et LEWANDOROWSKI. — *Z. anorg. Chem.*, 206, p. 328, 1932.

(26) G. CHAUDRON et A. GIRARD. — *Bull. Soc. Ch. de France*, 4e série, t. LI-LII, n° 4, 1932, p. 436.

(27) A. MICHEL et A. GIRARD. — *C. R.*, 201, p. 64, 1935.

CHAPITRE IV

DISSOCIATION du SESQUIOXYDE de FER CUBIQUE

Nous avons vu dans les précédents chapitres que le sesquioxyde de fer *cubique* était susceptible de se dissocier à relativement basse température dans le vide en magnétite et oxygène.

Dans ce chapitre, nous faisons une étude qualitative et quantitative de ce nouveau phénomène qu'on peut représenter par l'équation d'équilibre :

$$3\ Fe^2O^3 \text{ cubique} \rightleftarrows 2\ Fe^3O^4 + 1/2\ O^2.$$

Il est important de signaler dès maintenant, pour éviter les objections que l'on pourrait faire, que l'oxyde rhomboédrique soumis aux mêmes conditions se montre parfaitement stable et qu'il ne nous a pas été possible de déceler, après l'essai, par les méthodes les plus sensibles, même une trace infime de magnétite dans cet oxyde.

Les points suivants seront traités successivement :

1° Mesure de la tension d'oxygène sur un oxyde de Malaguti;

2° Dosage manganimétrique et courbes thermomagnétiques d'oxydes de Malaguti dissociés à 300°, 450° et 600° et d'oxyde cubique provenant de lépidocrocites;

3° Dissociation de différents oxydes ferromagnétiques.

1° Mesure de la tension d'oxygène d'un oxyde de Malaguti (Oxyde cubique).

Technique employée. — Nous n'avons pas jugé utile de faire des mesures d'une précision rigoureuse d'autant plus que les chiffres varient beaucoup avec l'origine du produit. Comme nous voulions simplement avoir un ordre de grandeur de la tension, nous avons construit l'appareil suivant peu coûteux avec le matériel dont nous disposions.

Dans le tube laboratoire A (*fig.* 29), chauffé par un four électrique, on plaçait l'oxyde dont on voulait mesurer la tension de dissociation. Le vide primaire était réalisé au moyen d'une pompe à palettes tournant dans de l'huile et le vide très poussé était ensuite obtenu grâce à une trompe à vapeur

de mercure. Les tubes de verre de même composition étaient soudés, tandis que les tubes de verres différents étaient raccordés au moyen de joints en « golaz ». Le tube laboratoire en silice fondue se fixait par un grand rodage graissé à la graisse au caoutchouc et les différentes parties de l'appareil pouvaient être isolées grâce à des robinets à vide à clef creuse également graissés. Plusieurs nacelles contenant du P^2O^5 maintenaient l'intérieur de l'appareil rigoureusement sec.

Au moyen du tube gradué T, on pouvait faire pénétrer dans l'appareil au moment voulu, une quantité connue d'oxygène.

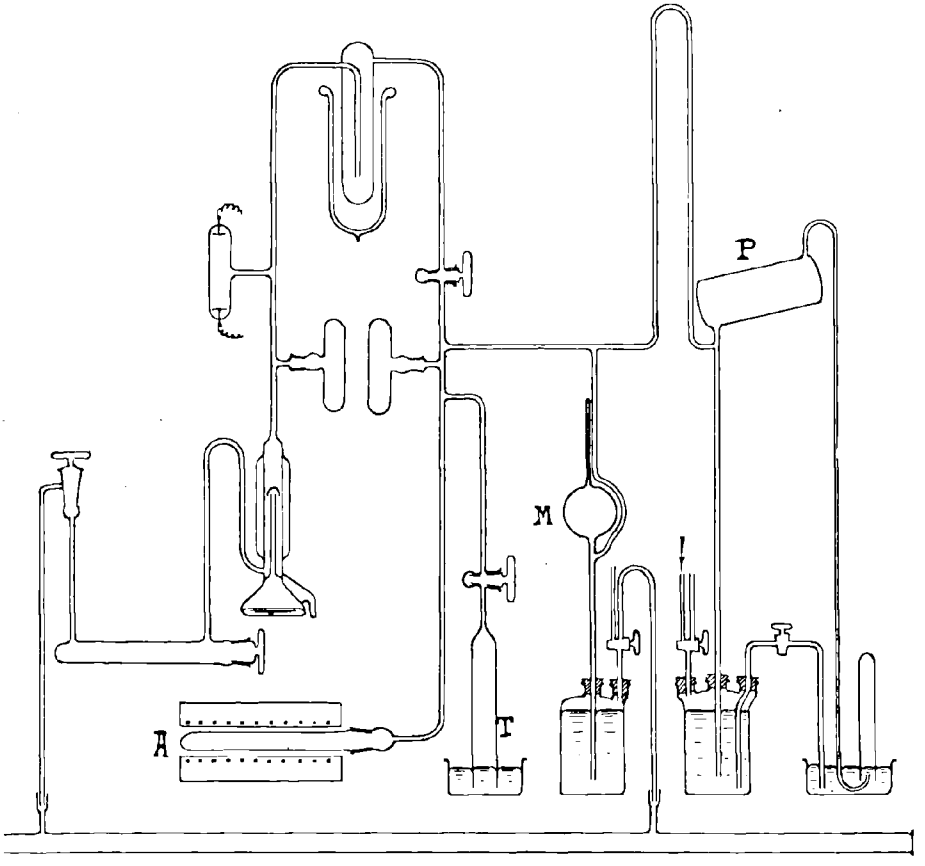


Fig. 29. — Appareil pour la mesure de la tension d'oxygène de l'oxyde de Malaguti

Des tubes de Plücker, placés sur les canalisations secondaires, nous permettaient d'avoir, par l'aspect de la décharge d'une bobine de Ruhmkorff, une idée approximative du vide obtenu.

La mesure de la tension d'oxygène se faisait au moyen d'une jauge de Mac Leod M et l'extraction des gaz pouvait se faire, le cas échéant, à l'aide d'une pompe Topler P.

Le tube laboratoire était chauffé dans un four électrique à enroulement de

fils de RNC 3 sur tube de silice. Des lampes à filaments de fer dans une atmosphère d'hydrogène assuraient le réglage de la température à quelques degrés près. Celle-ci était mesurée par un couple thermoélectrique.

L'étanchéité de l'appareil était parfaite et, pendant l'essai à blanc correspondant au temps de nos expériences, nous n'avons pu déceler aucune variation de pression.

En premier lieu, nous avons préparé de l'oxyde cubique cristallisé en gros grains en utilisant la méthode préconisée par HUGGETT (1). La magnétite était obtenue par réduction à 350°, dans un courant d'hydrogène et de vapeur d'eau, de l'oxyde ferrique précipité par l'ammoniaque ou par la soude et préalablement calciné à 800°.

Avant de réduire l'oxyde ferrique, l'hydrogène purifié par passage sur une toile de platine chauffée au rouge, barbotait dans de l'eau maintenue à 70°. Dans ces conditions, on se trouvait en dessous du point triple de la courbe d'équilibre : $H^2 — H^2O$ et oxydes de fer (2), et la magnétite formée était pure et exempte de FeO.

On oxydait ensuite cette magnétite, chauffée vers 250°, par un courant d'air.

Nous nous sommes vite aperçu que cette méthode de préparation ne pouvait convenir aux recherches que nous poursuivions. En effet, les gaz recueillis au moyen de la Topler et analysés contenaient presque uniquement du gaz carbonique. Pour donner une idée du pouvoir adsorbant de ces oxydes, nous dirons que nous avons recueilli plusieurs dizaines de cm^3 de gaz carbonique pour quelques décigrammes de produit examiné.

Ceci nous interdisait donc toute mesure sur des oxydes précipités ou préparés en dehors du tube laboratoire de l'appareil.

Pour obvier à cet inconvénient, nous avons préparé de la magnétite comme il a été dit plus haut et nous l'avons dégazée dans l'appareil même, servant aux mesures de tension. On effectuait le dégazage à une température supérieure à la température choisie pour les mesures.

Puis, on faisait pénétrer dans l'appareil de l'oxygène pur obtenu par action du permanganate de potassium sur l'eau oxygénée. La magnétite était alors oxydée à 230° par l'oxygène. On laissait refroidir le produit et on vidangeait l'appareil de l'oxygène en excès. Le produit était ainsi exempt de gaz et prêt à servir aux mesures en le portant à la température voulue.

Marche d'une expérience. — Les difficultés rencontrées dans l'adsorption du gaz carbonique à la surface du tube laboratoire et par la poudre étant éliminées, il en restait une autre, à savoir, la transformation rapide de l'oxyde cubique en oxyde rhomboédrique dès que l'on arrive à une température où la tension de dissociation est appréciable. Pour cette raison, nous n'avons fait l'étude de ce système seulement à la température de 400°. 0,400 g d'oxyde cubique cristallisé en gros grains était porté à la température de 400° que l'on

maintenait pendant la durée de l'expérience. La mesure de la pression était faite tous les quarts d'heure.

TEMPS	TEMPÉRATURE	PRESSION en mm de Hg
0′	400°	0,014
15′	—	0,024
30′	—	0,025
45′	—	0,028
1 h	—	0,029
1 h 15	—	0,030
1 h 30	—	0,032
1 h 45	—	0,033
2 h	—	0,035
2 h 15	—	0,036
2 h 30	—	0,037
2 h 45	—	0,038

L'équilibre n'étant atteint que très lentement, nous avons introduit dans l'appareil, alors que la pression était de 0,038 mm de Hg, quelques centimètres

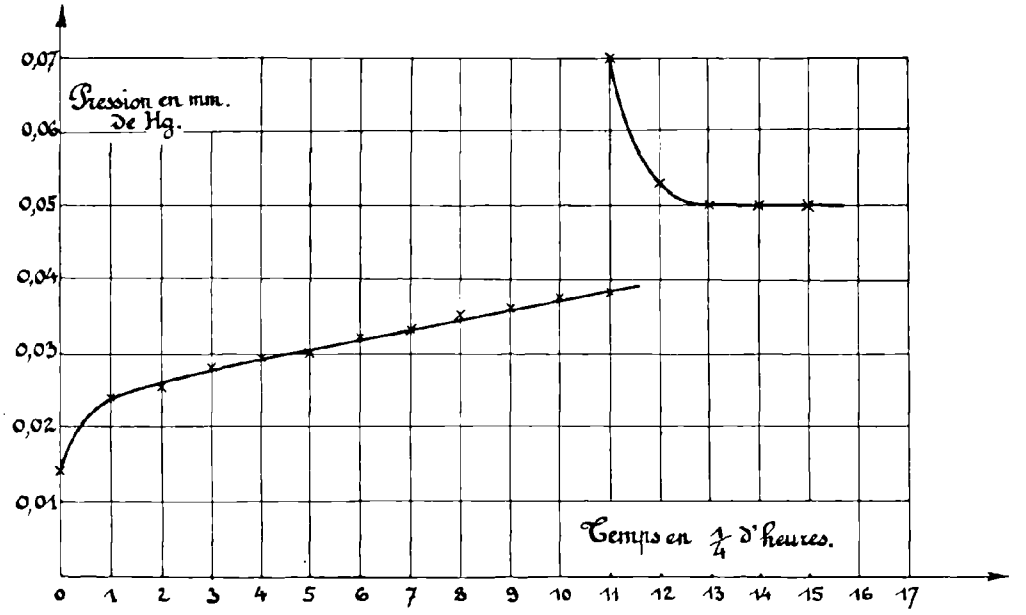


Fig. 30. — Courbes d'équilibre au cours de la dissociation de l'oxyde de Malaguti à 400°.

cubes d'oxygène, de façon à suivre la diminution de pression due à la combinaison de l'oxygène et à obtenir l'autre branche de courbe du système reversible. Après deux minutes, nous avons recommencé les lectures dont les chiffres sont indiqués sur le tableau ci-contre.

TEMPS	TEMPÉRATURE	PRESSION en mm de Hg
0′	400°	0,070
15′	—	0,053
30′	—	0,050
45′	—	0,050
1 h	—	0,050

Sur les courbes d'équilibre de la *figure* 30, le temps 11 en abscisses représente le moment où l'oxygène a été introduit dans l'appareil.

On voit donc qu'à la température de 400°, pour l'oxyde cubique préparé à partir de magnétite oxydée à 250° et cristallisée en gros grains, les réactions inverses se limitent autour d'une pression d'oxygène de 0,05 mm de mercure (3).

2° Dosage manganimétrique et courbes thermomagnétiques d'oxyde de Malaguti dissocié à 300°, 445° et 600°, et d'oxyde cubique provenant de lépidocrocites.

Cette étude a été faite sur les oxydes de Malaguti préparés par oxydation à chaud de la magnétite ou d'oxyde cubique formé par déshydratation de la

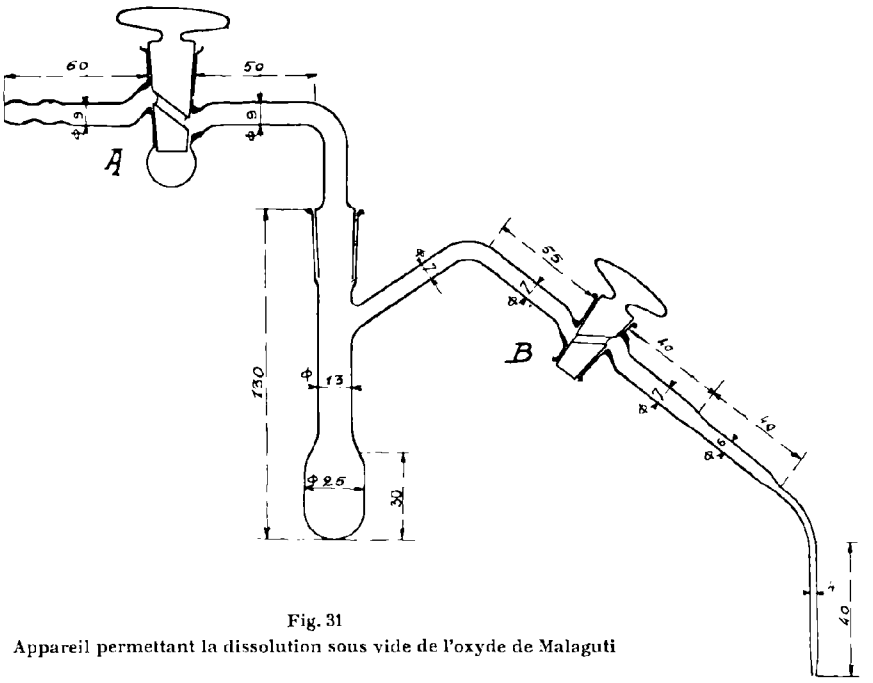


Fig. 31
Appareil permettant la dissolution sous vide de l'oxyde de Malaguti

lépidocrocite. Les courbes thermomagnétiques ont été établies après avoir chauffé le produit pendant une 1/2 heure, dans un vide très poussé (compris

entre le 1/100 et le 1/1 000 de mm de Hg) aux températures choisies pour faire les mesures.

Les produits devant servir à l'obtention des courbes thermomagnétiques étaient préparés en plaçant l'oxyde cubique dans une petite ampoule de Pyrex ou de silice, suivant le cas, qu'on portait à 300° au moyen d'un bain d'étain, à 445° dans de la vapeur de soufre ou à 600° dans un bain de plomb. Les tempé-

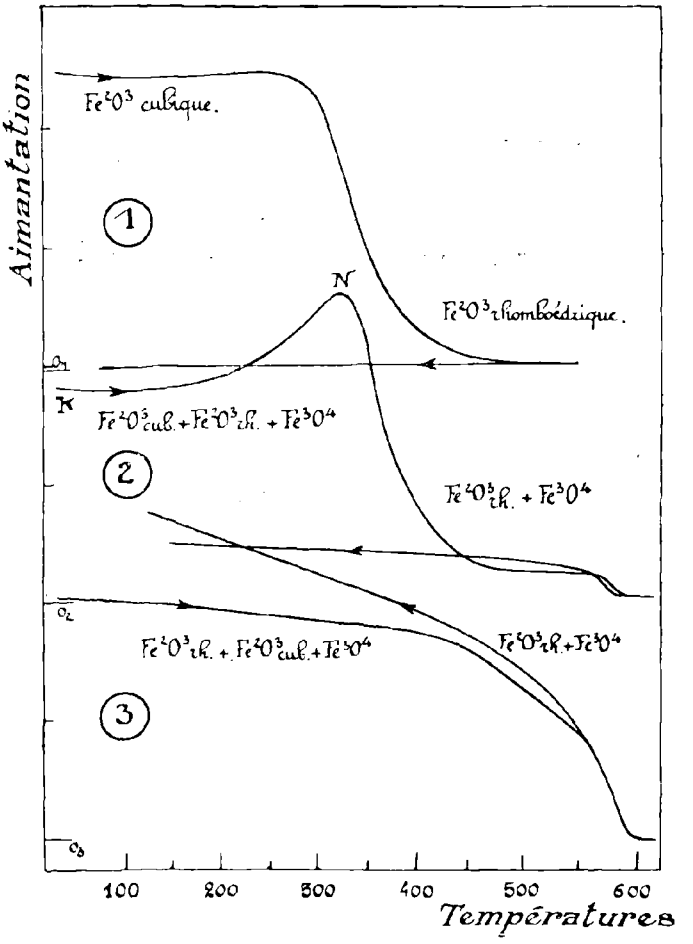


Fig. 32. — Courbe : 1 Analyse thermomagnétique à l'air de l'oxyde de Malaguti
Analyse dans le vide. Courbes : 2 après dissociation à 300°, 3 après dissociation à 445°

ratures des bains d'étain et de plomb étaient mesurées au moyen d'un couple thermoélectrique muni d'un protège-couple.

Cette technique ne convenait plus pour doser le fer ferreux formé par le permanganate de potassium. D'abord il fallait opérer sur de plus grandes quantités d'oxyde et effectuer la dissolution de celui-ci dans l'acide chlorhydrique sans qu'il soit mis en contact avec de l'air. En effet, la magnétite extrêmement fine provenant de la dissociation pouvait s'oxyder à l'air. A cet effet, nous avons utilisé l'appareil en Pyrex représenté sur la *figure* 31 que l'on

raccordait à la canalisation à vide. Pendant la dissociation, le robinet A était ouvert et le robinet B fermé.

Après avoir chauffé le produit 1/2 heure dans le vide à la température choisie, on fermait A et on ouvrait B. L'acide chlorhydrique pénétrait alors

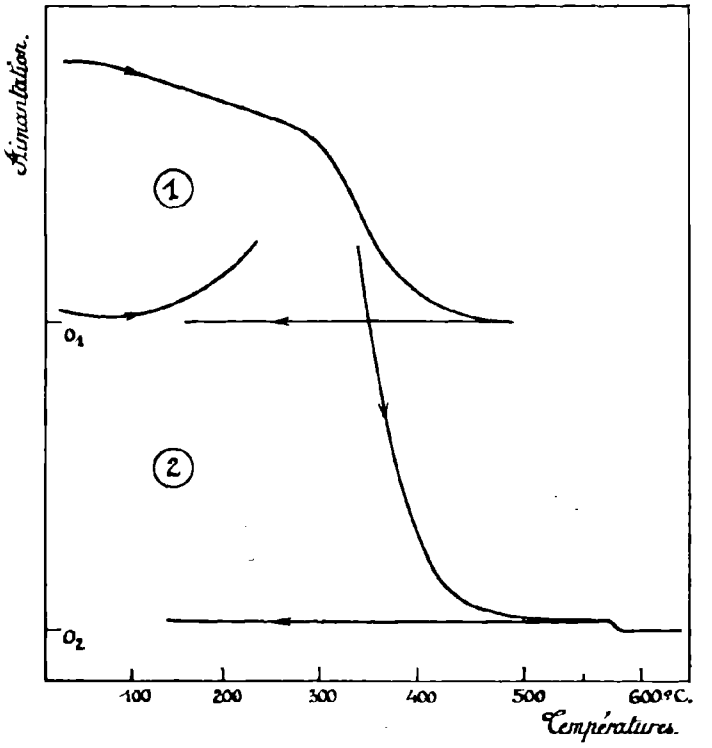


Fig. 33. — Courbe : 1 Analyse thermomagnétique à l'air d'un oxyde de Malaguti
Analyse dans le vide. Courbe 2 après dissociation à 300°

dans le petit ballon et la dissolution de l'oxyde s'effectuait à l'abri de l'air. On dosait ensuite le fer ferreux par le permanganate de potassium comme il a été indiqué.

Dissociation à 300°, *à* 445° *et à* 600° *de l'oxyde de Malaguti. Préparation des oxydes de Malaguti.*

On précipitait l'hydroxyde ferrique de sa solution de nitrate, on le lavait soigneusement et on le calcinait. L'oxyde était ensuite traité comme l'indique le tableau.

Fe^2O^3	TEMPÉRATURE de réduction	TEMPÉRATURE de réoxydation
A	350°	235°
B	500°	220°

Dosage du fer ferreux. — Pour montrer l'influence de la température de chauffage de l'oxyde cubique sur la quantité de magnétite formée, le produit

était porté brutalement aux températures de 300°, 445° et 600°. Le tableau suivant résume nos mesures :

PRODUIT	ETAT CRISTALLIN	TEMPÉRATURE de dissociation	Fe ferreux / Fe total	Fe^3O^4 %
A	bien cristallisé (diagramme de rayons X très net)	300°	0,02	6
		445°	0,06	18
		600°	—	traces

On voit donc que la quantité de magnétite dosée est d'autant plus faible, à partir d'une certaine température, que l'oxyde est porté à plus haute température (3). Ce fait s'explique par la rapide transformation de l'oxyde cubique en oxyde rhomboédrique dès que la température s'élève.

La courbe 1 de la *figure* 32 a été obtenue en chauffant l'oxyde de Malaguti A à l'air; les courbes 2 et 3 sont données par les produits préalablement dissociés à 300° et à 445°.

Les courbes de la *figure* 33 ont été obtenues dans les mêmes conditions en opérant sur un autre échantillon d'oxyde de Malaguti préparé de la même manière; la courbe 2 est donnée par le produit préalablement dissocié à 300°.

L'allure des courbes d'analyse thermomagnétique peut différer sensiblement d'un échantillon à l'autre, comme le montre la *figure* 34, dont les courbes correspondent au produit B.

La courbe des produits dissociés à 600° est représentée sur la *figure* 35. Pour l'enregistrement, on a augmenté la sensibilité de l'appareil, le produit ne contenant que très peu de magnétite. Cette courbe est sensiblement analogue à celle de la magnétite, avec son point de Curie légèrement déplacé.

D'après l'examen de ces différentes courbes, on voit que le phénomène de dissociation se complique par la formation de solutions solides entre les divers oxydes. Ces solutions solides ne sont pas importantes, car la variation de la température du point de Curie de la magnétite est faible et le déplacement des raies des diagrammes X de ces produits est à peine sensible. Par contre, elles peuvent prendre une très grande aimantation dans le champ magnétique.

Le diagramme de rayons X du produit correspondant au point K de la courbe 2 (*fig.* 32) montre les interférences de l'oxyde rhomboédrique et de l'oxyde cubique. Le diagramme correspondant au point N indique simplement que le produit s'est enrichi en oxyde rhomboédrique. La méthode des poudres est donc impuissante à nous renseigner sur la nature de l'anomalie magnétique observée.

Préparation de l'oxyde cubique provenant de la déshydratation de lépidocrocites.

L'hydrate de sesquioxyde de fer était chauffé très lentement dans le vide à la température de déshydratation. Cette opération doit se faire avec

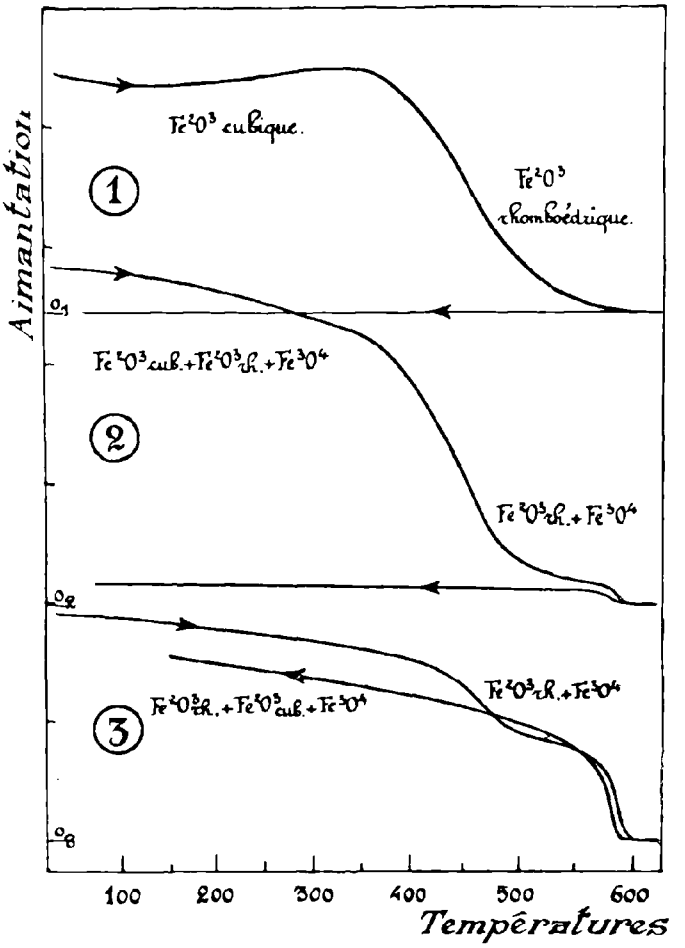


Fig. 34. — Courbe : 1 Analyse thermomagnétique à l'air de l'oxyde de Malaguti B
Analyse dans le vide. Courbes : 2 après dissociation à 300°, 3 après dissociation à 445°.

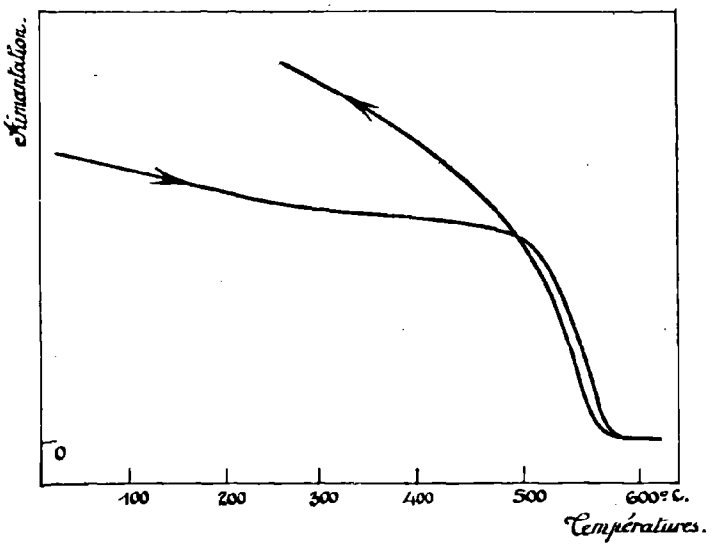


Fig. 35. — Analyse thermomagnétique dans le vide de l'oxyde de Malaguti dissocié à 600°

beaucoup de précaution pour éviter la formation d'oxyde rhomboédrique dès la température du départ de l'eau.

L'oxyde anhydre était ensuite porté rapidement et maintenu 1/2 heure dans le vide à la température de l'expérience.

Dosage du fer ferreux. — Nos essais ont surtout porté sur les deux préparations de lépidocrocite indiquées dans le tableau suivant :

PRODUITS ($Fe^2O^3 . H^2O$) Lépidocrocites	PRÉPARATION DES LÉPIDOCROCITES
A	Oxydation de l'hydroxyde ferreux par l'iodate de soude
B	Rouille (oxydation du fer immergé dans une solution de chlorure d'ammonium aérée)

Comme nous faisons d'abord le rapport ferreux au fer total et que nous déduisons le pourcentage en magnétite de ce rapport, il n'est pas nécessaire de connaître le poids de matière traitée, ni le titre du permanganate utilisé.

Nos résultats sont résumés dans le tableau suivant :

PRODUITS	ÉTAT CRISTALLIN immédiatement après la déshydratation	TEMPÉRATURE de dissociation	Fer ferreux / Fer total	Fe^3O^4 %
A	Cubique microcristallin Raies floues sur le diagramme X	445° 600°	0,077 —	23 traces
B	Cubique microcristallin Raies floues sur le diagramme X	300° 445°	0,092 0,18	28 54

On voit que la quantité de fer ferreux dosée varie avec l'origine du produit et la plus ou moins grande aptitude de l'oxyde cubique, ainsi formé, à se dissocier et à se transformer plus ou moins rapidement en oxyde rhomboédrique stable. Ceci explique aussi que nous n'ayons jamais pu obtenir 100 % de magnétite.

Courbes thermomagnétiques d'oxydes cubiques dissociés provenant de la lépidocricite. Dissociation à 300°.

Nous avons choisi la température de 300° comme température minimum de dissociation, parce que celle-ci se trouve légèrement supérieure à la température de déshydratation des lépidocrocites. Nous avons d'ailleurs vérifié par une analyse thermique que le produit ne contenait plus d'eau. Les courbes ont été établies après avoir chauffé sous vide le produit dans une petite ampoule, ainsi que nous l'avons dit précédemment.

Les préparations sont indiquées sur le tableau suivant :

PRODUITS	PRÉPARATION DES LÉPIDOCROCITES	TEMPÉRATURE de dissociation	COURBES THERMOMAGNÉTIQUES (*figure* 36)
A	Oxydation de l'hydroxyde ferreux par IO^3Na	300°	1
B	Rouille	300°	2
C	Oxydation lente par l'air en milieu acide de $Fe(OH)^2$	300°	3
D	Oxydation par l'air de FeS humide	300°	4

Les phénomènes représentés par les courbes de la *figure* 36 semblent assez complexes. D'abord, le produit est ferromagnétique et le diagramme de rayons X nous indique qu'il est constitué par un mélange d'oxyde rhomboédrique et d'oxyde cubique plus ou moins dissocié en magnétite. Par chauffage, l'aimantation décroît pour augmenter brusquement vers 325° et diminuer ensuite rapidement; puis, le point de Curie de la magnétite est signalé à une température légèrement trop forte vers 580°. Au refroidissement, la branche de courbe est analogue à celle de la magnétite, sauf en fin de refroidissement. En effet, aux basses températures, le produit prend une aimantation de plus en plus grande. Le diagramme de rayons X du produit correspondant au point M est sensiblement le même que celui correspondant au point O.

L'interprétation de tels phénomènes est assez délicate. Toutefois, nous pensons que par suite de l'extrême finesse des grains, l'anomalie signalée sur les courbes à 325° serait due à la formation de solutions solides entre les oxydes. Cette hypothèse semble être confirmée par le déplacement du point de Curie de la magnétite et la courbe de la *figure* 37 qui a été obtenue avec un produit dissocié, mais analysé à l'air. On voit que le phénomène est fortement diminué par suite de l'oxydation de la magnétite.

Dissociation à 445°. — Les préparations des produits étudiés sont indiquées sur le tableau suivant :

PRODUITS	PRÉPARATION DES LÉPIDOCROCITES	TEMPÉRATURE de dissociation	COURBES THERMOMAGNÉTIQUES (*figure* 38)
A	Oxydation de l'hydroxyde ferreux par IO^3Na	445°	1
B	Rouille	445°	2
C	Oxydation lente à l'air en milieu acide de $Fe(OH)^2$	445°	3
E	Lépidocrocite naturelle	445°	4

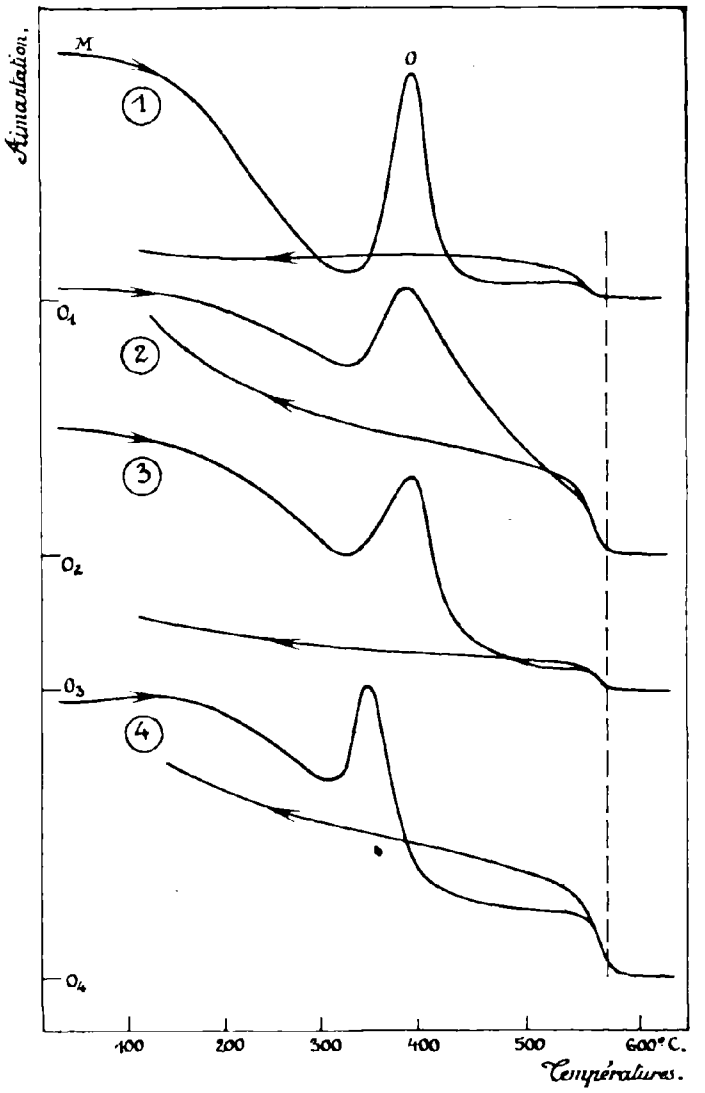


Fig. 36. — Analyse thermomagnétique dans le vide, d'oxydes cubiques dissociés à 30
Courbes : 1 préparation A, 2 préparation B, 3 préparation C, 4 préparation

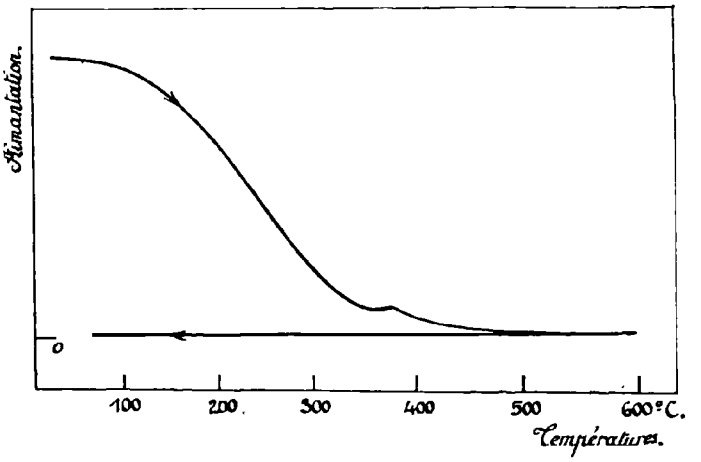


Fig. 37. — Analyse thermomagnétique à l'air, de la préparation A dissociée à 300°

Les courbes thermomagnétiques 1, 2 et 3 de la *figure* 38 diffèrent peu entre elles. Elles indiquent toutes le point de Curie de Fe^3O^4 à une température légèrement supérieure et sur la branche de courbe au refroidissement, l'augmen-

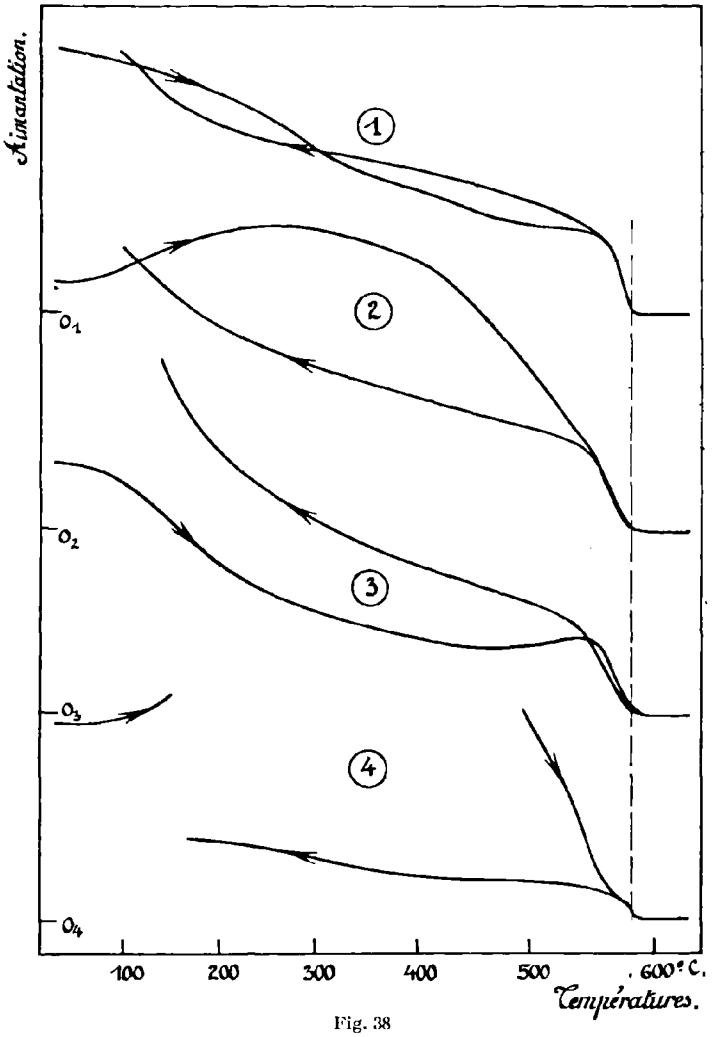


Fig. 38
Analyse thermomagnétique dans le vide, d'oxydes cubiques dissociés à 445°
Courbes : 1 préparation A, 2 préparation B,
3 préparation C, 4 préparation E

tation de l'aimantation à basse température déjà signalée. Ces courbes sont caractéristiques de la solution solide Fe^2O^3 rh.Fe^3O^4 déjà formée à basse température par chauffage préalable dans le vide à 445°.

Si on recommence un second cycle de chauffage, on obtient la courbe de la *figure* 39. La solution solide étant formée et homogénéisée sous l'effet du recuit, les deux branches de la courbe sont superposées.

La courbe 4 (*fig.* 38), donnée par les produits de déshydratation de la lépidocrocite naturelle, est beaucoup moins nette par suite de la teneur extrêmement faible en magnétite de l'oxyde. En effet, la déshydratation dans le vide de la lépidocrocite naturelle conduit plus facilement à l'oxyde rhomboédrique

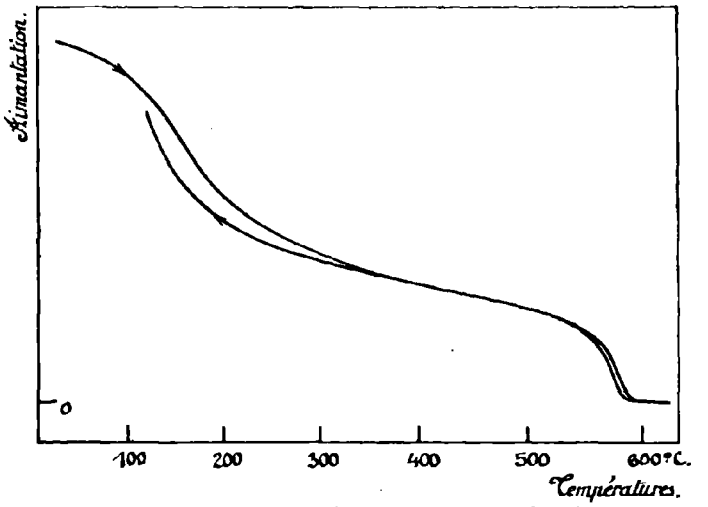


Fig. 39. — Second cycle effectué après les cycles 1, 2, 3, de la *fig.* 36

et la petite quantité d'oxyde cubique qui prend naissance est très peu dissociable.

Les spectrogrammes de rayons X, donnés par les produits ayant servi à à établir les courbes 1, 2 et 3, indiquent la présence dans ces produits de sesquioxyde de fer rhomboédrique et de magnétite. Par contre, le diagramme X

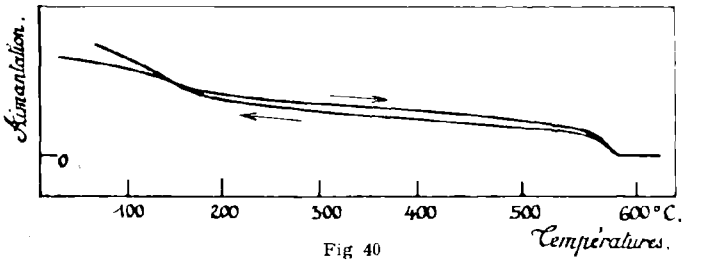


Fig 40

Analyse thermomagnétique des produits A et C après dissociation à 600°. Sensibilité ordinaire $\times 5$

du produit ayant servi à établir la courbe 4 ne montre que les raies dues à l'oxyde rhomboédrique. Comme nous le verrons plus loin, la solubilité de Fe^2O^3rh. dans Fe^3O^4 est très faible et lorsque la limite est atteinte, les diagrammes de rayons X indiquent la présence des deux constituants.

Dissociation à 600°. — Si on porte à 600° un oxyde cubique qui n'est stable que jusqu'à 525 ou 550°, il se transforme rapidement en oxyde rhomboédrique. Par conséquent, la quantité de magnétite formée par dissociation de

l'oxyde cubique ne peut être que très faible. C'est bien ce que l'on constate par l'analyse thermomagnétique et l'analyse chimique. Toutefois, il faut remarquer que même dans ces conditions, la rouille donne un oxyde plus facilement dissociable et la courbe obtenue est analogue à la courbe de la *figure* 39.

Les courbes fournies par les produits A et C sont identiques. La *figure* 40 représente l'une de ces courbes pour lesquelles il a fallu augmenter cinq fois la sensibilité de l'appareil enregistreur. L'allure de cette courbe et le point de Curie à 580° indiquent la présence dans le produit d'une très petite quantité de solution solide Fe^2O^3 rh.-Fe^3O^4 (3)„ évidemment homogénéisée et recuite, puisque préalablement chauffée à 600°. Le diagramme X d'un tel produit ne présente que les raies de l'oxyde rhomboédrique bien cristallisé.

3° Dissociation de différents oxydes ferromagnétiques.

L'allure des courbes thermomagnétiques d'oxydes de fer ferromagnétiques peut changer beaucoup suivant le mode de préparation. Nous avons pu obtenir

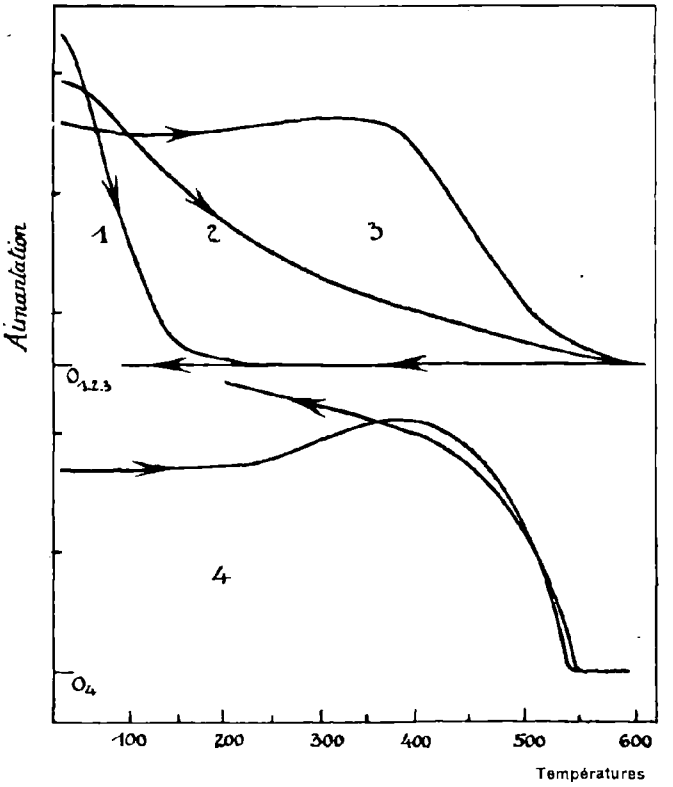


Fig. 41. — Analyse thermomagnétique de l'oxyde cubique obtenu par oxydation rapide de $Fe(OH)^2$ par H^2O^2 en milieu alcalin. Influence de la grosseur des cristaux

des oxydes cubiques de grosseurs de grains très variables et montrer ainsi l'influence de la grosseur des particules sur les propriétés magnétiques de ces oxydes (*fig.* 41) (4).

Les différentes préparations sont indiquées dans le tableau suivant :

PRODUITS	MODES DE PRÉPARATION	RAIES DU DIAGRAMME X	COURBES THERMO-MAGNÉTIQUES (*fig.* 41)
A	Oxydation rapide de Fe $(OH)^2$ ou de FeS en milieu alcalin par l'eau oxygénée ou de Fe^3O^4 microcristallin par l'air.	Aucune raie du système cubique	1
B	Oxydation à l'ébullition par le persulfate d'ammonium de Fe^3O^4 précipité (oxydation par l'air à très basse température de Fe^3O^4 précipité, lavé et séché.	Raies très floues du système cubique	2
C	Oxydation vers 220° de Fe^3O^4 obtenu par réduction à 500°.	Raies très nettes du système cubique	3
D	Déshydratation de l'hydrate de Van Bemmelen, oxyde très stable préalablement chauffé vers 650°.	Raies très nettes du système cubique	4

La préparation A possède, en outre, certaines propriétés curieuses : cet oxyde perd irréversiblement vers 200° ses propriétés ferromagnétiques sans qu'il soit possible de mettre en évidence par la méthode des poudres la présence des particules cubiques et, par suite, leur grossissement au cours du chauffage. La même particularité se retrouve avec la préparation B, bien que cet oxyde soit plus stable que le précédent. Les raies de l'oxyde cubique n'apparaissent pas plus nettement pendant le chauffage.

L'oxyde de la préparation A, dissocié dans le vide à 218° et analysé dans le vide, donne la courbe 1 de la *figure* 42. Au début, l'aimantation est faible par suite de la faible teneur en magnétite du produit dissocié, puis vers 300°, on observe une augmentation notable de l'aimantation due à la formation de la solution solide Fe^2O^3 rh.Fe^3O^4. Nous verrons que cette courbe est tout à fait comparable à la courbe obtenue en mélangeant quelques % de magnétite à du sesquioxyde de fer ordinaire. En prenant certaines précautions, il est possible de dissocier l'oxyde A à 445°, c'est-à-dire à une température supérieure à sa transformation en oxyde stable, comme le montre la courbe 2 et l'analyse chimique qui nous a permis de doser 36 % de magnétite dans cet oxyde (4). L'analyse aux rayons X confirme ces résultats. Mais, si on chauffe préalablement le produit à l'air, vers 300°, ce produit ne se laisse plus dissocier et la courbe d'analyse thermomagnétique est représentée par une horizontale n'affectant aucune anomalie.

Les préparations B et D, dissociées à 445°, donnent les courbes de la *figure* 43. On voit que la quantité de magnétite formée est faible. La stabilité de l'oxyde cubique a donc une grande influence sur l'aptitude à la dissociation de cet oxyde.

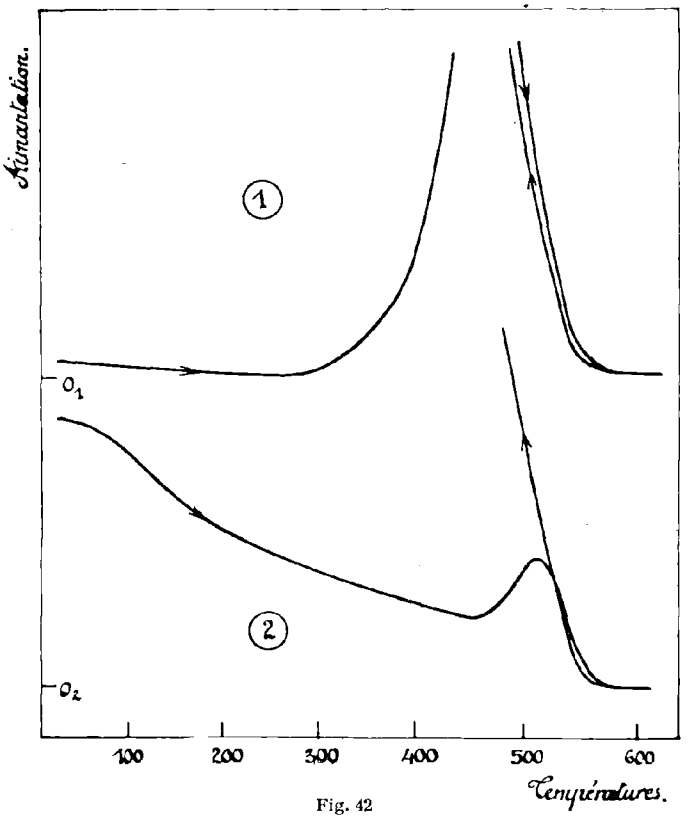


Fig. 42

Analyse thermomagnétique dans le vide de l'oxyde cubique obtenu par oxydation de $Fe(OH)^2$ par H^2O^2. Courbes : 1 après dissociation à 218°, 2 après dissociation à 445°

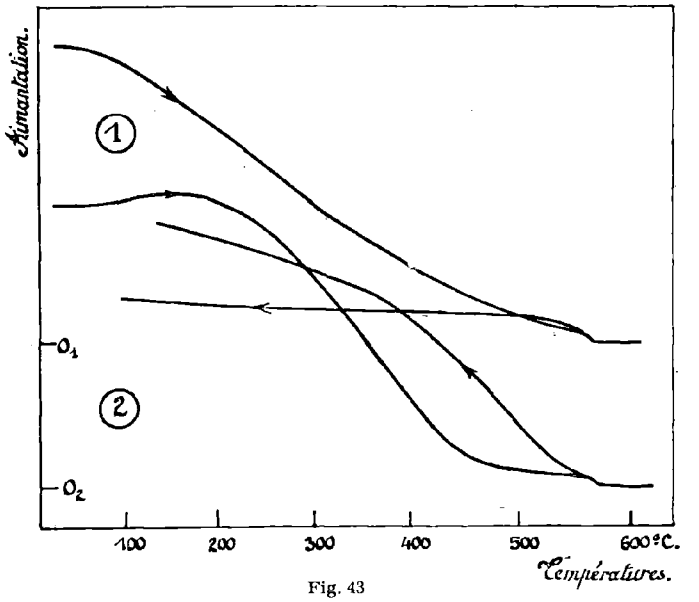


Fig. 43

Analyse thermomagnétique dans le vide des préparations B et D après dissociation à 445°
Courbes : 1 préparation B, 2 préparation D

CONCLUSIONS

Nous avons montré que l'oxyde cubique possède la propriété de se dissocier dans le vide à relativement basse température et on a pu observer qu'à la température de 400°, pour un oxyde de Malaguti préparé en gros grains, les réactions inverses $3\,Fe^2O^3$ cubique $\rightleftarrows$ $2\,Fe^3O^4 + 1/2\,O^2$ se limitent autour d'une pression d'oxygène de 0,05 mm de mercure.

Les courbes thermomagnétiques et l'analyse chimique confirment bien le phénomène de dissociation et montrent que l'aptitude que possède un oxyde cubique à se dissocier dépend de son origine.

Soumise aux mêmes conditions de chauffage dans le vide que les autres hydrates, la rouille donne une plus grande quantité de magnétite.

Nous n'avons jamais obtenu une dissociation totale, une certaine quantité d'oxyde cubique se transforme au chauffage en oxyde rhomboédrique.

L'existence de solutions solides peuvent également abaisser la tension de dissociation.

La méthode de dissociation permet d'identifier l'oxyde cubique micro-cristallisé.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Huggett. — *Thèse*, Paris, 1928.

(2) G. Chaudron. — *Ann. de Chimie*, 13, 5, 1921.

(3) A. Girard et G. Chaudron. — *C. R.*, t. 196, p. 406, 1933.

(4) A. Girard et G. Chaudron. — *C. R.*, t. 196, p. 925, 1933.

(5) A. Girard et G. Chaudron. — *Bull. Soc. Chim. de France*, 4e série, t. LI-LII, n° 12, p. 1543, 1932.

CHAPITRE V

NATURE des PRODUITS de CORROSION du FER

Introduction.

Nous avons déjà montré, chapitre I, que le produit primaire d'oxydation du fer en milieu humide est l'hydroxyde ferreux. L'oxydation de ce corps donne la rouille qui est un mélange complexe, comme l'étude du chapitre II pouvait nous le faire supposer.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les constituants de la rouille produite sur le fer; ce métal étant oxydé dans différentes conditions, il était logique de s'attendre à retrouver les corps précédemment étudiés

Les mécanismes d'oxydation de $Fe(OH)^2$ vont nous permettre d'interpréter les résultats de nos essais.

Comme précédemment, nous envisagerons les facteurs qui règlent l'oxydation de l'hydrate ferreux, l'arrivée plus ou moins rapide et l'état de l'oxygène, la température et, enfin, le p_H de la solution dans laquelle se trouve immergé le métal.

Toutefois, comme on opère dans des limites de p_H très restreintes (pour éviter le dégagement spontané d'hydrogène en milieu trop acide ou la protection du métal en milieu trop alcalin), le p_H sera donc un facteur variant dans des limites très étroites.

Les fers spéciaux donnent par attaque des rouilles contenant des petites quantités d'oxydes étrangers. Il était intéressant de se rendre compte si ces additions jouaient un rôle dans les réactions étudiées.

Nature des rouilles fournies par la corrosion électrochimique du fer.

a) *L'oxygène sature la solution à la pression atmosphérique.* — Une plaquette de fer pur dépolie et dégraissée était suspendue dans une solution de chlorure de sodium à 3 % où barbotait de l'air.

Dans ces conditions, nous avons pu recueillir au bout de quelques heures de la rouille jaune d'or à l'aspect gélatineux, en suspension dans le liquide.

L'analyse thermomagnétique et thermique montre que cet oxyde est constitué par de la lépidocrocite (1) et de l'hydroxyde ferrique (courbe 1, *fig.* 45).

La teneur du produit en lépidocrocite augmente avec le temps, comme l'indiquent les courbes 1, 2, 3 de la *figure* 41. Nous verrons plus loin l'explication de ce phénomène.

L'oxyde adhérent à la plaquette de fer contenait, en outre, de la magnétite (2). Si on prolonge l'expérience, la couche d'oxyde se détache de la plaquette de fer et la magnétite vient souiller l'oxyde déposé en suspension dans la liqueur (courbe 2, *fig.* 45).

La corrosion par une goutte de solution saline conduit aux mêmes résultats.

Remarque. — D'après le tableau suivant qui résume une série d'expériences avec une solution de chlorure de sodium, on constate que la solution tend vers l'alcalinité au fur et à mesure que se poursuit la corrosion.

TEMPS D'IMMERSION	*p*H AVANT	*p*H APRÈS
8 h	6	6,6
22 h	6	7,2
44 h	6	7,3
120 h	6	7,4
198 h	6	7,5

b) *L'oxygène est « atomique » ou en très grand excès.* — 1° A 200 cm³ d'une solution de chlorure de sodium à 1,5 %, on ajoutait 2 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes. La plaquette de fer dépolie et dégraissée était immergée verticalement dans la solution. Après un temps d'attaque de 1,30 h, on ajoutait à nouveau 2 cm³ d'eau oxygénée. Au bout de 3 heures, nous avons recueilli la rouille en suspension dans la liqueur et l'oxyde adhérent au métal, et nous les avons analysés séparément. Ils ne contenaient pas de lépidocrocite, mais étaient uniquement constitués de sesquioxyde de fer microcristallisé.

Nous avons également analysé la rouille obtenue par l'action sur le fer d'une goutte de solution saline, au centre de laquelle on faisait arriver de l'eau oxygénée au moyen d'un tube de verre capillaire. Dans ces conditions, la rouille se forme rapidement et donne une courbe thermomagnétique absolument régulière. La lépidocrocite n'entre donc pas dans la composition de cette rouille.

2° Nous avons opéré dans la bombe décrite par Herzog (3), en utilisant des pressions d'oxygène de 30 et 70 kg. La plaquette de fer, de 3 cm de large sur 6 cm de long, soumise à la corrosion pendant 12 à 15 heures, était disposée verticalement suivant sa plus petite dimension dans un cristallisoir contenant la solution de chlorure de sodium à 1,5 %. De cette façon, la concentration en oxygène de la solution était à peu près uniforme et cela évitait au début la formation de « cloques » à la surface du métal et, par suite, la présence de fer ferreux dans l'oxyde.

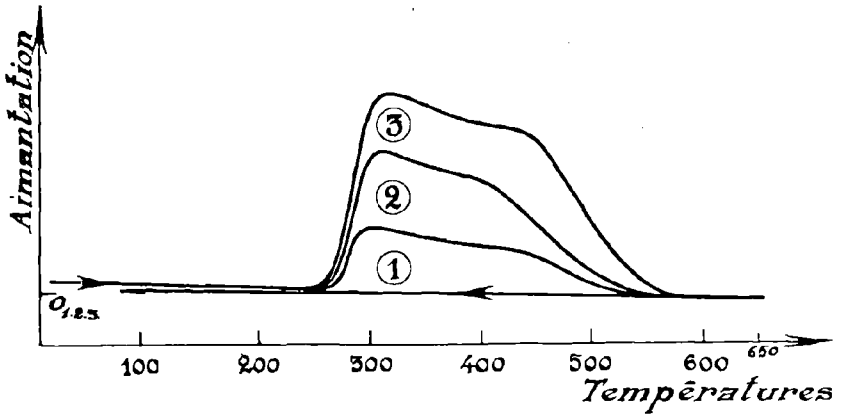


Fig. 44
Analyse thermomagnétique de la rouille formée dans une solution de Cl Na à 3 %
Courbes : 1 rouille de 8 h, 2 rouille de 44 h, 3 rouille de 198 h

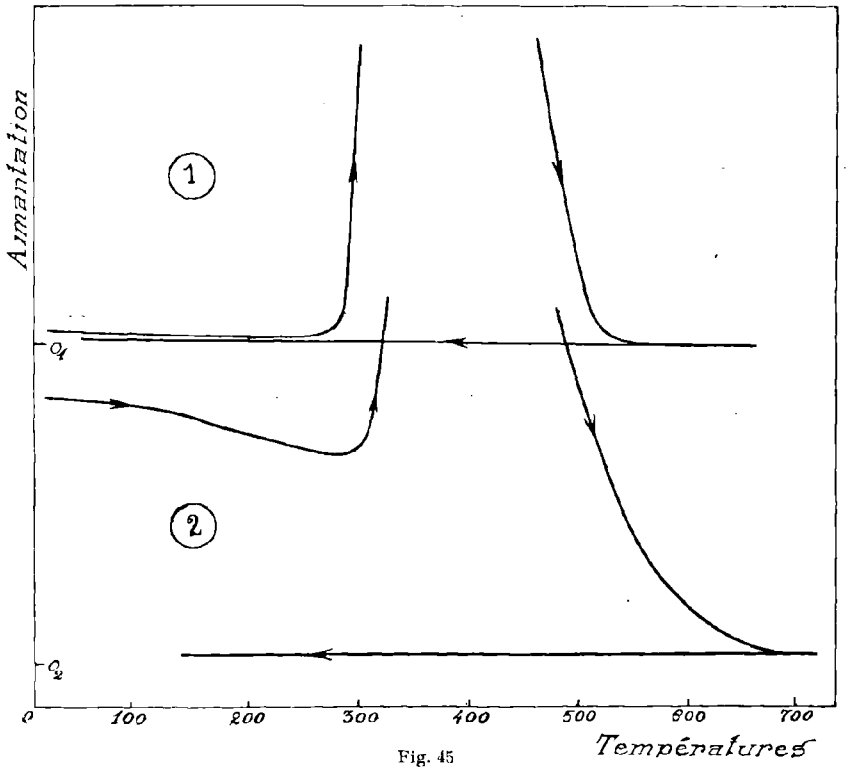


Fig. 45
Analyse thermomagnétique du produit d'oxydation du fer par action prolongée d'une solution de Cl Na à 3 %
Courbes : 1 rouille exempte de magnétite, 2 rouille contenant de la magnétite

La rouille ainsi formée en quelques heures en présence d'un excès d'oxygène ne contient sensiblement pas de lépidocrocite. La courbe d'analyse thermomagnétique est régulière et ne présente aucune anomalie. Cette rouille est surtout constituée d'oxyde ferrique colloïdal ou microcristallisé et, parfois, d'un peu de goethite (2).

Influence de la température. — La nature des produits de corrosion du fer varie beaucoup avec la température.

De la température ambiante jusqu'à 70° environ, la rouille qui se forme par attaque d'une plaquette de fer immergée dans une solution de chlorure de sodium où barbote de l'air est principalement constituée de lépidocrocite et de magnétite.

Au-dessus de 80°, la rouille est formée de sesquioxyde de fer anhydre présentant l'aspect de petites plaquettes.

Au-dessus de 70°, la lépidocrocite n'entre donc plus dans la composition de la rouille.

Enfin, nous avons constaté que la teneur en magnétite d'une rouille augmente avec la température.

ANNEXE I

Corrosion par l'eau de mer. — Les produits d'oxydation du fer qui se forment par immersion du métal dans l'eau de mer donnent la courbe thermomagnétique classique de la rouille contenant de la lépidocrocite et de la magnétite. Il ne nous a pas été possible de déceler dans cette rouille la présence de ferrite de magnésium, composé qui aurait pu se former par précipitation du chlorure de magnésium contenu dans l'eau de mer.

La plaquette de fer présente aux endroits cathodiques des dépôts blancs de magnésie; celle-ci n'est donc pas absorbée par la rouille.

Nature des produits de corrosion des fers spéciaux. — Les plaquettes de fers spéciaux au nickel ou au chrome étaient corrodées, comme dans le cas du fer ordinaire, soit par immersion dans une solution de chlorure de sodium à 3 % où barbotait de l'air, soit par immersions et émersions alternées toutes les 1/2 heures dans la même solution.

La tableau suivant résume nos expériences en ce qui concerne les fers au nickel.

COMPOSITION DU MÉTAL	SOLUTION SALINE	GENRE d'AÉRATION	TEMPS	FIGURES
Ni 6 %	NaCl 3 %	Barbotage d'air	10 jours	n° 46
Ni 34 %	NaCl 3 %	Immersions et émersions alternées	10 jours	

La courbe thermomagnétique 1 de la *figure* 46 a été obtenue en chauffant à l'air la rouille qui se présentait sous la forme de petits grains couleur rouge brun. On peut y reconnaître les anomalies dues à la présence de la lépidocrocite. Au cours du refroidissement, le corps prend une grande aimantation dans le champ magnétique, par suite de la formation d'une petite quantité de ferrite de nickel (4).

Le second cycle représenté par la courbe 2 confirme bien cette interprétation, bien que la méthode des poudres de Debye et Sherrer soit impuissante à déceler une si faible quantité de ferrite mélangée à d'autres corps.

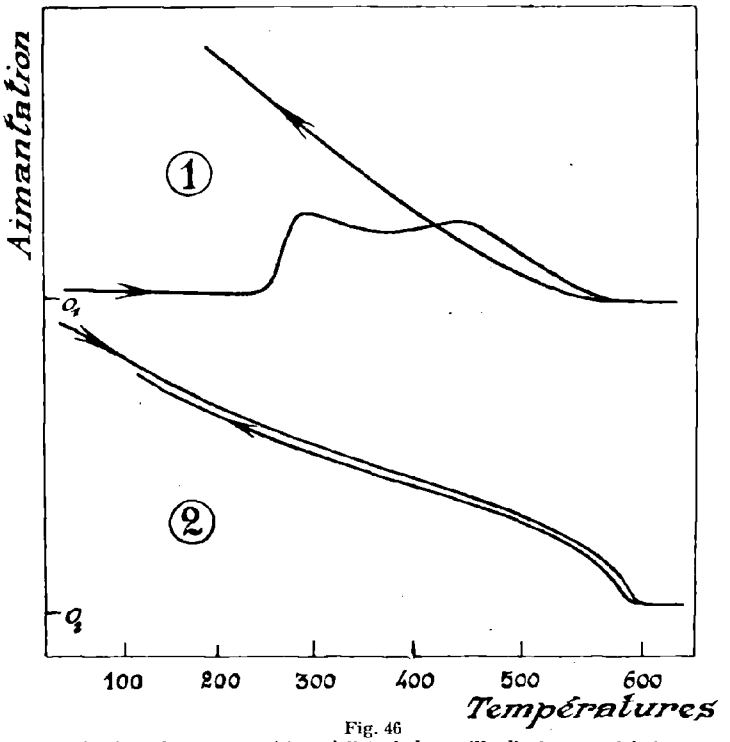


Fig. 46
Analyse thermomagnétique à l'air de la rouille d'aciers au nickel.
Courbes : 1 premier cycle, 2 second cycle

Il est intéressant de remarquer que dans ces rouilles, le ferrite n'est pas formé; il n'apparaît qu'après recuit. On se trouve donc en présence d'un mélange d'oxyde de fer et d'oxyde de nickel.

Une série d'expériences réalisées avec des fers au chrome nous a donné la confirmation des résultats énoncés ci-dessus en ce qui concerne l'état des oxydes dans les rouilles non recuites de fers spéciaux.

Il importait surtout de montrer que le ferrite stable ne préexistait pas dans la rouille. Ce fait, facilement prévisible, a d'ailleurs été observé au cours de l'oxydation de l'hydroxyde ferreux en présence de sels étrangers.

ANNEXE II

Oxydation des fers recouverts d'une pellicule de laminage. — En général, si la pellicule de laminage est continue et adhérente, elle joue un rôle protecteur pendant un certain temps. Si elle présente des défauts ou si le métal est décapé par endroits, la corrosion est accélérée au début par la formation de piles. Les parties de la surface métallique recouvertes de la pellicule forment des zones cathodiques.

Les courbes de potentiel de dissolution, fer décapé et fer recouvert de sa pellicule, montrent que finalement on aboutit au même potentiel négatif dans les deux cas lorsque la rouille s'est formée sur le métal.

Par l'analyse thermomagnétique, nous avons identifié la nature des constituants de ces pellicules de laminage qui sont formées de protoxyde de fer (FeO) et de magnétite Fe^3O^4.

CONCLUSIONS

On retrouve dans l'oxydation du fer en milieu humide les produits d'oxydation de l'hydroxyde ferreux étudié dans les précédents chapitres : l'oxyde ferrique ordinaire, la goethite, la lépidocrocite et la magnétite. Les deux facteurs principaux agissant sur la nature de la rouille sont évidemment la vitesse d'arrivée de l'oxygène sur le métal (et état de l'oxygène) et la température.

Les rouilles qui recouvrent les fers spéciaux contiennent les mêmes constituants; les ferrites ne se forment que par chauffage des mélanges d'oxydes.

Nous avons établi la constitution de quelques pellicules de laminage. Celles-ci retardent, mais n'empêchent pas la formation de la rouille. Les courbes potentiel-temps établies indiquent finalement la même valeur très négative (fer actif — 0,7 volt) du fer recouvert de rouille ou du fer recouvert de sa pellicule de laminage, après formation de rouille.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Huggett et G. Chaudron. — 8e *Congrès de Chimie Industrielle*, 1928.
G. Chaudron. — *Ch. et Ind.*, vol. 26, n° 2, 1931.

(2) A. Girard et G. Chaudron. — *Bull. Soc. Ch. de France*, 4e série, t. XLIX-L, n° 7, p. 1 028, 1931.

(3) E. Herzog. — *Thèse*, Lille, 1932.

(4) H. Forestier et G. Chaudron. — *C. R.*, 182, p. 777, 1926.

CHAPITRE VI

ACTION de la ROUILLE sur le FER

Introduction.

On a souvent pensé que la rouille pouvait agir sur le fer par suite d'une réaction de réduction, l'oxygène venant constamment réoxyder le produit de la réaction.

EVANS (1) estime que la rouille joue le même rôle qu'une matière poreuse quelconque, elle protège le métal contre l'arrivée d'oxygène et crée ainsi une zone anodique qui se corrode.

Il s'agissait d'étudier le premier type de réaction en éliminant l'effet Evans.

Expériences préliminaires.

Si l'on place en tubes scellés dans de l'eau distillée exempte d'oxygène des plaquettes de fer recouvertes d'hydroxyde ferrique, de lépidocrocite ou de goethite artificielles, on constate au bout d'un certain temps la transformation partielle de ces oxydes en magnétite. La nature de l'oxyde semble donc ne pas avoir d'influence sur le mécanisme de cette réduction.

En premier lieu, il importait de savoir si la magnétite provenait d'une action directe des oxydes ferriques sur le fer ou si la réduction n'était pas due à l'hydrogène cathodique. Nous avons pensé que si le fer pouvait réduire la rouille à la température ordinaire, d'autres métaux plus oxydables devaient permettre, *a fortiori*, la même réaction. Nous avons essayé le zinc, l'aluminium, le magnésium et aussi d'autres métaux comme le nickel.

Par l'analyse thermomagnétique, on ne constate dans aucun de ces cas une réduction du sesquioxyde de fer.

Parmi les contre-expériences, nous mentionnerons l'immersion dans une solution de soude normale désaérée d'une plaquette de fer recouverte d'hydroxyde ferrique. Dans ce cas, le résultat fut négatif, nous n'avons pu déceler aucune trace de magnétite.

Dans l'explication du processus de formation de la magnétite, au sein de la rouille, il faut rejeter l'hypothèse de la réduction par l'hydrogène et l'hypothèse d'une réduction directe de la rouille par le métal.

La seule hypothèse restant vraisemblable était d'admettre une combinaison entre l'oxyde ferreux et l'oxyde ferrique avec formation de magnétite.

Expérience clef.

L'expérience, dont nous indiquons le dispositif sur la *figure* 47, montre que la réduction peut s'effectuer sans qu'il y ait contact entre le fer et l'oxyde ferrique (3).

Dans un tube de verre A, on dispose de l'oxyde ferrique lavé à l'eau distillée et bouillie; dans un autre tube B, soudé au premier, on met de l'eau bidistillée. On fait le vide dans l'appareil, une plaquette de fer étant préalablement introduite et maintenue en haut du tube A.

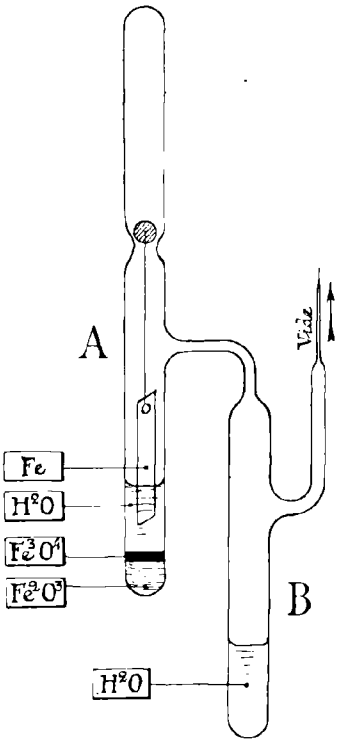


Fig. 47
Réduction à distance de la rouille par le fer

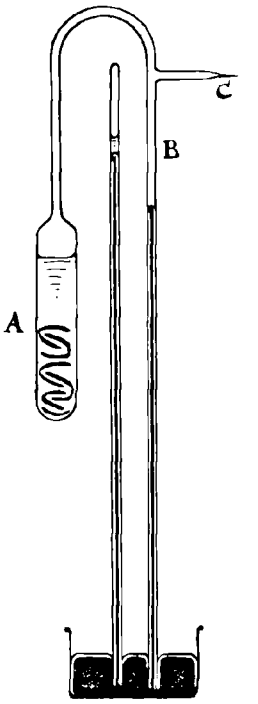


Fig. 48. — Réaction du fer sur l'eau à la température ordinaire

Après 20 minutes d'ébullition dans le vide, on ferme au chalumeau le tube relié à la pompe à vide; l'appareil est, de ce fait, isolé de l'atmosphère. On fait alors passer dans le tube A une partie de l'eau contenue dans le tube B (1). Quand l'oxyde ferrique est déposé, on descend doucement à l'aide d'un aimant la plaquette de fer, en ayant soin de ne pas agiter le liquide. La longueur du fil est calculée de façon que la partie inférieure de la plaquette métallique se trouve à quelques millimètres (4 ou 5) de la surface de l'oxyde déposé.

(1) Il est nécessaire, au début de l'expérience, de mettre la rouille dans un tube et l'eau dans l'autre, pour qu'au cours de l'ébullition il ne se produise pas de projections susceptibles de venir en contact avec le métal.

Au bout d'un certain temps (quelques jours), on observe, à la partie supérieure du dépôt rouge brun (rouille), l'apparition d'une couche d'oxyde, Fe^3O^4, noire et magnétique.

On démontre ainsi les réactions suivantes :

$$Fe + 2\,H^2O = Fe\,(OH)^2 + H^2$$

$$Fe\,(OH)^2 + Fe^2O^3 = Fe^2O^3\,.\,FeO \text{ (magnétite noire)} + H^2O.$$

On peut conclure de cette expérience qu'il y a réaction de l'hydroxyde ferreux sur la rouille.

On peut d'ailleurs constater lorsque l'on brise le tube, que la plaquette est enrobée d'une pellicule d'oxyde ferreux blanc.

Les réactions ci-dessus montrent que le fer est susceptible de décomposer l'eau à la température ordinaire (voir également expérience *figure* 48).

Remarque. — Nous avons voulu nous rendre compte de l'importance de la réaction de décomposition de l'eau par le fer à la température ordinaire.

Du fer immergé dans de l'eau bidistillée bouillie exempte d'oxygène donne lieu à un dégagement gazeux.

L'analyse sur la cuve à mercure nous a montré que ce gaz était de l'hydrogène (4).

La réaction du fer sur l'eau rigoureusement privée d'oxygène a lieu dans une ampoule de verre en relation avec une chambre barométrique (*fig.* 48); les dénivellations du mercure en tenant compte de la pression atmosphérique servent à mesurer le dégagement d'hydrogène. Pour cette expérience, nous avons utilisé du fer pur en tôle.

L'eau bidistillée bouillie et le fer sont placés dans l'ampoule A que l'on soude au tube barométrique B. On fait le vide au moyen de l'ajutage *c*. Après une 1/2 heure d'ébullition de l'eau sous vide, les traces d'air ayant été mécaniquement entraînées par la vapeur, on isole l'appareil de l'air au moyen d'un trait de chalumeau qui scelle le tube C.

Le dégagement gazeux étant faible, il est nécessaire de prolonger l'expérience pendant très longtemps. La courbe 1 de la *figure* 49 représente ce phénomène. On constate qu'au bout de 334 jours, il s'est dégagé environ 2 cm^3 d'hydrogène par décimètre carrée de métal. Ceci correspond à une diminution de l'épaisseur de la feuille de fer de l'ordre d'une fraction de micron (μ).

La réaction se ralentit au fur et à mesure que le volume gazeux augmente, mais il ne semble pas qu'on atteigne une limite bien définie. L'équilibre entre le métal et ses ions serait déplacé d'une façon presque insensible par suite de la précipitation de $Fe(OH)^2$ suivant la réaction :

$$Fe^{++} + 2\,OH^- \rightarrow Fe\,(OH)^2.$$

En effet, il est possible d'observer au fond de l'ampoule un mince dépôt blanc d'hydroxyde ferreux.

Nous avons répété ces expériences dans diverses solutions salines (courbes 2 et 3). Dans le tube contenant une solution de chlorure d'ammonium, on peut observer un très net précipité blanc d'hydroxyde ferreux.

La courbe du dégagement gazeux en fonction du temps est nettement différente si on fait réagir le fer sur l'eau en présence d'oxyde ferrique (3). On constate, dans ce cas, un dégagement d'hydrogène plus important. L'oxyde ferrique devient noir, attirable à l'aimant, et la réaction se poursuit tant qu'il y a du sesquioxyde de fer libre dans l'ampoule.

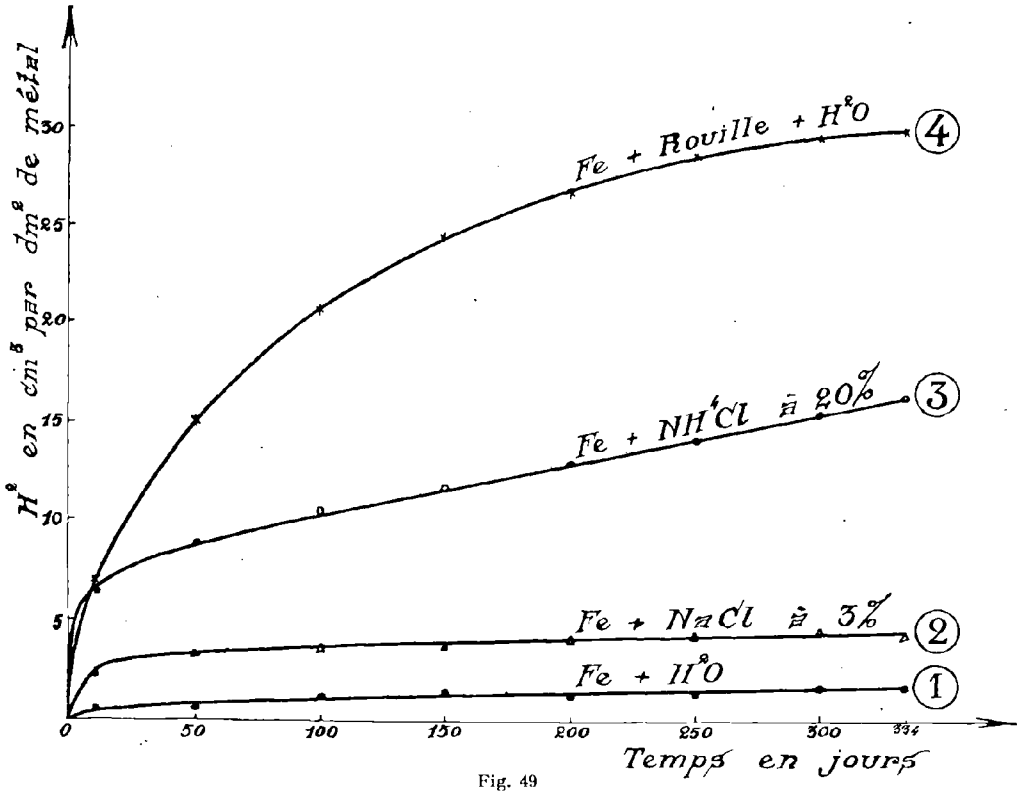


Fig. 49

Fig. 49. — Action de l'eau sur le fer à la température ordinaire
Courbe du dégagement d'hydrogène en fonction du temps

On peut, en effet, considérer que la réaction d'attaque du fer par l'eau est ralentie par la concentration en ions ferreux et que cet effet est constamment annihilé, tant qu'il subsiste de l'oxyde ferrique libre, par suite de la combinaison de l'hydroxyde ferreux au sesquioxyde de fer.

La vitesse d'oxydation à l'air de l'oxyde magnétique ainsi formé n'est pas décelable; cet oxyde constitue donc un corps inerte au sein de la rouille.

Mécanisme de corrosion du fer par la rouille en l'absence d'effet Evans.

Lorsqu'une plaquette de fer est immergée, par exemple dans une solution saline aérée, elle ne tarde pas à se recouvrir d'une mince couche d'oxyde ferrique. L'hydroxyde ferreux qui prend naissance sous cette couche mince

d'oxyde ferrique réagit avec elle, il se forme un oxyde vert ou magnétite hydratée.

Si l'oxygène arrive lentement par suite de sa diffusion dans la solution et de l'action protectrice de l'oxyde de fer, la magnétite hydratée s'oxydera lentement pour donner l'hydrate de sesquioxyde de fer sous sa forme lépidocrocite. Une partie de la lépidocrocite réagira à son tour avec l'hydroxyde ferreux et la magnétite hydratée donnera, par oxydation ménagée, une nouvelle quantité de lépidocrocite (5). Les réactions se poursuivront comme il vient d'être dit jusqu'au moment où l'oxygène ne pouvant plus arriver au contact de l'oxyde vert, celui-ci se transformera en oxyde salin attirable à l'aimant.

La teneur en lépidocrocite d'une rouille qui se trouve en contact avec du fer augmente donc avec le temps (voir courbe de la *figure* 44).

Le métal continuant à se corroder, la présence des sels ferreux rend la rouille de moins en moins adhérente et elle finit par se détacher du fer. Le cycle des réactions recommence comme nous venons de le voir.

Si, au contraire, on immerge dans une solution saline et laisse sécher alternativement à l'air une plaquette de fer, sous l'action du séchage et de la cristallisation du sel, les produits de la corrosion deviennent poreux et se soulèvent. L'oxygène peut alors pénétrer dans les couches profondes et agir sur l'oxyde ferreux et l'oxyde vert, même en dessous des dépôts de magnétite. Dans ce cas, la rouille est formée de couches stratifiées d'oxyde ferrique hydraté et de magnétite. Cet exemple de corrosion se rencontre principalement sur les pièces de fer qui ont séjourné au bord de la mer.

La goethite se forme sensiblement de la même façon que la lépidocrocite; elle provient également de l'oxydation de l'oxyde vert, mais seulement lorsque cette réaction se fait plus rapidement.

ANNEXE

Dans certains cas, on peut mettre en évidence dans la rouille la présence de fer métallique. Cette particularité se retrouve quand on examine les produits de corrosion d'un fer feuilleté. On peut admettre que la liqueur d'attaque pénètre entre les feuillets, ensuite les produits de corrosion les séparent. Si la corrosion n'est pas trop poussée, l'examen micrographique permet de déceler des fragments métalliques provenant de ces feuillets.

CONCLUSIONS

L'attaque du fer par la rouille est principalement due, lorsqu'il y a immersion dans un électrolyse saturé d'oxygène, à une action anodique par effet Evans.

La nature des constituants de cette rouille : lépidocrocite et magnétite, démontre le processus chimique que l'on peut résumer par les équations suivantes :

$$Fe(OH)^2 + Fe^2O^3 = \underset{\text{vert}}{Fe^3O^4 . H^2O}$$

$$Fe^3O^4 . H^2O + O^2 \begin{cases} \nearrow Fe^2O^3 . H^2O \text{ goethite} \\ \rightarrow Fe^2O^3 . H^2O \text{ lépidocrocite} \\ \xrightarrow{\text{vert}} Fe^3O^4 \quad \text{magnétite} \end{cases}$$

Si l'accès de l'oxygène est lent, on tend surtout à former la lépidocrocite et la magnétite, les couches profondes seront surtout constituées par de la magnétite. On explique ainsi les dépôts stratifiés sur le fer.

L'attaque du fer par la rouille peut se produire également en l'absence d'oxygène suivant le processus résumé par les deux équations :

$$Fe + 2\,H^2O = Fe(OH)^2 + H^2 \quad (1)$$
$$Fe(OH)^2 + Fe^2O^3 = Fe^2O^3 . FeO + H^2O \quad (2).$$

Nous avons étudié la réaction du fer sur l'eau à la température ordinaire, réaction qui est catalysée par la rouille. Elle est extrêmement lente dans l'eau pure.

BIBLIOGRAPHIE

(1) U.R. Evans.

(2) J.A.N. Friend. — *Trans. Chem. Soc.*, 1921, 119, 932.

(3) A. Girard et G. Chaudron. — *C. R.*, t. 200, 1935, p. 127.

(4) A. Girard et G. Chaudron. — *Bull. Soc. Ch. de France*, 4e série, t. 53-54, n° 5, 1933, p. 369.

(5) A. Girard et G. Chaudron. — 4e série, t. XLIX-L, n° 7, p. 1 028, 1931.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

A. — La rouille provient de l'oxydation de l'hydrate ferreux.

Cet hydrate ferreux formé à la surface du fer a lui-même deux origines :

1° Electrochimique;

2° Réaction du fer sur l'eau à basse température (en l'absence d'air et d'ailleurs très lente).

B. — L'oxydation de l'hydrate ferreux est un phénomène complexe qui dépend de plusieurs facteurs :

a) le p_H du milieu;

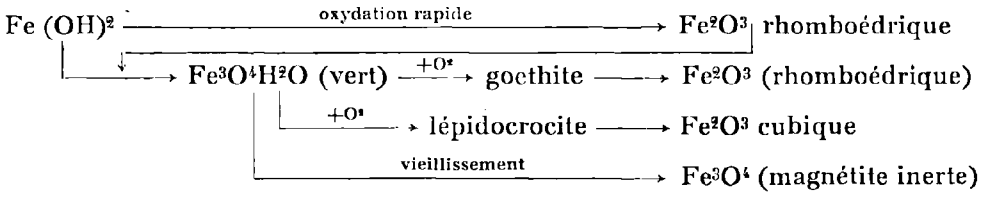
b) la température;

c) la vitesse d'arrivée de l'oxygène;

d) l'état sous lequel se trouve ce gaz.

Suivant que l'oxydation sera plus ou moins ménagée, on aura les produits intermédiaires ou les produits de décomposition de ceux-ci.

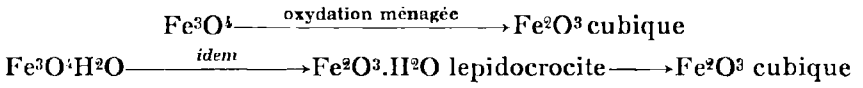
Le tableau suivant schématise les divers processus :



Le corps intermédiaire vert est un hydrate défini de l'oxyde magnétique, ce corps n'est pas ferromagnétique, il le devient par perte de son eau de constitution.

Par oxydation, il donne les hydrates de sesquioxyde de fer. Par vieillissement, il se transforme en oxyde magnétique.

Enfin, cette étude permet de rapprocher les réactions suivantes :



C. — Parmi les produits intermédiaires, le monohydrate de sesquioxyde de fer sous sa forme lépidocrocite a une place toute particulière. Il a des propriétés très intéressantes, en particulier, il se déshydrate en donnant lieu à

la formation d'un corps ferromagnétique : le sesquioxyde cubique. Les ferrites par décomposition ou hydrolyse mettent également en évidence ce sesquioxyde cubique.

D. — Nous avons montré que le sesquioxyde de fer cubique se dissocie à basse température d'une façon réversible; ce phénomène curieux qui explique les propriétés catalytiques remarquables de ce corps a été mis en évidence par des études d'équilibre et par l'analyse thermomagnétique.

Les courbes thermomagnétiques caractéristiques de ce sesquioxyde permettent de l'identifier à l'état microcristallisé et on a démontré ainsi qu'il existe sous cet état dans différents mélanges d'oxyde et dans les rouilles.

E. — Une étude systématique de l'oxydation du fer en milieu humide, a confirmé l'exactitude de nos conclusions précédentes sur la composition des rouilles.

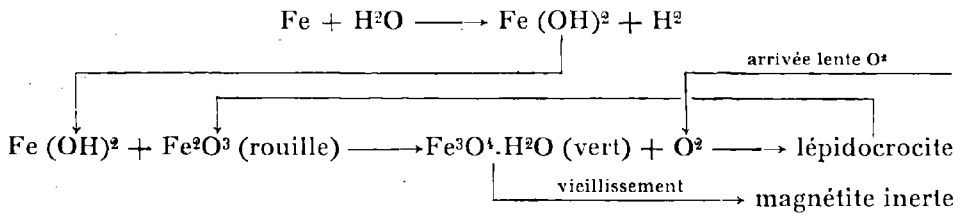
Il était intéressant, en passant, d'étudier les pellicules de laminage, celles-ci ont au début de l'attaque du fer un rôle retardateur très court, ensuite, elles accélèrent beaucoup la corrosion du fer (1).

F. — La rouille accélère la corrosion du fer de deux façons différentes :

1° En présence d'air par effet Evans : en effet, sous la pellicule de rouille, il y a formation d'une zone anodique par rapport à la partie non recouverte qui fonctionne comme cathode.

2° Nous avons montré que la rouille est susceptible d'accélérer la décomposition de l'eau par le fer par suite d'une combinaison de celle-ci avec l'hydrate ferreux.

On peut résumer ces dernières réactions dans le tableau suivant :



G. — Ces réactions expliquent les dépôts stratifiés de rouille.

L'attaque d'un fer feuilleté (métal surlaminé) donne lieu à une corrosion laissant des feuillets de fer entre les dépôts d'oxyde.

---

(1) Une étude systématique à été faite sur ce sujet et qui sera publiée dans un autre mémoire, (recherche dirigée par M. Chaudron, en collaboration avec M. P. Lacombe).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LES ISOTOPES

Vu et approuvé :
Lille, le 26 novembre 1935
Le Doyen de la Faculté des Sciences
Albert MAIGE

Vu et permis d'imprimer :
Lille, le 27 novembre 1935
Le Recteur de l'Académie de Lille,
Albert CHATELET