



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### **Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

## Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

## À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>



Chem  
428  
65.7

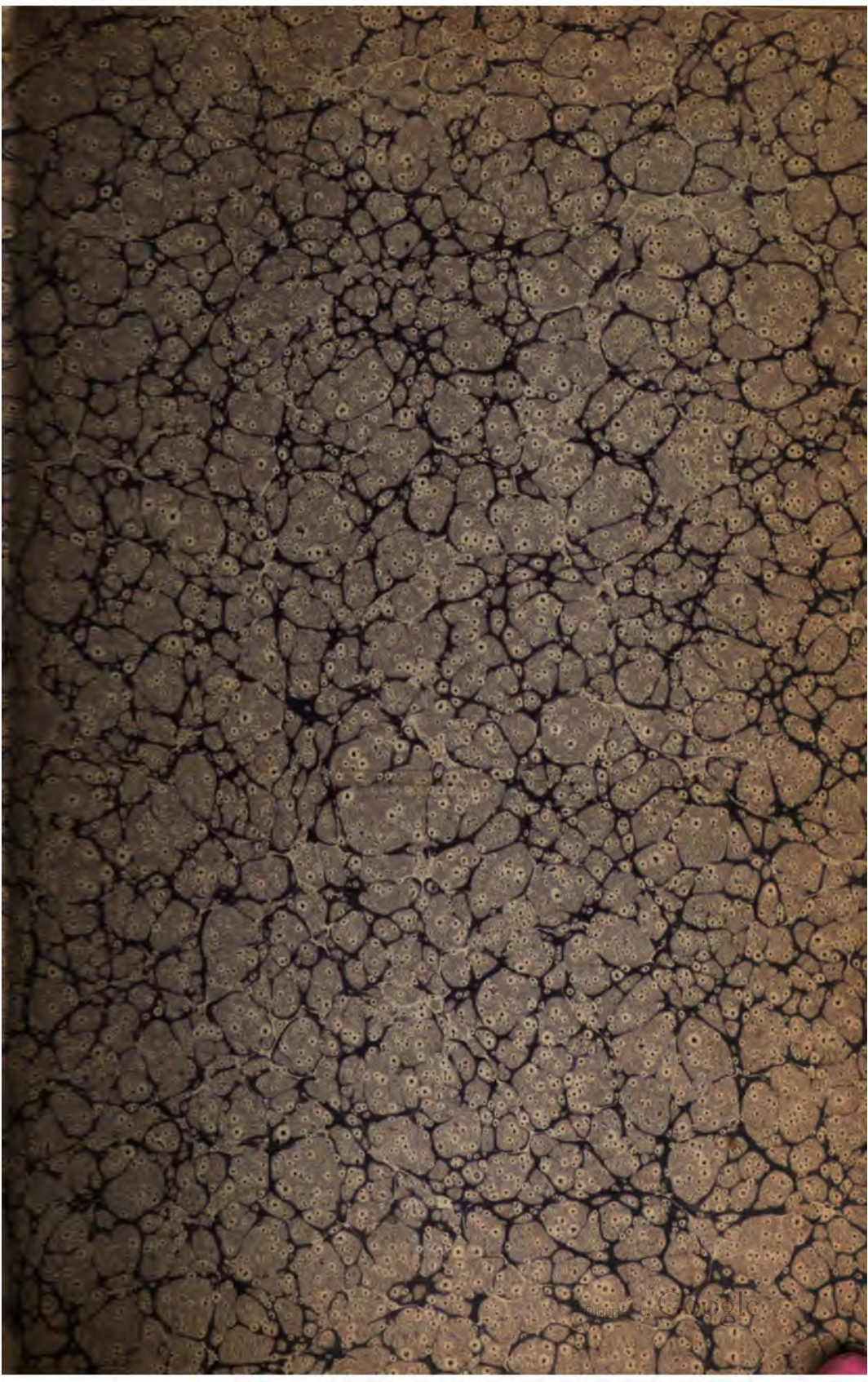
HARVARD COLLEGE LIBRARY



BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND  
BEQUEATHED BY  
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND  
(1787-1855)  
OF BOSTON

FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES  
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES  
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION











TRAITÉ  
**DE CHIMIE**

GÉNÉRALE, ANALYTIQUE

INDUSTRIELLE ET AGRICOLE



4

# TRAITÉ DE CHIMIE

GÉNÉRALE, ANALYTIQUE

INDUSTRIELLE ET AGRICOLE

PAR

**J. PELOUZE**

Membre de l'Institut,  
président de la Commission  
des monnaies.

**E. FREMY**

Membre de l'Institut,  
professeur de chimie à l'École polytechnique  
et au Muséum d'histoire naturelle.

TROISIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFONDUE

AVEC FIGURES DANS LE TEXTE

---

TOME TROISIÈME

SECONDE PARTIE

---

CHIMIE INORGANIQUE

III, 2.

---

PARIS

VICTOR MASSON ET FILS

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

---

1865

Chem 428.65.7



*DeGrand fund*

# TRAITÉ

DE

# CHIMIE GÉNÉRALE

---

## MÉTALX

(SUITE)

### TITANE.

---

ÉQUIVALENT : Ti = 314,70.

Ce métal a été découvert en 1791 par Gregor dans le *fer titané*, et signalé en 1794 par Klaproth dans le *rutile*.

Le titane a été obtenu pour la première fois à l'état de pureté par Berzelius en décomposant par le potassium une combinaison de fluorure de titane et de fluorure de potassium. La réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière; on lave le produit à l'eau froide et l'on obtient ainsi du titane métallique sous la forme d'une poudre grise, amorphe, composée de parcelles qui présentent l'éclat métallique quand on les examine au microscope; elles ne s'agrégent point par la pression et ne prennent pas de teinte cuivrée comme on l'avait cru d'abord.

Le titane brûle avec une vive scintillation quand on le chauffe au contact de l'air; sa combustion dans l'oxygène est accompagnée d'une lumière éblouissante. Quand on chauffe un mélange de titane et d'oxyde de cuivre ou de minium, le titane est oxydé avec un dégagement de chaleur si considérable, que le cuivre, réduit, entre en pleine fusion. La combustion du titane produit de l'acide titanique; ce corps se présente sous la forme d'une poudre blanche qui est composée de particules cristallines visibles au microscope.

Le titane décompose faiblement l'eau à 100° en dégagant de l'hydrogène; à une température plus élevée, cette décomposition devient très-rapide.

Le titane offre un cas nouveau d'affinité ; il peut, d'après les expériences de MM. F. Wœhler et H. Sainte-Claire Deville, s'unir directement à l'azote de l'air. C'est pourquoi il est bien difficile d'obtenir du titane parfaitement exempt d'azote, et tous les corps de couleur rouge-cuivre ou jaune-laiton, que bien des chimistes ont obtenus et décrits comme du titane, ne sont, en réalité, que des azotures de ce métal.

L'acide chlorhydrique dissout le titane à l'aide de la chaleur en dégageant de l'hydrogène ; la dissolution paraît contenir du protochlorure de titane  $TiCl$ . Le chlore n'attaque pas le titane à la température ordinaire ; mais le titane chauffé s'enflamme au contact du chlore en produisant du perchlorure de titane.

#### COMBINAISONS DU TITANE AVEC L'OXYGÈNE.

Le titane forme avec l'oxygène les trois combinaisons suivantes :

Protoxyde de titane.....	$TiO$ ;
Sesquioxyde.....	$Ti^2O^3$ ;
Acide titanique.....	$TiO^2$ .

#### PROTOXYDE DE TITANE. $TiO$ .

Cet oxyde est d'un noir luisant ; il est infusible aux températures les plus élevées ; il se change par le grillage en acide titanique ; il se dissout lentement dans les acides et se combine avec les alcalis. Son hydrate est d'un beau bleu ; il absorbe très-rapidement l'oxygène, et se change en acide titanique. Il décompose l'eau, même à la température ordinaire.

Le minéral que l'on nomme *anatase* paraît être du protoxyde de titane ; il cristallise en octaèdres à base carrée d'une densité égale à 3,85. Cependant quelques minéralogistes le considèrent comme de l'acide titanique.

L'oxyde de titane présente au chalumeau des réactions caractéristiques. Lorsqu'on le chauffe avec du borax ou du sel de phosphore, il donne un verre d'abord incolore et qui, dans la flamme intérieure, devient d'un beau violet améthyste.

C'est à la présence du protoxyde de titane qu'on doit attribuer la couleur bleue que présentent les scories de certains hauts fourneaux et les moufles d'argiles réfractaires dans lesquels on traite les minerais de zinc en Silésie.

(M. KERSTEN.)

On prépare le protoxyde de titane en chauffant l'acide titanique avec du potassium ou en réduisant l'acide titanique par le charbon ; mais alors il se forme toujours un mélange de titane métallique et d'oxyde.

#### SESQUIOXYDE DE TITANE. $Ti^2O^3$ .

L'ammoniaque, la potasse et la soude produisent dans une dissolution de sesquichlorure de titane un précipité gélatineux, brun foncé, qui est

de l'hydrate de sesquioxyde de titane :  $Ti^2O^3,HO$ . Ce précipité absorbe l'oxygène de l'air, devient noir, puis bleu, et enfin tout à fait blanc : il est alors changé en acide titanique.

L'acide titanique exposé, à une haute température, à l'action d'un courant d'hydrogène sec et bien privé d'air, laisse une poudre noire de sesquioxyde de titane.

Lorsqu'on plonge une lame de zinc dans le bichlorure de titane, la liqueur se colore d'abord en bleu foncé, puis en pourpre, et laisse bientôt déposer une poudre violette, qui paraît être du sesquioxyde de titane. Ce composé se transforme facilement à l'air en acide titanique.

Si le zinc est remplacé par le cuivre dans l'expérience précédente et que l'on opère dans un flacon hermétiquement fermé, avec un grand excès d'acide chlorhydrique, le tout étant exposé à une température de  $40^{\circ}$  à  $50^{\circ}$ , le chlorure de titane se réduit à l'état de sesquichlorure avec les mêmes changements de couleur, sans qu'il se précipite de sesquioxyde de titane. Mais en versant cette liqueur dans un excès d'ammoniaque caustique, le sesquichlorure se décompose, et il se précipite du sesquioxyde de titane; le chlorure de cuivre reste en dissolution dans l'ammoniaque.

Le sesquioxyde de titane réduit les dissolutions de sesquichlorure d'or, les sels de protoxyde d'argent et les oxydes de mercure à l'état métallique.

Lorsqu'on fait fondre dans un petit creuset de platine du sesquioxyde de titane avec du bisulfate de potasse, il se dissout par la fusion et se transforme en acide titanique. Fondu de la même manière avec du sel de phosphore, il produit une masse vitreuse violette, qui se colore en brun, lorsqu'on ajoute du sesquioxyde de fer à l'oxyde de titane.

Les combinaisons naturelles du sesquioxyde de titane et du sesquioxyde de fer, ou *fers titanés*, réduites en poudre fine, se dissolvent dans l'acide chlorhydrique, mais avec lenteur.

Le sesquioxyde de titane s'unit aux acides, et forme des sels qui ont été jusqu'à présent peu étudiés.

ACIDE TITANIQUE.  $TiO^2$ .

Ti.....	314,70	61,15
O <sup>2</sup> .....	200,00	38,85
	<hr/>	<hr/>
	514,70	100,00

L'acide titanique doit être considéré comme un véritable acide; il ne fonctionne dans aucun cas comme une base salifiable. (M. H. Rosz.)

Cet acide prend une teinte jaune quand on le chauffe, et redevient blanc par le refroidissement; il est infusible, fixe, indécomposable par la chaleur, insoluble dans l'eau; il rougit la teinture de tournesol. Sa densité est égale à 3,791.

L'acide titanique est ramené à l'état de protoxyde de titane par l'ac-

tion du potassium. Le charbon le réduit complètement ; l'hydrogène et l'acide sulfhydrique ne l'altèrent pas.

L'hydrate d'acide titanique, que l'on obtient en décomposant un titanate par un acide énergique, est blanc et gélatineux comme l'alumine ; il reste longtemps en suspension dans l'eau, et passe à travers les filtres, à moins que la dissolution ne contienne du sel ammoniac ; il se dissout dans quelques acides, et perd cette solubilité lorsqu'il a été calciné ou seulement desséché : toutefois l'acide sulfurique concentré et bouillant dissout facilement l'acide titanique qui a été chauffé, même au rouge.

On obtient l'acide titanique à l'état liquide, en dissolvant, à froid, l'acide gélatineux dans une petite quantité d'acide chlorhydrique et en maintenant le liquide pendant plusieurs jours sur le dialyseur. La solution ne doit pas contenir plus de 1 pour 100 d'acide titanique, autrement elle se gélatinise spontanément ; mais elle paraît plus stable quand elle est étendue. (M. GRAHAM.)

L'acide titanique présente une certaine analogie avec l'acide stannique ; ces deux acides se trouvent, dans la nature, cristallisés sous les mêmes formes.

La solution aqueuse étendue de chlorure de titane, portée à l'ébullition, et traitée par l'acide chlorhydrique, après refroidissement, précipite de l'acide titanique, insoluble dans un excès du réactif. Les acides azotique et sulfurique donnent le même précipité ; mais obtenu avec ce dernier, le précipité est soluble dans un excès d'acide. L'acide fluorhydrique se comporte comme l'acide sulfurique. Le bichromate de potasse donne un précipité jaune orange. Ces caractères distinguent la solution d'acide titanique soumise à l'ébullition, de celle qui ne l'a pas été et qui ne précipite pas par les réactifs précédents. L'une et l'autre solution donnent un précipité avec les acides phosphorique, arsénique, iodique, etc.

L'acide titanique éprouve donc par l'ébullition une modification isomérique, et se transforme en un nouvel acide, l'*acide métatitanique*, analogue à l'acide métastannique. (M. WEBER.)

Quand on fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge un courant de vapeurs d'eau et de perchlorure de titane, on obtient de l'acide titanique en petits cristaux identiques avec ceux d'une variété d'acide titanique natif (brookite) ; ces cristaux sont isomorphes avec les cristaux d'acide stannique produits dans les mêmes circonstances.

(M. DAUBRÉE.)

On obtient des cristaux d'acide titanique, dont les propriétés sont identiques avec celles du rutil, quand on maintient à la haute température d'un four à porcelaine un mélange de 1 partie d'acide titanique et de 4 à 5 parties de phosphate de soude et d'ammoniaque. Les cristaux ainsi produits ont souvent plus de 1 centimètre de longueur ; ils sont transparents et d'un jaune d'or ; leur densité est égale à 4,283. (EBELMEN.)

Quand on mélange de l'acide titanique et du protoxyde d'étain, il se forme au rouge un titanate que la silice du creuset décompose en donnant

un silicate et de l'acide titanique cristallisé. Les cristaux obtenus sont très-purs et incolores quand on les prépare avec des matériaux convenables ; mais ils entraînent du manganèse et du fer, en prenant la couleur du rutile naturel, quand on ajoute aux matières à fondre une petite quantité de ces oxydes qui accompagnent l'acide titanique dans ses gisements.

(M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.)

PRÉPARATION. — Le rutile peut être considéré comme de l'acide titanique presque pur ; plusieurs méthodes ont été indiquées pour en extraire cet acide.

1° Pour rendre le rutile attaquable par les acides, on le pulvérise et on le fait fondre avec 2 parties de potasse au creuset d'argent, ou au creuset brasqué avec 2 parties de carbonate de potasse ; on peut également chauffer le rutile avec son poids de chlorure de baryum, dans un creuset brasqué, à la température d'un essai de fer.

Lorsqu'on a employé le chlorure de baryum, qui a l'avantage de ne pas introduire dans la liqueur un alcali dont on se débarrasse difficilement, on reprend la masse par l'eau, qui enlève l'excès de chlorure de baryum, et l'on traite le résidu par l'acide sulfurique : cet acide dissout l'acide titanique ; on fait alors passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique pour précipiter l'étain, et l'on ajoute à la dissolution filtrée de l'ammoniaque qui forme un dépôt d'acide titanique coloré par du sulfure de fer. La liqueur est alors abandonnée au repos ; on la décante, puis on la remplace par une dissolution d'acide sulfureux qui dissout le sulfure de fer en le faisant passer à l'état d'hyposulfite, et laisse l'acide titanique parfaitement blanc.

(M. BERTHIER.)

2° On peut retirer du fer titané ou du rutile de l'acide titanique complètement exempt de fer en employant la méthode suivante :

Le rutile ou le fer titané finement pulvérisé est fondu avec deux fois son poids de carbonate de potasse. La masse, refroidie et réduite en poudre, est traitée par l'acide fluorhydrique étendu ; il se dépose du fluotitanate de potassium, composé peu soluble qu'on redissout dans l'eau bouillante et qu'on purifie par plusieurs cristallisations. La dissolution bouillante de ce sel est ensuite décomposée par l'ammoniaque ; il se forme un précipité blanc de titanate d'ammoniaque qui donne par la calcination de l'acide titanique parfaitement pur.

Les eaux-mères du fluotitanate de potassium contiennent du fer que l'on peut éliminer en le faisant passer à l'état de peroxyde au moyen du chlore et le précipitant à froid par l'ammoniaque. Le fluotitanate de potassium n'est précipité qu'à l'aide de la chaleur ; en filtrant la dissolution, on obtient ce sel exempt de fer et on le transforme en acide titanique, comme ci-dessus.

(M. WÖHLER.)

3° L'acide titanique peut être retiré du fer titané en employant le procédé suivant :

Le fer titané réduit en poudre et mêlé avec du soufre est chauffé jusqu'au rouge dans un vase fermé. Il se forme de l'acide sulfureux et du



sulfure de fer : ce dernier est enlevé au moyen de l'acide chlorhydrique. L'acide titanique qui reste est lavé et desséché, puis on le fait fortement rougir dans un courant de gaz sulfhydrique. Les dernières traces d'oxyde de fer sont ainsi transformées en sulfure de fer et peuvent être extraites complètement par la digestion avec de l'acide chlorhydrique; alors l'acide titanique reste pur. (M. H. Rosz.)

4° M. Weber a proposé de retirer l'acide titanique du fer titané en opérant comme il suit :

Le minerai, finement pulvérisé, est mélangé avec deux parties de spath fluor et chauffé avec assez d'acide sulfurique légèrement étendu pour former une bouillie liquide. Lorsque l'action est terminée, on décante le liquide clair et on le verse dans un excès d'eau; il se dépose du sulfate de chaux qu'on sépare par filtration. La liqueur filtrée est verte et renferme le fer et le titane qu'on précipite par l'ammoniaque; on dissout ensuite ce précipité dans aussi peu d'acide sulfurique étendu que possible, et l'on ramène le fer à l'état de protoxyde par l'acide sulfureux; puis on verse la liqueur dans l'eau bouillante et l'on entretient pendant quelque temps l'ébullition. L'acide titanique se précipite ainsi, en entraînant un peu de fer. Pour le purifier, on est obligé de le transformer en fluotitanate de potassium, qu'on purifie lui-même par cristallisation, et dont on précipite l'acide par l'ammoniaque.

Comme nous l'avons vu, l'acide titanique a deux modifications isomériques, correspondantes aux acides stannique et métastannique. La seconde modification se retire par divers procédés de l'acide purifié et calciné ou acide métatitanique :

1° En mêlant l'acide calciné avec du charbon, et chauffant le mélange dans un courant de chlore sec, il se produit du chlorure de titane, qui distille sous forme liquide et qui donne un précipité d'acide titanique par une addition d'alcali;

2° En traitant l'acide titanique calciné par l'acide sulfurique concentré et chauffant le mélange doucement jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfurique soit évaporé. Le sel refroidi est soluble dans l'eau;

3° En mêlant l'acide titanique avec le double de son poids d'un mélange formé d'équivalents égaux de carbonate de potasse et de carbonate de soude, et faisant fondre le tout dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. Le sel refroidi et pulvérisé est dissous à froid dans de l'acide chlorhydrique.

L'acide titanique repasse par la calcination à l'état d'acide métatitanique. (BERZELIUS.)

#### TITANATES.

Les titanates neutres sont incolores ou légèrement jaunâtres, insolubles dans l'eau et décomposés par l'eau bouillante en titanates acides et en sous-titanates.

Ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique; l'ammoniaque en sépare

un sel acide qui se décompose par la chaleur en laissant un résidu d'acide titanique. Les acides sulfurique, phosphorique et arsénique, produisent dans les titanates des précipités blancs qui sont formés par une combinaison de ces acides avec l'acide titanique, et qui se dissolvent dans un excès d'acide. Le cyanoferrure de potassium et l'infusion de noix de galle précipitent les titanates en rouge brun. L'étain et le zinc colorent en violet ou en bleu les dissolutions acides des titanates, et y forment ensuite un précipité bleu d'hydrate de protoxyde de titane.

L'acide titanique retiré d'un titanate, puis mêlé avec du charbon, et soumis ensuite, à une température rouge, à l'action du chlore, donne du perchlorure de titane facile à distinguer des autres chlorures volatils, à cause de la propriété qu'il possède d'absorber le gaz ammoniac, et de produire un composé qui se détruit par la chaleur en laissant un résidu d'azoture de titane,  $Ti^3Az^3$ , qui se présente en paillettes cohérentes d'un rouge de cuivre.

Les titanates traités au chalumeau par le phosphate d'ammoniaque et de soude, dans la flamme de réduction, donnent un verre d'une belle teinte pourpre tirant sur le bleu, qui se fonce par le refroidissement et peut même devenir noire si l'on emploie trop de titanate. Cette propriété distingue nettement l'acide titanique de l'acide tantalique, qui ne colore pas les flux au feu de réduction.

On prépare un titanate de potasse ou de soude en mêlant du carbonate de potasse ou de soude, finement pulvérisé, avec de l'acide titanique et en faisant fondre le mélange dans un creuset de platine jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus de gaz. Ces sels sont décomposés par l'eau, qui dissout la plus grande partie de la base alcaline.

Dans une étude récente sur les titanates, M. P. Hautefeuille a trouvé que l'acide titanique, en se combinant aux bases dominantes des pyroxènes (chaux, magnésie), forme des titanates monobasiques  $MO, TiO^2$ ; tandis que en se combinant aux bases des péridots (magnésie, oxydes de fer et de manganèse), il donne naissance à des sels bibasiques  $2MO, TiO^2$ . C'est en faisant réagir sur l'acide titanique les chlorures de magnésium, de manganèse, ou les fluorures de fer, de manganèse, dans des conditions diverses, que ces titanates ont pu être préparés. L'oxydation des chlorures ou des fluorures se fait aux dépens de l'acide titanique, dont une partie se perd à l'état de chlorure ou de fluorure de titane. La réaction exige une très-haute température, mais elle est complète en peu de temps.

#### TITANATES DE FER.

La nature présente plusieurs combinaisons d'acide titanique et d'oxyde de fer.

On trouve dans le comté de Cornouailles un minerai nommé *minakinite*, qui est d'un noir de jais éclatant, et qui contient 45 pour 100 d'acide titanique, et 51 d'oxyde de fer.

L'*isérine* paraît être un titanate neutre de fer.

On donne le nom de *fers titanés* à des mélanges des minéraux précédents avec le fer oxydulé.

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE TITANE.

Le protoxyde de titane est une base très-faible ; toutes ses combinaisons solubles ont une réaction fortement acide, et sont colorées en rouge ; lessous-sels de protoxyde de titane sont noirs ou bleus, et insolubles.

Les carbonates alcalins produisent un précipité bleu dans les dissolutions de titane. Ce précipité prend à l'air une couleur cannelle, et passe au vert par un contact prolongé avec l'air et l'eau.

Le sulfate acide de protoxyde de titane est rouge et le sulfate basique est bleu ; ce dernier sel absorbe facilement l'oxygène de l'air, et devient incolore en se changeant en une combinaison d'acide sulfurique et d'acide titanique.

#### DOSAGE DE L'OXYDE DE TITANE.

L'oxyde de titane, lorsqu'il a été précipité par l'ammoniaque de ses dissolutions, se transforme en acide titanique au bout de deux ou trois jours. On détermine la quantité de cet acide, et on en déduit la quantité d'oxyde. — L'oxyde de titane peut aussi être précipité complètement par le carbonate de chaux ou le carbonate de baryte, et être séparé ainsi des bases énergiques. (M. H. ROSE.)

On peut aussi déduire la quantité d'oxyde de titane contenue dans une dissolution de la quantité de gaz hydrogène qui se dégage lorsqu'on traite la liqueur par un oxyde alcalin. (EBELMEN.)

#### DOSAGE DE L'ACIDE TITANIQUE.

Cet acide est précipité par l'ammoniaque de ses dissolutions dans différents acides.

Il faut avoir soin de ne pas ajouter un grand excès d'ammoniaque qui dissoudrait une petite quantité d'acide titanique. On obtient ainsi un précipité volumineux qui a l'apparence de l'alumine en gelée ; ce précipité diminue beaucoup de volume et prend une teinte brunâtre par la calcination.

On peut précipiter l'acide titanique de ses dissolutions acides en les faisant bouillir pendant quelque temps : l'acide titanique cesse ainsi d'être soluble dans l'acide, et il se dépose sous forme d'un précipité lourd. Si cependant il s'agissait de l'acide chlorhydrique, une partie de l'acide titanique y resterait dissoute, et ne pourrait en être séparée qu'en évaporant le tout jusqu'à siccité.

Lorsque l'acide titanique a été calciné, il est insoluble dans l'acide chlorhydrique, aussi bien que l'acide titanique sous forme de rutilé, de brookite et d'anatase. Lorsque cet acide n'est pas tout à fait pur et lorsqu'on veut déterminer avec exactitude la quantité des matières étran-

gères qu'il renferme, on peut le mélanger à l'état pulvérulent avec une quantité triple ou quadruple de carbonate ou d'hydrate de potasse ou de soude, et faire fondre le tout ensemble. Le titanate alcalin obtenu est traité par l'eau qui dissout le carbonate alcalin en excès, puis on le dissout dans l'acide chlorhydrique sans chauffer. Dans la dissolution on précipite l'acide titanique par l'ammoniaque, si toutefois les substances étrangères, combinées à cet acide, ne sont pas précipitables par cette base alcaline.

Il vaut beaucoup mieux, pour rendre soluble dans les acides l'acide titanique calciné ou naturel, le faire chauffer avec de l'acide sulfurique concentré, préalablement étendu d'un volume d'eau égal au sien.

Lorsque le corps à dissoudre n'est pas à un état de très-grande division, il est préférable de traiter, dans une capsule de platine, la combinaison par l'acide sulfurique étendu seulement de la moitié de son poids d'eau, et de chauffer avec précaution; on ajoute ensuite de l'eau après le refroidissement de la dissolution.

Dans un grand nombre de cas, on doit préférer faire fondre l'acide titanique avec cinq ou six fois son poids de bisulfate de potasse.

(M. H. ROSE.)

On a proposé de déterminer indirectement la quantité d'acide titanique contenue dans une dissolution en faisant bouillir celle-ci avec un poids déterminé de cuivre pur en lames, et à l'abri du contact de l'air. L'acide titanique est ainsi réduit en sesquioxyde de titane, qui reste dissous et colore la solution en violet. En pesant, après l'expérience, la lame de cuivre, la quantité d'acide titanique est représentée par la perte de poids de cette lame, 2 équivalents de cuivre correspondant à 1 équivalent d'acide titanique.

(M. FUCHS.)

L'acide titanique peut aussi être réduit à l'état de sesquioxyde au moyen de l'argent; cette réduction présente même l'avantage qu'on obtient, dans la dissolution, l'oxyde de titane exempt de tout mélange avec un autre oxyde métallique.

(M. V. KOBELL.)

La méthode suivante a été employée par M. Riley pour doser l'acide titanique qu'il a découvert dans les argiles :

Dans le mode d'attaque le plus ordinaire des argiles, l'acide titanique se précipite avec l'oxyde de fer, dont il est alors difficile de le séparer. On y parvient en opérant comme il suit : le peroxyde de fer calciné et pesé est traité par l'acide chlorhydrique, qui laisse un résidu insoluble où se trouve l'acide titanique. On attaque ce résidu au creuset de platine, par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique. Le liquide étendu, filtré, est traité par un grand excès de sulfate de soude. Lorsque la réduction du peroxyde de fer est complète, qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux, il se forme un précipité blanc; on recueille celui-ci rapidement sur un filtre, et, sans le laver, on le porte de nouveau dans le creuset de platine où se trouve encore le résidu de l'attaque précédente, et l'on fait fondre lentement le tout avec du bisulfate de potasse. On

dissout dans l'eau froide, on filtre, et l'on fait bouillir; sous l'influence de l'ébullition, l'acide titanique se précipite à l'état de poudre blanche.

L'acide titanique existe en petites quantités dans les silicates. Après l'attaque du silicate, la séparation de la silice et la précipitation par l'ammoniaque de la solution filtrée, une petite portion de l'acide titanique se trouve avec la silice, et la plus grande partie avec le précipité produit par l'ammoniaque. La silice est traitée par l'acide fluorhydrique et par l'acide sulfurique. Le résidu est ajouté au précipité obtenu avec l'ammoniaque et préalablement calciné. On fond la masse réunie avec du bisulfate de potasse, et le produit est dissous dans l'eau. S'il n'y a plus de silice, la solution est limpide. On étend la liqueur et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à saturation; puis on l'introduit dans un matras, et on y fait passer pendant une demi-heure un courant d'acide carbonique, en la maintenant en ébullition. L'acide titanique se précipite, tandis que l'alumine, le protoxyde de fer, etc., restent complètement dissous. (M. SCHEERER.)

#### SÉPARATION DE L'ACIDE TITANIQUE ET DES OXYDES DE L'ÉTAIN.

Si l'acide titanique se rencontre dans une dissolution avec l'acide stannique, on peut saturer par l'ammoniaque et ajouter du sulphydrate d'ammoniaque; si, spécialement, la dissolution contient du protoxyde d'étain, on doit employer du sulphydrate jaune, ou bien ajouter un peu de soufre en poudre. On chauffe le tout dans un ballon bien fermé; on filtre et on lave l'acide titanique qui est resté comme résidu. Dans la liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage, on précipite le sulfure d'étain par la sursaturation au moyen de l'acide sulfurique très-étendu. L'acide titanique est calciné à l'air, puis introduit dans un creuset avec un peu de carbonate d'ammoniaque et calciné de nouveau.

Les méthodes de séparation au moyen du sulphydrate d'ammoniaque ou du sulfure de sodium sont celles qui doivent être employées le plus ordinairement; si cependant l'acide titanique se trouve, dans une dissolution, combiné avec les oxydes de l'étain, on peut, par l'hydrogène sulfuré, en précipiter l'étain à l'état de sulfure, tandis que l'acide titanique reste dissous. L'emploi de cette méthode ne doit cependant pas être préconisé, ni préféré à celui du sulphydrate d'ammoniaque. (M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'ACIDE TITANIQUE ET DE L'ACIDE TUNGSTIQUE.

L'acide titanique est séparé de l'acide tungstique au moyen de l'ammoniaque qui dissout ce dernier et précipite au contraire l'acide titanique. Lorsque le précipité retient de l'acide tungstique, on opère la dissolution complète en employant le sulphydrate d'ammoniaque.

Si la combinaison qui renferme les deux acides qu'on veut séparer, a subi la calcination, on ne peut plus employer l'ammoniaque. On fond

alors cette combinaison avec du bisulfate de potasse et la masse fondue est traitée par l'eau. L'acide titanique se dissout d'abord seul ; mais plus tard l'acide tungstique se dissout aussi, et alors, dans la liqueur, on sépare les deux acides comme précédemment, au moyen de l'ammoniaque.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'ACIDE TITANIQUE ET DE L'ACIDE HYPONIOBIQUE.

La substance à analyser est fondue avec du bisulfate de potasse, puis on traite la masse par l'eau à la température ordinaire. Le sulfate d'acide titanique se dissout, tandis que le sulfate d'acide hyponiobique reste insoluble ; mais comme il renferme toujours un peu d'acide titanique, on doit le fondre de nouveau avec du bisulfate de potasse, traiter par l'eau, et répéter cette opération tant que l'eau sépare de l'acide titanique de la masse fondue. Dans les dissolutions de sulfate d'acide titanique, on précipite cet acide par l'ammoniaque, ou en faisant bouillir la liqueur étendue d'eau.

On rencontre dans plusieurs minéraux l'acide hyponiobique simultanément avec l'acide titanique.

(M. H. ROSE.)

La séparation de l'acide titanique et de l'acide tantalique s'effectue d'une manière tout à fait analogue à celle qui précède.

#### SÉPARATION DE L'ACIDE TITANIQUE DE L'OXYDE DE CADMIUM.

Comme l'acide titanique n'est pas précipité par l'hydrogène sulfuré dans des dissolutions acides, on peut, au moyen de ce réactif, précipiter l'oxyde de cadmium à l'état de sulfure et le séparer ainsi de l'acide titanique, en ayant soin de recueillir rapidement sur un filtre les sulfures qui se déposent.

L'acide chlorhydrique peut être rarement employé pour dissoudre les combinaisons de l'acide titanique avec l'oxyde de cadmium ; il vaut mieux les faire chauffer avec de l'acide sulfurique concentré, et au besoin avec du bisulfate de potasse ou d'ammoniaque.

On peut, dans cette dissolution de l'acide titanique dans un excès de bisulfate de potasse, séparer l'acide de l'oxyde indiqué, non-seulement en traitant la liqueur par l'hydrogène sulfuré, mais aussi au moyen de l'ébullition qui précipite l'acide titanique.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'ACIDE TITANIQUE, DES OXYDES DU ZINC, DU COBALT, DU NICKEL, DU MANGANÈSE ET SURTOUT DU FER.

Lorsque l'acide titanique se trouve dans une dissolution en présence des oxydes du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse, qui peuvent être précipités à l'état de sulfures au moyen du sulphydrate d'ammoniaque, dans une dissolution neutre ou alcaline, on peut le séparer de ces oxydes de la manière suivante : on ajoute à la dissolution un excès d'acide tartrique que l'on sature par un excès d'ammoniaque ; on y verse ensuite du

sulfhydrate d'ammoniaque qui précipite tous les métaux autres que le titane. Les sulfures métalliques sont séparés par filtration ; on évapore à sec la liqueur filtrée, et on calcine le résidu au contact de l'air de manière à brûler complètement le charbon de l'acide tartrique ; si la dissolution ne contient pas d'autre matière fixe que l'acide titanique, le poids du résidu sera le poids même de cet acide.

On peut surtout séparer de cette manière l'acide titanique des oxydes du fer. Les combinaisons de ces deux corps que l'on rencontre dans la nature paraissent être formées de sesquioxyde de titane ( $Ti_2O_3$ ) et de sesquioxyde de fer. (M. H. ROSE.)

On peut cependant employer d'autres méthodes pour l'analyse de ces composés :

Le titanate de fer est réduit par l'hydrogène à la chaleur rouge ; les oxydes de fer sont ramenés à l'état métallique et l'acide titanique n'est pas altéré ; on isole ce dernier en traitant le mélange par l'acide chlorhydrique étendu qui enlève complètement le fer métallique par une digestion prolongée à chaud. L'acide titanique reste à l'état insoluble.

(M. MOSANDER.)

On peut encore faire fondre avec du bisulfate de potasse la combinaison réduite en poudre fine, et dissoudre la masse refroidie dans de l'eau. On traite alors la liqueur par une dissolution d'acide sulfureux, et, en faisant bouillir, tout le sesquioxyde de fer est transformé en protoxyde qui reste dissous, tandis que l'acide titanique est entièrement précipité. On remplace quelquefois l'acide sulfureux par un sulfate alcalin.

La méthode suivante est aussi employée : on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans la dissolution de l'acide titanique et des oxydes de fer, et on transforme ainsi le sesquioxyde en protoxyde. On fait bouillir jusqu'à complète expulsion de l'hydrogène sulfuré, et on ajoute à la liqueur, refroidie à l'abri du contact de l'air, un excès de carbonate de baryte, qui précipite l'acide titanique. (M. H. ROSE.)

Les méthodes volumétriques sont bien plus convenables et exigent beaucoup moins de temps. Deux de ces méthodes doivent surtout être recommandées :

Dans la première, on dissout dans l'acide chlorhydrique un poids déterminé de fer titané réduit en poudre fine. La dissolution est additionnée d'une grande quantité d'eau, puis essayée par une dissolution titrée de permanganate de potasse. (M. RAMMELSBERG.)

Dans la seconde, au moyen de l'essai par l'iode, on obtient des résultats plus exacts, mais elle exige plus de temps. On traite la dissolution chlorhydrique de fer titané par un volume exactement mesuré d'une dissolution titrée de chlorate de potasse. Par une ébullition prolongée, l'excès de chlore est chassé dans une dissolution d'iodure de potassium dans laquelle on le détermine par la méthode volumétrique, au moyen de dissolutions titrées d'iode et d'hyposulfite de soude. (M. BUNSEN.)

On peut enfin séparer l'acide titanique des oxydes du fer, ainsi que

des oxydes du manganèse, du zinc, du cobalt et du nickel, en opérant comme pour la séparation de la zircone et des oxydes du fer (page 102).

(M. BERTHIER.)

## SÉPARATION DE L'ACIDE TITANIQUE ET DES OXYDES DU CÉRIUM.

La meilleure manière d'opérer cette séparation assez difficile est de dissoudre la combinaison dans l'acide chlorhydrique, en ayant soin de ne pas employer une trop grande quantité d'acide libre, et de séparer dans la dissolution chlorhydrique ainsi obtenue les oxydes du cérium au moyen du sulfate de potasse (tome II, page 741).

Lorsque la combinaison d'acide titanique et d'oxyde de cérium est insoluble dans les acides, on commence par la faire fondre avec un excès de bisulfate de potasse. Après refroidissement, on traite la masse par l'eau, et, en ajoutant ensuite une dissolution de sulfate de potasse, le protoxyde de cérium se précipite, tandis que l'acide titanique reste dissous ; on le sépare en faisant bouillir. Le sel double de protoxyde de cérium est ensuite traité comme il a été dit, tome II, page 741.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'ACIDE TITANIQUE ET DE L'YTTRIA.

On peut effectuer cette séparation au moyen du carbonate de baryte ; mais il vaut mieux précipiter, dans la dissolution sulfurique étendue de la combinaison, l'acide titanique par l'ébullition ; l'yttria reste alors dissoute.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'ACIDE TITANIQUE ET DE LA ZIRCONÉ.

On ne connaît aucune méthode qui permette de les séparer, et il est souvent même très-difficile de reconnaître leur présence quand ils se trouvent ensemble dans la même combinaison.

## SÉPARATION DE L'ACIDE TITANIQUE, DE LA GLUCINE ET DE L'ALUMINE.

On peut opérer la séparation de ces deux corps en précipitant, dans la dissolution sulfurique étendue de la combinaison, l'acide titanique par l'ébullition.

## SÉPARATION DE L'ACIDE TITANIQUE ET DE LA MAGNÉSIE.

Cette séparation peut s'effectuer en traitant par le carbonate de baryte la combinaison dissoute dans l'acide chlorhydrique ; ou bien en faisant bouillir sa dissolution sulfurique. On peut aussi sursaturer la liqueur par l'ammoniaque et la faire bouillir légèrement jusqu'à ce que l'ammoniaque libre en soit chassée. La magnésie reste alors en dissolution.

(M. H. ROSE.)



## SÉPARATION DE L'ACIDE TITANIQUE ET DE LA CHAUX.

L'acide titanique qui se rencontre avec la chaux dans plusieurs minéraux, en est séparé par l'ammoniaque, à l'abri du contact de l'air, autant qu'il est possible.

Dans la plupart des cas on est forcé de séparer la chaux de l'acide titanique par l'ébullition de la dissolution sulfurique. On préfère ce mode d'opérer, lorsque, pour décomposer la combinaison, on a été obligé de la chauffer avec de l'acide sulfurique ou de la faire fondre avec du bisulfate de potasse.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'ACIDE TITANIQUE, DE LA STRONTIANE ET DE LA BARYTE.

La meilleure méthode qu'on puisse employer est de traiter la dissolution chlorhydrique du composé par l'ammoniaque; on fait ensuite bouillir pour chasser l'ammoniaque libre, et on filtre. La liqueur filtrée contient la totalité de la baryte et de la strontiane. On peut aussi chauffer la combinaison avec l'acide sulfurique ou la fondre avec du bisulfate de potasse.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'ACIDE TITANIQUE ET DES OXYDES ALCALINS.

Lorsque la combinaison est soluble dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique, on opère la séparation au moyen de l'ammoniaque.

Lorsque la combinaison à analyser est insoluble dans les deux acides indiqués, comme cela se présente pour les titanates alcalins calcinés, on doit la dissoudre en la faisant chauffer, avec de l'acide sulfurique concentré, dans une capsule de platine. La masse refroidie est alors soluble dans l'eau, et on précipite l'acide titanique par l'ammoniaque ou en faisant bouillir la dissolution. La liqueur contient les oxydes alcalins à l'état de sulfates.

Si le titanate alcalin calciné à analyser ne pouvait pas être facilement ni entièrement décomposé en le faisant chauffer avec de l'acide sulfurique concentré, on devrait le fondre avec du bisulfate d'ammoniaque. On dissout dans l'eau la masse fondue, et, dans la dissolution étendue, on précipite l'acide titanique par l'ébullition.

Il existe une autre méthode d'analyse des titanates alcalins, même lorsqu'ils ont été calcinés et sont insolubles dans les acides étendus. Après avoir réduit la substance en une poudre aussi fine que possible, on la mélange dans un creuset de platine avec cinq fois son poids de chlorure d'ammonium pur, et on calcine le mélange jusqu'à ce que le chlorure d'ammonium se soit volatilisé. L'oxyde alcalin se change en chlorure, tandis que l'acide titanique reste non modifié; mais la combinaison augmente de poids. On réitère la calcination jusqu'à ce que le poids du résidu ne change plus. De l'augmentation de poids, on peut déduire la proportion d'acide titanique et d'oxydes alcalins que contenait la com-

binaison. En effet, cette augmentation provient de ce que l'oxyde alcalin a absorbé du chlore et perdu son oxygène. Or, l'augmentation de poids trouvée est à la quantité de chlore combinée au métal alcalin, comme la différence des poids atomiques du chlore et de l'oxygène est au poids atomique du chlore; cette quantité de chlore étant connue, on en déduit la quantité du métal alcalin. L'acide titanique est dosé par la différence entre le poids de la combinaison après la calcination, et celui du chlorure alcalin obtenu. (M. H. ROSE.)

SESQUICHLORURE DE TITANE.  $Ti^3Cl^3$ .

On obtient ce composé en faisant passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge de l'hydrogène saturé de vapeurs de bichlorure de titane : il se produit de l'acide chlorhydrique et un sesquichlorure peu volatil qui se condense dans les parties froides du tube en écailles d'un violet foncé, déliquescentes, et produisant une liqueur d'un rouge violacé.

Le sesquichlorure de titane est surtout remarquable par sa grande affinité pour l'oxygène et pour le chlore. Il réduit les dissolutions d'or, d'argent et de mercure, et ramène au minimum les sels de bioxyde de cuivre et de sesquioxyde de fer. Le sesquichlorure de titane, chauffé au contact de l'air, se transforme en acide titanique et en perchlorure de titane :  $TiCl^3$ . (EBELMEN.)

PERCHLORURE DE TITANE.  $TiCl^3$ .

Ti.....	314,70	.....	26,20
Cl <sup>3</sup> .....	886,40	.....	73,80
	<hr/>		<hr/>
	1201,10		100,00

Ce corps est liquide comme le bichlorure d'étain, incolore et très-lourd; il répand des vapeurs au contact de l'air, et bout à 135°. Sa densité de vapeur est égale à 6,836. (M. DUMAS.)

Le perchlorure de titane est décomposé par l'eau, donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide titanique. Lorsque cette réaction s'opère à la chaleur rouge, elle produit de l'acide titanique cristallisé.

On le prépare en faisant arriver du chlore gazeux sur un mélange d'acide titanique et de charbon chauffé au rouge.

Pendant l'expérience, il distille un liquide jaunâtre, qui répand une forte odeur de chlore; pour l'en débarrasser, on l'agite avec du mercure, puis avec un amalgame de potassium. Il se produit un liquide incolore en distillant le mélange.

Le potassium brûle avec une extrême vivacité dans la vapeur du perchlorure de titane : il réduit le titane, et donne naissance à du chlorure de potassium.

Le perchlorure de titane se combine directement avec l'acide cyanhydrique anhydre et forme un composé représenté par  $TiCl^3,HCy$ . Ce corps

est solide, cristallin, d'un jaune-citron, volatil au-dessous de  $100^{\circ}$  ; il fume légèrement au contact de l'air, et se transforme au bout de quelque temps en une masse visqueuse, incolore, qui exhale une forte odeur d'acide cyanhydrique. Il se dissout dans l'eau en produisant beaucoup de chaleur et en dégageant de l'acide cyanhydrique. Quand on le réduit en vapeurs et qu'on le fait passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, il se décompose en produisant de l'azoture de titane de couleur cuivrée qui tapisse les parois du tube.

On connaît une combinaison de chlorure de cyanogène et de perchlore de titane qui est représentée par la formule  $(\text{TiCl}^2)^2, \text{CyCl}$ . Ce composé se forme par l'union directe des deux chlorures ou par l'action du chlore sur une combinaison de cyanure et d'azoture de titane dont nous parlerons plus loin. Le chlorure double de titane et de cyanogène est un corps solide, jaune, cristallin, volatil au-dessous de  $100^{\circ}$ . Il se décompose au contact de l'eau en dégageant du chlorure de cyanogène. Le perchlore de titane le dissout à l'aide de la chaleur et le laisse cristalliser par le refroidissement. (M. WÖHLER.)

Le perchlore de titane forme avec le bichlore de soufre une combinaison jaune, qu'on obtient sous la forme de cristaux en refroidissant fortement un mélange de chlorure de soufre et de perchlore de titane ; ou bien en saturant du sulfure de titane par du chlore gazeux sec, et distillant le composé dans un courant de chlore.

Le perchlore de titane absorbe l'hydrogène phosphoré et se transforme ainsi en une poudre brune qui répand des fumées au contact de l'air.

Le composé chauffé dégage une petite quantité d'acide chlorhydrique et de gaz hydrogène phosphoré ; il se produit un sublimé jaune citrin, et il reste du titane métallique.

Le gaz ammoniac forme avec le perchlore de titane une combinaison blanche, pulvérulente, qui se décompose par la chaleur en abandonnant de l'azoture de titane  $\text{Ti}^3\text{Az}^2$ . Ce composé a pour formule  $\text{TiCl}^2, 2\text{AzH}^3$ .

(M. H. ROSE.)

Le perchlore de titane forme des combinaisons cristallisables avec les chlorures alcalins.

Lorsqu'on fait agir l'acide hypoazotique sur le bichlore de titane anhydre, il se forme un corps solide sublimable en cristaux jaunes du premier système. La composition de ces cristaux répond à la formule :



#### BROMURE DE TITANE. $\text{TiBr}^2$ .

On prépare le bromure de titane correspondant au perchlore en faisant passer un courant de brome en vapeur sur un mélange intime d'acide titanique pur et de charbon. La réaction a lieu à la chaleur rouge, et fournit un liquide brun qui se solidifie en masse cristalline dans le récipient. Distillé dans un excès de mercure, qui s'empare de tout le

brome libre, le bromure de titane se présente sous la forme d'un corps jaune d'ambre, d'une très-belle structure cristalline; il attire l'humidité de l'air et se décompose en acides bromhydrique et titanique.

Le bromure de titane a une densité de 2,6; il fond à 39°; son point d'ébullition a été trouvé de 230°. (M. DUPPA.)

On prépare l'*iodure de titane*  $TiI^3$  en faisant passer des vapeurs d'iode sur du titane porté au rouge. C'est un corps brun, volatil, et donnant des vapeurs jaune rougeâtre. (M. WEBER.)

#### FLUORURES DE TITANE.

Lorsqu'on chauffe du fluotitanate de potassium dans un courant d'hydrogène sec chargé d'acide chlorhydrique, le fluorure  $TiF^3$  mis en liberté passe à l'état de protofluorure  $TiF$ . Ce corps forme des cristaux prismatiques, violets, possédant des angles de 135°.

(M. HAUTEFEUILLE.)

M. Weber a obtenu un *sesquifluorure de titane*  $Ti^3F^3$ , sous forme de poudre violette, en faisant passer un courant d'hydrogène sur du fluotitanate de potassium.

Le fluorure de titane anhydre  $TiF^3$ , est un liquide incolore, fumant à l'air, qu'on prépare en distillant un mélange d'acide titanique, de spath fluor et d'acide sulfurique de Nordhausen. On obtient la même combinaison à l'état hydraté en dissolvant l'acide titanique dans l'acide fluorhydrique.

Le fluorure de titane  $TiF^3$  est décomposé par l'eau; il se forme un précipité blanc et il reste en dissolution une combinaison d'acide fluorhydrique et de fluorure de titane  $Hf, TiF^3$ , à laquelle on a donné le nom d'*acide hydrofluotitanique*, et qui se combine avec les bases comme les acides hydrofluoborique et hydrofluosilicique.

Par la dissolution du fer titané dans l'acide fluorhydrique, on obtient des cristaux prismatiques jaune verdâtre, inaltérables à l'air, d'une composition représentée par la formule  $FeF, TiF^3, 6HO$ .

La dissolution de l'acide titanique et de l'oxyde de nickel dans le même acide fluorhydrique, donne naissance à un fluotitanate de nickel  $NiF, TiF^3, 6HO$ . Ce corps se présente en cristaux verts, solubles dans l'eau. (M. WEBER.)

#### CYANURE DE TITANE. $TiCy$ .

Ce composé n'a pas encore été obtenu à l'état de liberté; mais on connaît la combinaison qu'il forme avec l'azoture de titane  $Ti^3Az$  et qui a pour formule  $TiCy, 3Ti^3Az$ . Cette combinaison se rencontre sous la forme de cubes d'un rouge de cuivre dans les hauts fourneaux où l'on traite des minerais titanifères: dans le haut fourneau de Rübeland (Harz) on a

trouvé au fond du creuset une masse de cyano-azoture de titane pesant 40 kilogrammes. La formation de ce composé paraît liée à celle du cyanure de potassium observée depuis longtemps dans les hauts fourneaux ; on peut en effet le reproduire en chauffant au feu de forge du cyanoferrure de potassium avec de l'acide titanique.

On a considéré pendant longtemps le cyano-azoture de titane comme du titane métallique. Il est d'un rouge de cuivre très-éclatant, assez dur pour rayer le quartz ; on peut le réduire en poudre. Il est infusible au feu de forge et paraît être légèrement volatil à cette haute température. Sa densité est égale à 5,9. Il est insoluble dans les acides et dans l'eau régale. Il contient ordinairement près de 1 pour 100 de graphite interposé.

Le cyano-azoture de titane est attaqué à la température rouge par le chlore qui le transforme en perchlorure de titane et en une combinaison de ce corps avec le chlorure de cyanogène. La vapeur d'eau le décompose au rouge en produisant de l'acide titanique et un dégagement d'hydrogène, d'ammoniaque et d'acide cyanhydrique. Le cyano-azoture de titane brûle aisément quand on le chauffe dans un courant d'oxygène ; il réduit avec facilité les oxydes de plomb et de cuivre ; le carbone qu'il contient se transforme complètement en acide carbonique. Quand on le fond avec du bisulfate de potasse, tout l'azote qu'il renferme se dégage à l'état de liberté.

(M. WÖHLER.)

#### BISULFURE DE TITANE. $TiS_2$ .

Le bisulfure de titane a été préparé d'abord en faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur de l'acide titanique porté au rouge blanc dans un tube de porcelaine. Le sulfure ainsi obtenu se présente sous forme de grumeaux verts, qui acquièrent, par le moindre frottement, un éclat métallique jaune foncé et se laissent facilement étendre sur la peau.

La potasse caustique le décompose ; il se forme du titanate acide de potasse qui n'est point dissous, tandis que la liqueur contient du sulfate de potasse. Il n'est point soluble dans les sulphydrates alcalins, aussi ne peut-on pas l'obtenir, par la voie humide, au moyen de la précipitation par l'hydrogène sulfuré. (M. H. ROSE.) On l'obtient sous la forme d'écaillés brillantes qui ont la couleur et l'aspect de l'or mussif, en chauffant au rouge, dans un tube de verre, de l'acide sulphydrique sec et saturé de vapeurs de perchlorure de titane.

(EBELMEN.)

Le bisulfure de titane se ternit au contact de l'air humide, en exhalant une odeur d'hydrogène sulfuré ; le grillage le convertit facilement en acide sulfureux et en acide titanique ; l'acide chlorhydrique concentré en dégage de l'acide sulphydrique ; l'eau régale l'attaque en produisant de l'acide sulfurique et de l'acide titanique.

Les sulfures correspondants au protoxyde et au sesquioxyde de titane ne sont pas connus.

## PHOSPHURE DE TITANE.

On prépare le phosphure de titane, en faisant fondre à une très-forte chaleur blanche, du phosphate de titane mêlé avec de la poudre de charbon. Le composé a l'aspect métallique : il est blanc, cassant et à cassure grenue. (M. CHENEVIX.)

## AZOTURES DE TITANE.

On a découvert quatre combinaisons formées par le titane avec l'azote; un de ces azotures n'est connu qu'à l'état de combinaison avec le cyanure de titane.

AZOTURE DE TITANE.  $TiAz$ .

Cet azoture de titane est une poudre d'un violet foncé qui possède un reflet cuivré comme l'indigotine. On le prépare en faisant passer un courant de gaz ammoniac parfaitement sec sur de l'acide titanique maintenu à une température très-élevée. Des cristaux de rutile, traités de la même manière, se transforment en azoture de titane en prenant une teinte cuivrée à l'extérieur et noire à l'intérieur.

AZOTURE DE TITANE.  $Ti^2Az$ .

Ce composé n'a pas encore été obtenu à l'état isolé; il existe en combinaison avec le cyanure de titane. On peut considérer les deux autres azotures de titane comme résultant de l'union de cet azoture avec le composé précédent  $TiAz$ .

AZOTURE DE TITANE.  $Ti^3Az^2$ .

Ce troisième composé peut être regardé comme une combinaison de deux azotures de titane :  $2Ti^2Az^2 = 3TiAz + Ti^3Az^2$ . On l'obtient sous la forme de paillettes d'un rouge de cuivre quand on chauffe dans un courant de gaz ammoniac le perchlore de titane ammoniacal. (M. LIEBIG.) Ce composé a été considéré d'abord comme du titane métallique; il est facile de démontrer qu'il contient de l'azote, car il produit un dégagement abondant d'ammoniaque au contact de la potasse en fusion. Il dégage aussi de l'ammoniaque quand on le calcine dans un courant de vapeur d'eau. Le chlore le transforme à l'aide de la chaleur en perchlore de titane.

AZOTURE DE TITANE.  $Ti^4Az^3$ .

On peut considérer cet azoture comme résultant de l'union de deux des corps précédents :  $Ti^4Az^3 = 2Ti^2Az^2 + Ti^3Az^2$ . On le prépare en maintenant à une température très-élevée, dans un courant d'hydrogène, l'azoture  $Ti^2Az^2$ . Une partie de l'azote se dégage à l'état d'ammoniaque et le composé  $Ti^4Az^3$  reste sous la forme de paillettes d'un jaune d'or et d'un éclat métallique. Cette combinaison paraît aussi se former quand

on chauffe l'acide titanique dans un courant de cyanogène ou d'acide cyanhydrique.  
(M. WÖHLER.)

#### COMBINAISON DE TITANE ET D'ALUMINIUM.

On fond dans un creuset d'argile 10 grammes d'acide titanique, 30 grammes de cryolithe, 30 grammes d'un mélange d'équivalents égaux de chlorure de potassium et de chlorure de sodium, et 5 grammes d'aluminium. Le mélange est maintenu pendant environ une heure à la température de la fusion de l'argent.

Après l'opération, l'aluminium est devenu lamelleux, et laisse, lorsqu'on le dissout dans la soude caustique, une quantité notable de lames brillantes cristallisées, brunes par irisation, mais qui deviennent incolores quand on les humecte avec l'acide chlorhydrique étendu.

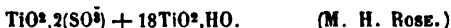
Ces lamelles sont formées d'une combinaison d'aluminium avec du titane et du silicium. Leur densité est 3,3; elles sont infusibles au chalumeau, et s'irisent sans s'oxyder davantage. Chauffées au rouge dans le chlore, elles brûlent avec éclat, en donnant des chlorures de titane, de silicium et d'aluminium. L'acide chlorhydrique les attaque lentement avec dégagement d'hydrogène et formation d'oxyde de silicium. La solution est violette; les alcalis y produisent un précipité brun noir, qui devient bleu, puis blanc. L'acide azotique oxyde ces lamelles énergiquement.

Les éléments renfermés dans cette combinaison paraissent pouvoir s'unir en diverses proportions. Dans une autre expérience, où le mélange fut porté à la température de la fusion du nickel, on obtint une combinaison plus riche en silicium, plus blanche et d'une densité de 2,7 seulement.  
(M. WÖHLER.)

#### SULFATE DE TITANE. $\text{TiO}_2, (\text{SO}_3)_2$ .

Le sulfate de titane est préparé en mêlant de l'acide titanique en poudre fine avec de l'acide sulfurique préalablement étendu de la moitié de son poids d'eau, et en faisant digérer le mélange jusqu'à ce que toute l'eau soit évaporée; l'excès d'acide sulfurique est chassé à une température qui ne doit pas s'élever jusqu'au rouge. La masse saline qui reste est une espèce de combinaison neutre d'acide sulfurique et d'acide titanique. Une certaine quantité d'eau dissout cette combinaison. La dissolution est précipitée lorsqu'on l'étend d'eau, et, en la faisant bouillir dans un état de grande dilution, tout l'acide titanique se dépose, en sorte que la liqueur ne contient plus que de l'acide sulfurique.

En versant de l'acide sulfurique dans la dissolution saturée du titanate de potasse dans l'acide chlorhydrique, il se précipite une combinaison d'acide sulfurique, d'acide titanique et d'eau qui correspond à peu près à la formule



## MINÉRAIS DE TITANE.

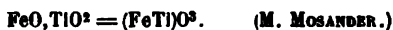
Les principaux minerais de titane sont : le fer titané, le rutile, l'anatase, le *sphène* ou la *titanite*, substance cristallisée qui se compose de titanate et de silicate de chaux.

La *polymignite*, qu'on trouve en cristaux noirs, est du titanate de zircon et d'yttria, contenant plusieurs autres bases.

Le rutile de Gourdon et de Villeneuve (Haute-Saône) contient 98 pour 100 d'acide titanique, et 2 pour 100 d'oxyde de fer. (M. VIRLET.)

La *chrictonite* de la vallée du Bourg-d'Oysans, en Dauphiné, contient 47 de protoxyde de fer et 53 d'acide titanique; sa formule est  $(\text{FeO}, \text{TiO}^2)$ . (M. DE MARIGNAC.) Le fer titané de Washington est représenté par  $(\text{FeO})^3, (\text{Fe}^2\text{O}^3)^4, \text{TiO}^2$ , et se rapproche beaucoup par sa composition du fer titané d'Arendal, analysé par M. Mosander.

Les fers titanés et les oxydes de fer présentent plusieurs exemples remarquables d'isomorphisme. On peut expliquer ce fait, en supposant que les fers titanés sont formés par le mélange de deux corps isomorphes, c'est-à-dire de sesquioxyde de fer,  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ , et de titanate de protoxyde de fer, ce composé étant considéré comme un sesquioxyde de fer dans lequel 4 équivalent de fer est remplacé par 1 équivalent de titane :



L'isomorphisme de ces composés s'expliquerait mieux en considérant les fers titanés comme un mélange de deux oxydes isomorphes, le sesquioxyde de fer  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ , et le sesquioxyde de titane  $\text{Ti}^2\text{O}^3$ .

(M. H. ROSE.)

Lorsqu'on cherche à séparer le sesquioxyde de titane des fers titanés, ce corps passe à l'état d'acide titanique, en ramenant au minimum une certaine quantité de sesquioxyde de fer.

L'acide titanique se trouve en plus ou moins grande quantité dans les vieilles soles de tous les hauts fourneaux, où il se présente fréquemment en beaux cristaux, d'une forme cubique bien définie. D'après M. Riley, le titane existe donc dans les argiles, les minerais de fer, ... etc.



## ANTIMOINE.

ÉQUIVALENT : Sb = 806,45.

---

Les minerais de l'antimoine sont connus depuis très-longtemps, mais Basile Valentin est le premier qui fasse mention de ce corps à l'état métallique.

L'antimoine est solide, brillant, d'un blanc bleuâtre comme le zinc; il est très-cassant et se laisse réduire facilement en poudre dans un mortier. Sa structure est lamelleuse et cristalline; plus il est pur, plus son grain paraît être fin. Sa forme primitive est l'octaèdre. (M. MIRSCHERLICH.) Sa densité est égale à 6,702. Il entre en fusion à la température de 430°, et se volatilise très-sensiblement sous l'influence d'une chaleur rouge; il n'est pas cependant assez volatil pour être distillé dans des cornues de grès comme le zinc. Il se volatilise plus facilement dans un courant d'hydrogène. Lorsqu'on laisse refroidir l'antimoine en fusion, il se prend en une masse qui présente à sa surface l'aspect de feuilles de fougère. Cette cristallisation se remarque sur les pains d'antimoine du commerce.

L'antimoine se conserve sans altération, dans l'air et dans l'eau, à la température ordinaire; mais lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, de manière à le faire entrer en fusion, il donne naissance à du protoxyde d'antimoine cristallisé, qui est mêlé à de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine (acide antimonieux). L'antimoine décompose lentement l'eau à la chaleur rouge.

L'antimoine, porté à la température d'un rouge vif, et projeté d'une certaine hauteur sur le sol, brûle avec une extrême vivacité, en lançant de toutes parts de brillantes étincelles accompagnées d'épaisses vapeurs blanches d'oxyde d'antimoine.

L'acide azotique, même lorsqu'il est étendu, attaque l'antimoine et le transforme en antimoniate de protoxyde d'antimoine: il se produit dans cette réaction une certaine quantité d'azotate d'ammoniaque.

On profite de la propriété que possède l'antimoine d'être attaqué, mais non dissous par l'acide azotique, pour le distinguer de la plupart des métaux; en effet, parmi les métaux, l'étain seul se comporte comme l'antimoine.

Les autres acides étendus d'eau sont sans action sur ce métal. L'acide sulfurique concentré l'attaque à chaud, dégage de l'acide sulfureux, et forme du sulfate d'antimoine.

L'acide chlorhydrique n'agit que faiblement sur l'antimoine.

L'eau régale est le dissolvant ordinaire de l'antimoine; lorsqu'elle se

trouve en excès par rapport au métal, il se forme du perchlorure d'antimoine :  $Sb^4Cl^6$ ; si c'est au contraire le métal qui prédomine, il se produit du protochlorure :  $Sb^3Cl^3$ .

**PRÉPARATION DE L'ANTIMOINE PUR.** — L'antimoine connu dans le commerce sous le nom de *régule d'antimoine* n'est pas pur; il contient du soufre, du fer, du plomb, et principalement de l'arsenic, dont la séparation est toujours difficile.

Pour enlever l'arsenic, le procédé le plus simple consiste à transformer l'arsenic et l'antimoine en arséniate de soude et en antimoniate de soude neutre et anhydre; le premier de ces sels peut être enlevé au moyen de l'eau chaude qui le dissout, tandis que l'antimoniate de soude est insoluble.

Pour oxyder l'antimoine et l'arsenic, on peut chauffer, dans un creuset de Hesse, un mélange de 1 partie d'antimoine, 1 partie 1/4 de nitre, et 1/2 partie de carbonate de potasse, ou mieux de carbonate de soude anhydre.

La matière, après avoir été maintenue au rouge pendant une heure environ, est retirée du creuset quand elle est encore chaude. On la pulvérise après son refroidissement, et on la soumet à l'action de l'eau bouillante qui enlève les sels solubles. Le précipité insoluble doit être parfaitement lavé. Il consiste en antimoniate de soude. On en retire l'antimoine en le faisant fondre dans un creuset avec la moitié de son poids de tartre.

(M. WÖHLER.)

L'antimoine ainsi préparé retient du potassium dont on se débarrasse en traitant le métal, réduit en poudre fine, par de l'eau, jusqu'à ce qu'elle ne soit plus alcaline; la poudre métallique est ensuite fondue en culot.

On pourrait obtenir aussi l'antimoine pur en réduisant par le charbon ou l'hydrogène l'acide antimonique ou l'oxyde d'antimoine.

On peut purifier l'antimoine en chauffant au rouge, dans un creuset de terre, 16 parties d'antimoine du commerce réduit en poudre grossière, avec 1 partie de sulfure d'antimoine naturel, et 2 parties de carbonate de soude sec. Le culot d'antimoine, séparé des scories, est fondu de nouveau avec du carbonate de soude, et maintenu pendant deux heures en fusion avec ce sel. Ce procédé de purification de l'antimoine est fondé sur la propriété que possède le sulfure d'arsenic, de s'unir au sulfure de sodium produit par la réaction du sulfure d'antimoine sur le carbonate de soude.

(M. LIEBIG.)

Le procédé suivant permet encore de préparer l'antimoine à l'état de pureté.

On fait fondre au rouge, dans un creuset de terre surmonté de son couvercle, un mélange de 100 parties de sulfure d'antimoine, 42 parties de limaille de fer, 10 parties de sulfate de soude anhydre, et 2 parties de charbon de bois. Le sulfate de soude est ramené par le charbon à l'état de sulfure de sodium, dans lequel se dissolvent les sulfures d'ar-

senic et de fer, tandis que l'antimoine réduit occupe le fond du creuset. Comme ce métal retient encore une petite quantité de sulfure d'antimoine, il faut le fondre une seconde fois avec du carbonate de soude.

(M. BERTHIER.)

#### COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC L'OXYGÈNE.

Sous-oxyde d'antimoine.....	Sb <sup>2</sup> O <sup>2</sup> ;
Protoxyde d'antimoine.....	Sb <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ;
Acide antimonique.....	Sb <sup>2</sup> O <sup>5</sup> ;
Antimoniate de protoxyde d'antimoine.....	Sb <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , Sb <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .

#### SOUS-OXYDE D'ANTIMOINE. Sb<sup>2</sup>O<sup>2</sup>.

Cet oxyde se forme à la surface de l'antimoine exposé pendant un certain temps à l'air humide; on l'a aussi obtenu en décomposant l'eau au moyen d'une pile dont le pôle positif était de l'antimoine.

(BERZELIUS.)

On peut préparer le sous-oxyde d'antimoine pur, d'une composition correspondante à la formule Sb<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, en décomposant une dissolution concentrée d'émétique par une pile de Grove ou de Bunsen. L'eau, en se décomposant, produit un dégagement abondant d'hydrogène, et il se dépose au pôle positif une poudre noire de sous-oxyde d'antimoine.

(M. MARCHAND.)

Ce composé, lavé à l'eau bouillante et desséché à la température ordinaire, acquiert sous le brunissoir un éclat métallique. Il est attaqué par l'acide chlorhydrique qui forme du protochlorure d'antimoine et met de l'antimoine en liberté.

La chaleur le transforme en un mélange d'antimoine et de protoxyde d'antimoine :  $3(\text{Sb}^2\text{O}^2) = 5\text{Sb} + 2(\text{Sb}^2\text{O}^3)$ .

#### PROTOXYDE D'ANTIMOINE. Sb<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

Sb <sup>2</sup> .....	1612,90	.....	81,31
O <sup>3</sup> .....	300,00	.....	15,69
	<hr/>		<hr/>
	1912,90		100,00

L'oxyde d'antimoine anhydre est d'un blanc perlé; il cristallise sous deux formes incompatibles, dont l'une est l'octaèdre régulier, et l'autre appartient au système prismatique; il est isomorphe avec l'acide arsénieux qui présente, comme on sait, le même phénomène de dimorphisme.

(M. WÖHLER.)

Lorsqu'on verse peu à peu une dissolution acide de protochlorure d'antimoine dans une dissolution bouillante de carbonate de soude, en ayant soin de laisser ce dernier sel en excès, la liqueur dépose par le refroidissement un précipité formé de petits cristaux prismatiques de protoxyde d'antimoine. Si l'on ajoute de l'eau à une dissolution de protochlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le précipité cesse de se redissoudre, on obtient, par un refroidissement

lent, des cristaux octaédriques assez volumineux de protoxyde d'antimoine. (M. MITSCHERLICH.)

La densité de l'oxyde d'antimoine est 5,56. Il devient jaune par l'action de la chaleur, et reprend sa couleur ordinaire par le refroidissement; il entre en fusion à la chaleur rouge, et se volatilise ensuite en totalité; ses vapeurs, en se condensant, forment de longues aiguilles satinées.

Il est indécomposable par la chaleur : calciné au contact de l'air, il se change en antimoniate d'antimoine; le charbon et l'hydrogène le réduisent à une température peu élevée.

Le cyanure de potassium, fondu avec l'oxyde d'antimoine, produit du cyanate de potasse, et ramène l'antimoine à l'état métallique.

(M. LIEBIG.)

L'oxyde d'antimoine hydraté a pour formule :  $Sb^2O^3.HO$ . Il se dissout très-facilement dans les alcalis, même étendus d'eau, et forme de véritables sels auxquels on pourrait donner le nom d'*antimonites*. Ces sels ont peu de stabilité, et se décomposent souvent par une simple évaporation en laissant déposer de l'oxyde d'antimoine anhydre. L'oxyde d'antimoine se dissout en petite quantité dans l'eau bouillante.

(M. CAPITAINE.)

L'oxyde d'antimoine se dissout dans le chlorure d'antimoine bouillant, et donne par le refroidissement une masse cristalline gris-perle, qui paraît être le composé  $Sb^2OCl^2, 3Sb^2Cl^3$ . L'alcool absolu décompose ce corps en donnant l'oxychlorure  $Sb^2OCl^2, 3Sb^2O^3$ , que nous étudierons plus loin.

(M. SCHNEIDER.)

Il existe probablement plusieurs hydrates d'oxyde d'antimoine ayant des propriétés chimiques différentes; en effet, le protoxyde, obtenu en décomposant le protochlorure d'antimoine par le carbonate de potasse, se dissout très-facilement dans les alcalis; tandis que l'oxyde préparé avec l'ammoniaque est presque insoluble dans la potasse ou la soude.

(FREMY.)

Les alcalis chauffés avec l'oxyde d'antimoine le transforment en acide antimonique et se combinent avec cet acide.

L'oxyde d'antimoine se volatilise dans la flamme oxydante, mais il est ramené à l'état métallique dans la flamme de réduction : il se forme un dépôt d'oxyde sur les parties du charbon voisines du métal réduit, et la flamme prend une teinte d'un bleu verdâtre.

Le borax dissout l'oxyde d'antimoine en grande quantité, et produit, dans la flamme oxydante, un verre qui paraît jaune pendant qu'il est chaud, et devient presque incolore par le refroidissement. En chauffant ce verre pendant très-longtemps dans la flamme oxydante, on volatilise tout l'antimoine.

La perle que l'on forme avec le borax dans la flamme d'oxydation, devient grise ou noire et perd sa transparence dans la flamme de réduction. Si on laissait trop longtemps la perle exposée à l'action

de cette flamme, tout l'antimoine s'en séparerait à l'état métallique.

L'oxyde d'antimoine se dissout avec effervescence dans le sel de phosphore en formant une perle jaunâtre à chaud, qui se comporte comme la perle de borax et l'oxyde d'antimoine dans la flamme de réduction.

L'oxyde d'antimoine est réduit sur le charbon par le carbonate de soude, et se volatilise peu à peu en déposant un anneau d'oxyde d'antimoine sur les parties voisines du point chauffé.

**ÉTAT NATUREL.** — Le protoxyde d'antimoine se rencontre dans la nature; on l'a trouvé en Bohême, sous la forme de cristaux blancs et brillants. Il accompagne aussi quelquefois l'oxysulfure d'antimoine.

**PRÉPARATION.** — Le protoxyde d'antimoine prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° En calcinant l'antimoine au contact de l'air, il se forme du protoxyde d'antimoine qui cristallise en aiguilles appelées depuis longtemps *fleurs argentines d'antimoine*. Pour produire l'oxyde d'antimoine par cette méthode, on introduit de l'antimoine dans un creuset de Hesse, surmonté d'un second creuset renversé et au fond duquel on a pratiqué un trou; le creuset inférieur est porté à la température du rouge-cerise; il s'établit dans l'intérieur des deux creusets un courant d'air qui détermine assez rapidement l'oxydation du métal, et l'on trouve les parois du creuset supérieur tapissées de longues aiguilles de protoxyde d'antimoine.

2° En décomposant la vapeur d'eau par l'antimoine porté à une température rouge.

3° En traitant l'antimoine par l'acide azotique concentré; dans ce cas, le protoxyde d'antimoine contient toujours de l'antimoniate d'antimoine.

4° En grillant à l'air le sulfure d'antimoine.

5° En décomposant du protochlorure d'antimoine par un carbonate alcalin ou par l'ammoniaque : l'oxyde que l'on obtient par cette méthode est hydraté.

#### ACIDE ANTIMONIQUE. $Sb^2O^3$ .

Sb <sup>2</sup> .....	1612,90	.....	76,34
O <sup>3</sup> .....	500,00	.....	23,66
	<hr/>		<hr/>
	2112,90		100,00

L'acide antimonique anhydre est d'un jaune pâle; son hydrate est blanc; il est légèrement soluble dans l'eau; la présence d'un acide énergique, comme l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique, le rend insoluble. Soumis à l'action de la chaleur, il dégage de l'oxygène et se transforme en antimoniate de protoxyde d'antimoine (acide antimonieux).

Lorsqu'il est hydraté, il rougit le tournesol, et se dissout lentement à froid dans la potasse et l'ammoniaque; cette dissolution est au contraire très-rapide sous l'influence de la chaleur. Il décompose les carbonates alcalins par voie sèche.

On l'obtient à l'état d'hydrate : 1° en traitant l'antimoine par de l'eau régale contenant un excès d'acide azotique ; 2° en versant dans l'eau le perchlorure d'antimoine :  $\text{Sb}^2\text{Cl}^5 + 5\text{HO} = \text{Sb}^2\text{O}^5 + 5\text{HCl}$  ; 3° en décomposant l'antimoniate de potasse par un acide.

L'hydrate d'acide antimonique, préparé par les deux dernières méthodes, a pour composition :  $\text{Sb}^2\text{O}^5, 4\text{HO}$ .

De nouvelles recherches entreprises il y a quelques années sur l'acide antimonique démontrent que cet acide peut, de même que l'acide stannique, exister sous deux modifications différentes, et former deux classes de sels qui diffèrent entre elles par leurs propriétés et leur composition (1).

On a conservé le nom d'*acide antimonique* à l'acide qui se produit en attaquant l'antimoine par l'acide azotique ou en décomposant un antimoniate par un acide : tandis que l'acide qui provient de la décomposition du perchlorure d'antimoine par l'eau a reçu le nom d'*acide méta-antimonique*.

Ces deux acides ne diffèrent que par de l'eau d'hydratation ; aussi l'acide méta-antimonique se transforme-t-il en acide antimonique sous les influences les plus faibles.

#### ANTIMONIATES ET MÉTA-ANTIMONIATES.

Nous avons établi précédemment que l'acide stannique et l'acide métastannique n'ont pas la même capacité de saturation ; il existe une différence semblable entre les acides antimonique et méta-antimonique.

(FREMY.)

Les antimoniates neutres sont représentés d'une manière générale par la formule  $\text{MO}, \text{Sb}^2\text{O}^5$ , tandis que les méta-antimoniates neutres ont pour formule générale :  $(\text{MO})^2, \text{Sb}^2\text{O}^5$ . L'acide antimonique est donc monobasique, tandis que l'acide méta-antimonique est bibasique.

On peut transformer un antimoniate en méta-antimoniate, en le calcinant avec un excès d'alcali, et réciproquement un méta-antimoniate se change en antimoniate lorsqu'on lui enlève 1 équivalent de base.

Les acides antimonique et méta-antimonique peuvent former, avec les bases, des sels acides qui sont représentés par les formules suivantes :



Les méta-antimoniates acides sont donc isomériques avec les antimoniates neutres ; ce rapprochement est important à établir, et fait comprendre avec quelle facilité un méta-antimoniate acide peut se transformer en antimoniate neutre.

Quant aux propriétés distinctives de ces deux classes de sels, nous dirons que les méta-antimoniates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont cristallins, tandis que les antimoniates correspondants sont

(1) Fremy, *Recherches sur les antimoniates*.

gélatineux et incristallisables, et que les méta-antimoniates solubles forment dans les sels de soude un précipité de méta-antimoniate de soude à peine soluble, tandis que les antimoniates ne précipitent pas les sels de soude.

#### ANTIMONATE DE POTASSE. $\text{KO}, \text{Sb}^2\text{O}^3, 5\text{HO}$ .

Ce sel est blanc ; sa réaction est alcaline, sa saveur est métallique et désagréable. Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il prend l'aspect d'une masse molle et visqueuse qui se dissout lentement ; cette dissolution, soumise à l'évaporation, laisse un résidu gommeux d'antimoniate de potasse qui ne présente aucune apparence de cristallisation.

En desséchant l'antimoniate de potasse à la température de  $160^\circ$ , ce sel perd 2 équivalents d'eau, et se transforme en un hydrate représenté par  $\text{KO}, \text{Sb}^2\text{O}^3, 3\text{HO}$ , qui est complètement insoluble dans l'eau froide ; à une température plus élevée, l'antimoniate de potasse devient anhydre.

Si l'on fait bouillir avec de l'eau, pendant une demi-heure environ, l'antimoniate de potasse anhydre ou l'antimoniate à 3 équivalents d'eau, ces deux sels se transforment en antimoniate à 5 équivalents d'eau, et redeviennent alors complètement solubles dans l'eau.

Il est possible de reproduire ce phénomène un certain nombre de fois ; mais on ne peut éviter en même temps la production d'une certaine quantité de bi-antimoniate de potasse qui est insoluble.

L'antimoniate de potasse est précipité de sa dissolution sous la forme d'une masse blanche et gélatineuse par plusieurs sels alcalins, et surtout par les sels ammoniacaux. Les sels de soude en dissolution concentrée forment un précipité semblable qui se dissout facilement dans l'eau.

**PRÉPARATION.** — On prépare l'antimoniate de potasse en chauffant dans un creuset de terre 1 partie d'antimoine métallique avec 4 parties de nitre. Il se forme une masse blanche composée principalement d'antimoniate de potasse anhydre, et qui retient des traces de nitre et d'azotite de potasse non décomposés ; on la pulvérise et on la lave à l'eau tiède pour enlever le nitre et l'azotite de potasse, puis on la fait bouillir pendant une heure ou deux avec de l'eau, afin de transformer l'antimoniate anhydre insoluble en antimoniate à 3 équivalents d'eau qui est soluble.

La masse blanche, qui paraissait d'abord insoluble, se dissout pour la plus grande partie ; il ne reste en suspension dans la liqueur qu'une petite quantité de bi-antimoniate de potasse.

#### BI-ANTIMONATE DE POTASSE. $\text{KO}, (\text{Sb}^2\text{O}^3)^2$ .

Ce sel est blanc, cristallin, complètement insoluble dans l'eau ; chauffé avec un excès de potasse, il se transforme en sel neutre ; il se dissout à chaud dans l'antimoniate neutre de potasse, et se dépose par le refroidissement sous la forme d'un précipité blanc cristallin. On l'obtient en faisant passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution d'antimoniate neutre de potasse.

Le bi-antimoniate de potasse est employé en médecine; il était connu autrefois sous le nom d'*antimoine diaphorétique lavé*.

Les *antimoniates de soude* correspondent par leur composition aux deux antimoniates de potasse. Le sel neutre,  $\text{NaO}, \text{Sb}^2\text{O}^5$ , est peu soluble dans l'eau; il cristallise en petits prismes quadrangulaires.

L'*antimoniate de lithine*  $\text{LiO}, \text{Sb}^2\text{O}^5$ , est très-peu soluble dans l'eau froide, et se précipite dans une solution peu étendue de chlorure de lithium, par l'addition d'antimoniate de potasse. Il se dissout dans l'eau bouillante, et cristallise par le refroidissement.

L'*ammoniaque* se combine aussi en deux proportions avec l'acide antimonique. On obtient l'antimoniate d'ammoniaque sous forme solide en dissolvant l'oxyde d'antimoine hydraté dans l'ammoniaque caustique; il ne se conserve en dissolution que par un excès d'ammoniaque. Le bi-antimoniate d'ammoniaque se précipite en flocons blancs lorsqu'on mêle une dissolution du sel de potasse avec du sel ammoniac. Ces deux composés sont insolubles dans l'eau.

On prépare l'*antimoniate de baryte* comme le sel de lithine, en mêlant une solution d'antimoniate de potasse avec du chlorure de baryum: le précipité est amorphe, et se dissout, jusqu'à un certain degré, dans le chlorure de baryum. (M. WACKENRODER.) Il n'est pas décomposé par l'acide carbonique de l'air.

Le *sel de strontiane* se précipite sous forme de flocons qui se réunissent quelquefois en grains ou en aiguilles fines. Il est si peu soluble qu'une solution de sulfate de strontiane est troublée par l'antimoniate de potasse.

L'*antimoniate de chaux* est très-peu soluble dans l'eau, et forme, quand on le prépare par double décomposition, une poudre farineuse, cristalline, semblable au carbonate de chaux.

Lorsqu'on verse goutte à goutte la solution d'un *sel de magnésie* dans une dissolution d'antimoniate de potasse, le composé  $\text{MgO}, \text{Sb}^2\text{O}^5$ , se précipite en flocons volumineux, qui ne deviennent pas cristallins.

L'*antimoniate d'alumine* est préparé de la même manière, et se précipite également en flocons blancs volumineux.

On prépare l'*antimoniate de manganèse* par double décomposition; il est peu soluble, d'un blanc de neige et inaltérable à l'air. Chauffé jusqu'au rouge, il passe au gris, et devient blanc au-dessus de cette température. Après avoir été calciné, il résiste à l'action des acides les plus énergiques.

L'*antimoniate de protoxyde de fer* est un précipité blanc, qui jaunit au contact de l'air. Le sel à base de sesquioxyde de fer est d'un jaune pâle, et insoluble.

Le *sel de nickel* est d'un vert pâle presque blanc et également insoluble dans l'eau.



Lorsqu'on précipite une dissolution bouillante d'antimoniate de potasse par un sel de cobalt, le précipité d'*antimoniate de protoxyde de cobalt* se dissout d'abord, mais il finit par se déposer sous la forme d'une poudre cristalline rouge pâle. A une température élevée, il perd son eau de cristallisation et devient d'un violet foncé presque noir. Chauffé jusqu'au rouge, il entre en ignition et prend une couleur blanche légèrement rouge.

On connaît un *antimoniate basique de protoxyde d'uranium*,  $(\text{UO})^5, (\text{Sb}^2\text{O}^5)^3$ , qui se présente sous la forme d'un précipité vert gélatineux, soluble dans la partie de chlorure d'uranium non décomposée par l'antimoniate de potasse. Ce sel renferme 15 équivalents d'eau ; il se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré. L'acide azotique le décompose et laisse l'acide antimonique insoluble. La potasse enlève au sel humide son acide, tandis qu'elle n'attaque pas le sel desséché. (BERZELIUS.)

L'*antimoniate de zinc*  $\text{ZnO}, \text{Sb}^2\text{O}^5$ , est une poudre cristalline, blanche, peu soluble. Sous l'action de la chaleur, il donne de l'eau et prend une couleur jaune. Chauffé au chalumeau sur des charbons, il n'entre pas en fusion et ne se réduit que par une addition d'alcali.

#### ANTIMONIATE D'ANTIMOINE. $\text{Sb}^2\text{O}^5, \text{Sb}^2\text{O}^5$ .

L'antimoniate d'antimoine est blanc, infusible, fixe, indécomposable par la chaleur, légèrement soluble dans l'eau bouillante qui le laisse déposer par le refroidissement. (M. CAPITAINE.)

Ce corps a été considéré pendant longtemps comme un acide que l'on appelait *acide antimonieux*, et qu'on représentait par la formule :  $\text{Sb}^2\text{O}^4$ . Mais on a démontré ensuite que ce composé est un antimoniate d'antimoine ; lorsqu'on le fait bouillir avec du bitartrate de potasse, il se forme de l'émetique et de l'acide antimonique qui reste en suspension dans la liqueur. (M. MITSCHERLICH.)

Les dissolutions alcalines, même très-faibles, en séparent de l'oxyde d'antimoine, et produisent des antimoniates solubles.

PRÉPARATION. — On prépare l'antimoniate d'antimoine : 1° en soumettant l'acide antimonique à l'action de la chaleur jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxygène ; 2° en attaquant l'antimoine en poudre par un excès d'acide azotique ; 3° en soumettant à un grillage prolongé le protoxyde ou le sulfure d'antimoine.

#### MÉTA-ANTIMONIATE NEUTRE DE POTASSE. $(\text{KO})^2, \text{Sb}^2\text{O}^5$ .

Ce sel est blanc, cristallin, très-soluble dans l'eau, et même déliquescent. Sa réaction est très-alcaline ; il se dissout à chaud sans se décomposer dans une liqueur qui contient de la potasse en excès ; mais lorsqu'on le traite par l'eau froide ou par l'alcool, il se dédouble en méta-antimoniate acide et en potasse. La dissolution aqueuse de ce sel doit donc être considérée comme un mélange de potasse et de méta-antimoniate de potasse ; aussi, lorsqu'on verse un sel de soude dans cette

dissolution, on obtient au bout de quelques instants, et surtout par l'agitation, un précipité cristallin de biméta-antimoniate de soude qui est insoluble dans l'eau froide.

**PRÉPARATION.** — On prépare le méta-antimoniate neutre de potasse en fondant au creuset d'argent de l'acide antimonique ou l'antimoniate neutre de potasse, avec un grand excès de potasse : la masse reprise par une petite quantité d'eau, et soumise à l'évaporation dans le vide, donne des cristaux de méta-antimoniate de potasse.

**BIMÉTA-ANTIMONATE DE POTASSE (ANTIMONATE DE POTASSE GRENU).**  
 $\text{KO}, \text{Sb}^{\circ}\text{O}^{\circ}, 7\text{HO}.$

Ce sel est appelé quelquefois *antimoniate de potasse grenu*.

Il est blanc ; son aspect est cristallin ; il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau à 45 ou 50°. Une ébullition de quelques instants ou le contact prolongé avec l'eau froide le transforme en antimoniate neutre.

C'est ce sel que l'on emploie comme réactif de la soude ; lorsqu'on introduit en effet, dans sa dissolution, une petite quantité d'un sel de soude, il se forme aussitôt un précipité cristallin de biméta-antimoniate de soude : le biméta-antimoniate de potasse se transformant par son contact avec l'eau en antimoniate de potasse qui ne précipite plus les sels de soude, lorsqu'on se propose de caractériser un sel de soude au moyen de ce réactif, on doit le dissoudre dans l'eau froide, et même n'opérer sa dissolution qu'au moment où l'essai doit être fait. (FREM.Y.)

Le biméta-antimoniate de potasse, soumis à l'action de la chaleur, perd d'abord 2 équivalents d'eau, et se transforme en antimoniate de potasse, qui, sous l'influence d'une dessiccation prolongée, se change en antimoniate anhydre insoluble dans l'eau.

**PRÉPARATION. — USAGES.** — Le biméta-antimoniate de potasse étant un réactif précieux pour l'analyse, nous donnerons quelques détails sur sa préparation.

On commence par préparer de l'antimoniate de potasse neutre et anhydre, en chauffant dans un creuset 1 partie d'antimoine avec 4 parties de nitre. La masse est lavée à l'eau tiède pour enlever l'azotate et l'azotite de potasse ; puis on la fait bouillir dans l'eau pendant une heure environ, jusqu'à ce qu'elle soit presque complètement dissoute.

On filtre la liqueur pour séparer le bi-antimoniate insoluble qui reste en suspension, et on l'évapore dans une capsule d'argent ou de platine ; lorsqu'elle a atteint une consistance presque sirupeuse, et que l'antimoniate de potasse gommeux commence à se déposer et à former une pellicule à la surface du liquide, on y ajoute plusieurs fragments de potasse caustique, afin de transformer l'antimoniate en méta-antimoniate, et l'on continue à évaporer en refroidissant de temps en temps une goutte ou deux de la liqueur sur une lame de verre. Quand elle commence à cristalliser, on retire la capsule du feu, et on la laisse refroidir ; il se

forme, au bout de quelques instants, un dépôt cristallin très-abondant, qui est un mélange de méta-antimoniate de potasse neutre et de biméta-antimoniate de potasse. On décante la liqueur alcaline, et l'on dessèche le sel sur des doubles de papier, ou mieux sur de la porcelaine dégourdie.

Pour faire usage de ce réactif, on en prend 5 ou 6 grammes que l'on introduit dans un verre à expériences; on verse sur ce sel 10 à 15 grammes d'eau froide, afin de dissoudre l'excès de potasse que le sel peut retenir, et de décomposer le méta-antimoniate neutre en sel acide qui est peu soluble dans l'eau froide; on décante la liqueur, et on lave à trois ou quatre reprises le biméta-antimoniate.

Ces derniers lavages doivent être faits assez rapidement pour dissoudre le moins possible de biméta-antimoniate de potasse; lorsqu'on s'est assuré que la potasse en excès a été enlevée, on laisse le sel acide en contact avec l'eau, pendant quelques minutes; on filtre la liqueur qui est toujours un peu trouble, et l'on peut s'en servir pour reconnaître des quantités très-faibles d'un sel de soude.

Le réactif, obtenu comme il vient d'être dit, accuse dans une liqueur moins de  $\frac{1}{300}$  de soude; si le précipité de biméta-antimoniate de soude ne se produit pas instantanément, c'est que le sel de potasse est encore alcalin, ou que la dissolution contient des sels de potasse qui retardent la précipitation. On doit alors conserver la liqueur pendant quelques instants; le précipité ne tarde pas à se déposer.

On prépare encore le réactif de la soude de la manière la plus simple en calcinant 1 partie d'antimoine avec 4 parties de nitre: la masse résultant de la réaction, est fondue avec son poids de carbonate de potasse: on obtient ainsi un sel blanc, soluble dans l'eau bouillante, qui précipite immédiatement les sels de soude. (FREMY.)

On peut préparer l'antimoniate de potasse grenu en précipitant du protochlorure d'antimoine par un excès de potasse de manière à redissoudre le précipité, et en ajoutant à la dissolution du permanganate de potasse jusqu'à ce qu'elle prenne une légère teinte rose. La liqueur filtrée et évaporée donne des cristaux d'antimoniate de potasse grenu.

(M. A. REYNOSO.)

D'après M. Hefster, le biméta-antimoniate de potasse aurait pour formule:  $\text{KO}, \text{HO} + 12(\text{KO}, \text{Sb}^2\text{O}^5, 7\text{HO})$ .

#### MÉTA-ANTIMONIATES DE SOUDE.

Le méta-antimoniate neutre de soude:  $(\text{NaO})^3, \text{Sb}^2\text{O}^5$ , est peu connu; lorsqu'on met de l'acide méta-antimonique en présence de la soude, ou que l'on mélange du méta-antimoniate de potasse avec un sel de soude, le corps qui se dépose aussitôt est du biméta-antimoniate de soude, qui a pour formule:  $\text{NaO}, \text{Sb}^2\text{O}^5, 7\text{HO}$ .

Ce sel est à peine soluble dans l'eau froide; il se dissout sensiblement dans l'eau bouillante. Lorsqu'on le chauffe, il se déshydrate, et devient complètement insoluble.

## MÉTA-ANTIMONIATES D'AMMONIAQUE.

Quand on décompose par l'eau le perchlorure d'antimoine et qu'on met l'acide méta-antimonique provenant de cette décomposition, en contact avec de l'ammoniaque liquide, on reconnaît au bout de quelques jours qu'une partie de l'acide antimonique est entrée en dissolution dans l'ammoniaque et a formé un méta-antimoniate neutre d'ammoniaque qui est soluble dans l'eau.

Si l'on verse dans cette dissolution quelques gouttes d'alcool, le sel neutre se décompose, et il se précipite un biméta-antimoniate d'ammoniaque qui a pour formule :  $(\text{AzH}^3, \text{HO}), \text{Sb}^2\text{O}^5, 6\text{HO}$ .

Ce sel, qui correspond aux biméta-antimoniates de potasse et de soude, est légèrement soluble et précipite les sels de soude de leurs dissolutions, comme le biméta-antimoniate de potasse.

Il éprouve spontanément une modification remarquable. Si on le conserve pendant quelques jours, même dans des flacons hermétiquement fermés, il perd peu à peu son aspect cristallin, devient farineux et légèrement humide; en le mettant en contact avec l'eau, on reconnaît qu'il est complètement insoluble dans ce liquide. Exposé à l'air, il perd 2 équivalents d'eau, et en l'analysant dans cet état, on lui trouve pour formule :  $\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{Sb}^2\text{O}^5, 4\text{HO}$ . Il s'est transformé spontanément en un nouveau sel qui est un antimoniate neutre d'ammoniaque.

Cette modification, qui ne se produit qu'au bout de plusieurs jours à la température ordinaire, s'opère instantanément sous l'influence de la chaleur; on voit le méta-antimoniate d'ammoniaque, qui est soluble, se transformer en antimoniate d'ammoniaque insoluble, sans dégager de traces d'ammoniaque.

Aussi, lorsqu'on fait bouillir de l'acide méta-antimonique avec de l'ammoniaque, n'obtient-on pas de sel soluble, parce que sous l'influence de la chaleur le seul composé qui puisse prendre naissance est l'antimoniate d'ammoniaque, qui est insoluble dans l'eau.

Les autres méta-antimoniates sont insolubles, et sont obtenus par double décomposition.

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'ANTIMOINE.

Les sels d'antimoine se reconnaissent aux caractères suivants :

*Potasse.* — Précipité blanc d'oxyde d'antimoine hydraté, soluble dans un grand excès d'alcali.

*Ammoniaque.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

*Carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque.* — Précipité blanc d'oxyde d'antimoine hydraté, insoluble dans un excès de précipitant; il se produit en même temps un dégagement d'acide carbonique.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc, qui paraît uniquement dû à l'action de l'eau, car il ne se forme pas dans des liqueurs concentrées.

*Cyanoferride de potassium.* — Pas de précipité.

*Tannin.* — Précipité blanc.

*Sulphhydrate d'ammoniaque.* — Précipité jaune-rougeâtre, soluble dans un excès de sulphhydrate. Ce réactif est le plus généralement employé pour caractériser l'antimoine.

*Acide sulfhydrique.* — Précipité jaune-rougeâtre, qui se forme même dans les liqueurs acides.

Une lame de zinc ou de fer précipite l'antimoine de ses dissolutions sous la forme d'une poudre noire.

Les sels d'antimoine ont tous une réaction acide. Ils sont en général décomposés par l'eau. Les acides, et particulièrement les acides chlorhydrique, tartrique, acétique, et diverses matières organiques, s'opposent à cette décomposition. Tous les sels d'antimoine sont vomitifs et vénéneux à faible dose.

#### DOSAGE DE L'ANTIMOINE ET DE SES COMBINAISONS OXYGÉNÉES.

L'antimoine est un métal dont le dosage présente d'assez grandes difficultés.

Pour faire entrer l'antimoine en dissolution, on doit le traiter par de l'eau régale contenant un excès d'acide chlorhydrique ; comme la plupart des dissolutions d'antimoine se décomposent lorsqu'on les étend d'eau, on les mélange avec un grand excès d'acide tartrique qui les préserve de cette décomposition.

On emploie différentes méthodes pour précipiter l'antimoine de ses dissolutions.

Ordinairement on fait passer dans la liqueur de l'acide sulfhydrique qui précipite le métal à l'état de sulfure ; une partie de ce sulfure reste d'abord en dissolution ; on doit maintenir le liquide pendant quelque temps à une douce chaleur pour déterminer le dépôt de sulfure d'antimoine qui est alors complet.

Le sulfure d'antimoine étant une fois précipité, on le lave, on le sèche à une chaleur très-douce, et l'on en détermine le poids ; mais cette pesée ne fait pas connaître la proportion d'antimoine ; car ce métal peut se trouver dans la dissolution à l'état de protoxyde  $Sb^2O^3$ , ou d'acide antimonique  $Sb^2O^5$ , et donne alors un sulfure d'antimoine correspondant à l'un ou à l'autre de ces degrés d'oxydation ; il faut nécessairement déterminer par l'analyse les quantités de soufre et de métal contenues dans le sulfure d'antimoine.

On peut employer pour cette détermination plusieurs méthodes différentes.

Dans une première méthode, on traite un poids connu de sulfure d'antimoine par l'acide azotique fumant, qui transforme le sulfure en acide sulfurique, en soufre, et en antimoniade d'antimoine. On apprécie la quantité d'acide sulfurique au moyen d'un sel de baryte ; on dissout l'antimoniade d'antimoine dans l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute de l'acide tartrique pour que la liqueur ne se trouble pas par l'eau, et l'on

obtient un résidu de soufre que l'on pèse. On a donc déterminé le soufre du sulfure d'antimoine, en partie à l'état de soufre, et en partie à l'état de sulfate de baryte ; l'antimoine se dose par différence.

Si la quantité d'acide tartrique que l'on ajoute à la dissolution est très-considérable, le sulfate de baryte précipité contient une faible proportion de tartrate de baryte, et même d'azotate de baryte. Par la calcination ces deux sels se transforment en carbonate de baryte. Dans des analyses rigoureuses, on doit donc, après avoir calciné, puis pesé le sulfate de baryte, le faire digérer avec de l'acide chlorhydrique étendu. On filtre la dissolution, et on précipite la baryte, qui peut y être dissoute, par quelques gouttes d'acide sulfurique. Le poids du sulfate de baryte fait connaître la quantité de carbonate de baryte correspondante. On peut aussi, après avoir traité le sulfate de baryte calciné par l'acide chlorhydrique, le calciner de nouveau et en déterminer le poids.

Le sulfure d'antimoine peut également être oxydé par l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse. (M. H. ROSE.)

Dans une seconde méthode, on apprécie la quantité d'antimoine contenu dans le sulfure, en réduisant par l'hydrogène un poids connu de ce sulfure : l'expérience se fait dans une petite ampoule de verre que l'on chauffe à la lampe à alcool ; il se forme de l'acide sulfhydrique qui se dégage et de l'antimoine métallique qui reste dans l'ampoule ; cette détermination n'est pas d'une grande exactitude, car on ne peut empêcher, dans la réaction de l'hydrogène sur le sulfure d'antimoine, la production d'une certaine quantité d'hydrogène antimoné qui se dégage avec l'acide sulfhydrique.

Deux autres modes d'analyse du sulfure d'antimoine ont encore été indiqués par Bunsen.

Le premier consiste à transformer ce sulfure en antimoniate d'antimoine : on évapore au bain-marie, dans un creuset de porcelaine, un poids déterminé de la substance mélangée avec 8 à 10 fois autant d'acide azotique pur concentré. On calcine le résidu composé d'acide antimonique et d'acide sulfurique, en ayant soin d'élever la température peu à peu : l'acide sulfurique se volatilise, et il reste de l'antimoniate d'antimoine. Pour que l'opération soit terminée, il faut que deux calcinations et deux pesées consécutives donnent le même poids.

Cette méthode fournit des résultats très-exacts. Elle exige peu de temps, et mérite, sous ce rapport, la préférence sur les méthodes précédentes.

L'autre mode d'opérer, plus commode, mais aussi plus coûteux, indiqué par Bunsen, est celui dans lequel on oxyde le sulfure d'antimoine au moyen du bioxyde de mercure. On mélange dans un creuset de porcelaine le sulfure à analyser avec au moins trente fois son poids de bioxyde de mercure, on chauffe ensuite, d'abord légèrement, en élevant peu à peu la température.

On a quelquefois besoin de déterminer la proportion d'antimoine contenu dans un sulfure mélangé d'une très-grande quantité de soufre.

C'est ce qui a lieu lorsque l'antimoine est en dissolution dans le sulfure d'ammonium, ou lorsqu'on l'a obtenu en dissolution dans le sulfure de sodium en le faisant fondre avec du carbonate de potasse et du soufre et en ajoutant de l'eau, puis le précipitant au moyen d'un acide très-étendu. On peut alors le séparer de la plus grande partie de son soufre en le faisant digérer avec du sulfure de carbone. (BUNSEN.)

On peut aussi déterminer l'antimoine par la réduction au moyen de l'hydrogène, ou bien encore chauffer le sulfure à 200° dans un bain d'air ou dans un courant d'acide carbonique : le sulfure d'antimoine perd ainsi son excès de soufre et se transforme en sulfure  $Sb^2S^3$ . (M. H. ROSE.)

Lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique le persulfure d'antimoine, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, et il se sépare du soufre. En recueillant ce corps sur un filtre pesé d'avance, lavant d'abord avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique et d'acide tartrique, puis avec de l'eau pure, on peut déduire du poids de ce soufre la quantité du sulfure d'antimoine, et même celle de l'acide antimonique. La quantité de ce soufre s'élève aux deux cinquièmes de celle du métalloïde renfermé dans le persulfure d'antimoine.

On doit surtout employer cette méthode dans l'analyse des sulfosels formés par le persulfure d'antimoine avec les sulfures alcalins.

Lorsque l'antimoine se trouve dans une dissolution sous forme d'acide antimonique, on ne peut en opérer la précipitation complète à l'état d'antimoniate de soude en saturant la liqueur acide par le carbonate de soude, et en ajoutant une quantité d'alcool suffisante pour que l'antimoniate de soude, qui est, très-peu soluble dans l'eau, soit précipité : la liqueur filtrée contient, en effet, de petites quantités d'antimoniate de soude si l'on n'a pas ajouté la proportion convenable d'alcool, ou qu'on n'ait pas laissé reposer le tout pendant assez longtemps.

Lorsque, pour déterminer la quantité d'antimoine, on évapore jusqu'à siccité la dissolution de ce métal dans l'eau régale, en calcinant ensuite le résidu dans un creuset de porcelaine, on obtient un résultat qui n'est pas non plus très-exact. La quantité d'antimoniate d'antimoine ainsi obtenue est toujours trop faible, car pendant la dessiccation il se volatilise un peu d'antimoine à l'état de protochlorure.

On peut, au contraire, déterminer la quantité de l'antimoine à l'état d'antimoniate d'antimoine, en oxydant le métal au moyen de l'acide azotique, chauffant la masse oxydée et la calcinant dans un creuset de porcelaine. Lorsque deux calcinations et deux pesées consécutives ont donné le même poids, on est sûr d'avoir obtenu la quantité exacte d'antimoniate d'antimoine.

Si l'antimoine existe en dissolution dans l'acide chlorhydrique à l'état de protoxyde d'antimoine  $Sb^2O^3$ , il est possible d'en déterminer indirectement la proportion en traitant la dissolution par le sesquichlorure d'or, et en déduisant de la quantité d'or réduit celle de l'oxyde d'antimoine. (M. H. ROSE.)

M. Schneider a proposé une méthode volumétrique convenable et facile pour doser l'antimoine. Ce procédé est basé sur ce que le sulfure d'antimoine, lorsqu'il est précipité par l'hydrogène sulfuré, dégage par l'action de l'acide chlorhydrique bouillant 3 équivalents d'acide sulfhydrique pour 2 équivalents d'antimoine. En déterminant la quantité d'acide sulfhydrique, on peut donc en déduire la proportion d'antimoine du sulfure.

On opère la détermination de l'acide sulfhydrique au moyen d'une dissolution d'iode. Le sulfure d'antimoine est introduit dans un ballon après avoir été lavé, et on verse dessus une quantité suffisante d'acide chlorhydrique étendu ; on chauffe. Le récipient contient une solution étendue d'ammoniaque.

Lorsque la dissolution est terminée, la liqueur du récipient doit présenter encore une réaction alcaline. Après refroidissement, elle est introduite dans le vase gradué et étendue rapidement d'eau privée d'air, de manière à former 1 litre ou  $\frac{1}{2}$  litre. On mesure  $\frac{1}{5}$  de cette dissolution qu'on étend d'un volume égal ou d'un volume double d'eau privée d'air, et, après avoir introduit dans la liqueur une bande de papier de tournesol, on verse de l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce qu'il se produise une faible réaction acide. On ajoute alors la dissolution d'amidon en opérant immédiatement la détermination avec la dissolution d'iode.

On obtient un degré d'exactitude plus grand que par la méthode précédente, en recueillant dans une dissolution d'arséniate de soude le gaz sulfhydrique, et en déterminant le reste de l'acide arsénieux au moyen d'une dissolution d'iode. On met dans le récipient une dissolution aqueuse d'acide arsénieux à laquelle on a ajouté de la soude pure jusqu'à ce qu'elle présente une réaction neutre ou faiblement alcaline, cette dissolution doit contenir 0<sup>sr</sup>,003 d'acide arsénieux par centimètre cube : on la compare avec une dissolution d'iode dont la proportion d'iode est exactement connue. Le gaz chlorhydrique qui se dégage avec l'acide sulfhydrique, fait prendre rapidement à la liqueur une réaction acide, et il se produit à l'instant une séparation de sulfure d'arsenic. La décomposition de l'hydrogène sulfuré est rapide et complète. Le chlorure d'antimoine ne passe pas à la distillation lorsqu'elle n'a pas été continuée pendant trop longtemps.

Aussitôt que la liqueur du récipient est refroidie, on l'introduit dans le vase gradué et l'on y ajoute un peu d'acide tartrique. On verse une portion connue de la liqueur filtrée sur un filtre sec, et, après l'avoir saturée par le bicarbonate de soude, on y détermine la quantité d'acide arsénieux au moyen d'une dissolution d'iode.

Tous les sulfures qui sont décomposés par l'acide chlorhydrique bouillant peuvent être analysés de la même manière.

M. A. Guyard a fait connaître récemment un procédé de détermination directe de l'antimoine par la méthode des volumes ; ce nouveau mode de dosage repose sur les trois faits suivants :



1° Quelle que soit la combinaison de l'antimoine à essayer, on séparera ce métal de tous les corps qui l'accompagnent d'ordinaire, et on le transformera en sesquichlorure si, après l'avoir dissous dans le sulfhydrate d'ammoniaque, on détruit cette combinaison au moyen de l'acide chlorhydrique concentré, et si l'on fait bouillir le tout.

2° Dans une liqueur étendue et très-acide, le permanganate de potasse transforme instantanément le sesquioxyde d'antimoine en acide antimonique.

3° Pendant la suroxydation de l'antimoine, le permanganate de potasse se décolore; mais dès que la réaction est finie, une goutte de caméléon communique à la liqueur, devenue incolore, une teinte rose nette et persistante.

On attaque et l'on dissout 1 gramme à 1 gramme et demi de la combinaison par un réactif approprié; si la dissolution est acide, on la sature par l'ammoniaque, puis on y ajoute du sulfhydrate jaune d'ammoniaque. On filtre et on traite par l'acide chlorhydrique faible. Quand le sulfure d'antimoine est bien déposé, on décante la plus grande partie du liquide, et l'on dissout le sulfure dans l'acide chlorhydrique concentré. On ajoute alors un peu d'acide tartrique, et l'on filtre pour séparer le soufre précipité. Si la dissolution est bien dépouillée d'acide sulfhydrique, on l'étend immédiatement d'environ 1 litre d'eau froide, et si elle se trouble, on y met un excès d'acide chlorhydrique pur. C'est alors qu'on verse la dissolution normale de caméléon, en s'arrêtant dès que la teinte rose caractéristique apparaît.

La solution de caméléon est préparée de façon que 30 centimètres cubes environ représentent 1 gramme d'antimoine.

Pour titrer cette liqueur, M. Guyard se sert indifféremment de sulfure d'antimoine dont la composition exacte est connue, ou d'émétique desséché à 100°. Il a reconnu qu'on pouvait appliquer ce procédé à l'analyse de l'antimoine métallique, des alliages qu'il forme avec l'arsenic et tous les métaux (l'étain excepté), de ses oxydes, de tous ses sels; du sulfure d'antimoine obtenu dans toutes les analyses d'antimoine, et enfin des minerais dans lesquels on rencontre ce sulfure uni aux sulfures de fer, de nickel, de cuivre et de plomb.

#### SÉPARATION DES OXYDES DE L'ANTIMOINE ET DE L'ACIDE TITANIQUE.

Les liqueurs acides qui tiennent en dissolution de l'acide titanique n'étant pas précipitées par l'acide sulfhydrique, on peut employer ce réactif pour séparer l'antimoine du titane.

Lorsqu'on veut analyser une combinaison solide de l'acide titanique avec les oxydes de l'antimoine qui ne soit décomposée et dissoute que difficilement par les acides, le meilleur moyen de la décomposer est de la réduire en poudre fine et de la fondre dans un creuset de porcelaine avec un mélange de parties égales de carbonate de soude et de soufre. Après refroidissement, on traite par l'eau la masse fondue: l'acide tita-

nique reste insoluble, et l'antimoine passe à l'état de sulfure dans la dissolution de sulfure de sodium. L'opération est du reste analogue à celle qui a déjà été décrite pour la séparation du titane et de l'étain.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'ANTIMOINE ET DE L'ÉTAIN.

Les fausses monnaies blanches sont quelquefois faites avec de l'étain durci par de l'antimoine ; elles contiennent ordinairement du plomb. Plusieurs ustensiles sont fabriqués avec des alliages d'antimoine et d'étain ; il est utile de pouvoir déterminer par l'analyse les quantités de ces deux métaux qui se trouvent dans un alliage.

L'antimoine et l'étain présentent un grand nombre de propriétés communes : aussi leur séparation est assez difficile. Les dissolutions de ces deux métaux sont précipitées par les sulfures alcalins ; les sulfures d'antimoine et d'étain sont également solubles dans un excès de sulfure alcalin ; le zinc et le fer les précipitent de leurs dissolutions ; les chlorures d'étain et d'antimoine sont à peu près également volatils.

Nous ferons connaître ici les méthodes que l'on peut employer pour séparer dans une analyse l'étain de l'antimoine.

La première méthode consiste à fondre l'alliage sous une couche de charbon ou de borax, avec une quantité d'étain telle, qu'après la fusion, l'alliage contienne au moins 20 parties d'étain pour 1 partie d'antimoine. On le fait ensuite bouillir avec de l'acide chlorhydrique ; l'étain entre seul en dissolution, et l'antimoine reste sous la forme d'une poussière noire et métallique qu'on lave et dont on détermine le poids.

(M. CHAUDET.)

Si, en même temps que l'antimoine et l'étain, il se trouve d'autres métaux dans l'alliage, la méthode précédente n'est plus applicable.

Une méthode plus simple consiste à dissoudre un poids connu de l'alliage dans de l'acide chlorhydrique contenant un peu d'acide azotique.

Quand la dissolution est opérée, on y plonge une lame d'étain qui précipite l'antimoine dont on détermine le poids ; l'étain est dosé par différence. Pour apprécier exactement la proportion d'étain, on opère, dans une seconde expérience, sur un poids connu du même alliage ; on précipite les deux métaux par une lame de zinc ; on pèse les précipités, et l'on retranche de leur poids celui de l'antimoine qui est connu ; le reste donne la proportion d'étain.

(GAY-LUSSAC.)

On peut encore opérer comme il suit : on réduit l'alliage en lames minces ; on en traite à chaud une certaine quantité (2 grammes, par exemple) par un excès d'acide chlorhydrique concentré ; après quelques minutes d'ébullition, on ajoute à la liqueur, et par petites quantités à la fois, une solution saturée de chlorate de potasse jusqu'à ce que l'alliage soit entièrement dissous. On précipite les deux métaux par une lame de zinc pur ; on enlève le zinc en le débarrassant par des lavages

du dépôt métallique qui l'enveloppe; on fait bouillir la liqueur et le précipité métallique avec une quantité d'acide chlorhydrique égale à celle qui avait été employée en premier lieu pour dissoudre l'alliage. L'étain rentre en dissolution, et après vingt-cinq à trente minutes d'ébullition, l'antimoine reste tout à fait pur sous la forme d'une poudre noire très-ferme qu'on recueille sur un petit filtre, et qui est ensuite lavée avec de l'eau distillée, desséchée à une douce chaleur, puis pesée rapidement afin d'éviter l'oxydation du métal.

La dissolution et les eaux de lavage qui contiennent l'étain sont traitées par l'hydrogène sulfuré qui précipite le métal à l'état de sulfure. Ce dernier composé est converti par le grillage, dans un creuset de platine, en acide stannique, dont le poids fait connaître la proportion d'étain contenue dans l'alliage soumis à l'analyse.

La substitution du chlorate de potasse à l'acide azotique, pour opérer la dissolution des alliages d'étain et d'antimoine, a pour but de transformer le protochlorure d'étain en perchlorure qui, en présence de l'acide chlorhydrique, fait entrer facilement l'antimoine en dissolution :

$$2\text{Sb} + 3\text{SnCl}_2 = \text{Sb}^2\text{Cl}_3 + 3\text{SnCl}.$$

(M. LEVOL.)

M. Tookey, se basant sur ce que le fer métallique ne précipite pas les dissolutions d'étain, même à l'ébullition, et précipite, au contraire, l'antimoine dans les mêmes conditions, a proposé la méthode suivante pour séparer ces deux métaux.

On attaque l'alliage par l'acide chlorhydrique additionné de quelques gouttes d'acide azotique; quand la dissolution est complète, on ajoute encore un peu d'acide azotique et l'on immerge une lame de fer. Lorsque tout le fer est dissous, on étend de beaucoup d'eau, on recueille le précipité sur un filtre pesé et on lave convenablement.

M. H. Rose regarde la méthode suivante comme la plus convenable pour séparer l'étain de l'antimoine : L'alliage divisé en petits fragments est traité par de l'acide azotique concentré pur, d'une densité de 1,4, qui l'attaque avec force et en détermine l'oxydation. On chasse l'excès d'acide en chauffant légèrement, puis on évapore jusqu'à siccité. Les oxydes qui restent alors sont d'abord calcinés très-légèrement, et le résidu est fondu dans un creuset d'argent avec un excès considérable d'hydrate de soude pur, et maintenu pendant quelque temps en fusion à une température rouge. Après refroidissement, la masse est traitée par l'eau, et l'antimoniade de soude, peu soluble, se dépose. Le stannate de soude, au contraire, est complètement dissous dans l'eau. Pour séparer les deux sels, on ajoute à la dissolution, avant que l'antimoniade de soude se soit déposé, une quantité d'alcool, d'un poids spécifique de 0,833, telle que le rapport du volume de l'alcool à celui de l'eau employée soit de 1 à 3. Le stannate de soude reste dissous dans l'alcool, tandis que la totalité de l'antimoniade de soude se dépose.

Il n'est pas possible de déduire avec certitude du poids de l'antimoniade de soude celui de l'antimoine; le sel renferme toujours des traces

de carbonate de soude. Il faut traiter cet antimoniate, sur le filtre même où on l'a recueilli, par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide tartrique, et en opérer ainsi la dissolution, dans laquelle on précipite l'antimoine à l'état de sulfure par l'acide sulfhydrique.

Si l'étain et l'antimoine se trouvent simultanément dans une dissolution, et s'ils en ont été précipités tous deux à l'état de sulfures au moyen de l'acide sulfhydrique, on doit les traiter par l'acide azotique, et les transformer en oxydes. On ajoute de l'hydrate de soude en excès et l'on fait fondre, en opérant ensuite comme nous l'avons indiqué. Dans ce cas, on peut encore bien moins déduire du poids de l'antimoniate de soude obtenu la quantité de l'antimoine, car il contient du sulfate de soude.

Si la substance dans laquelle l'étain et l'antimoine se trouvent ensemble n'est pas un alliage, mais si elle renferme ces deux métaux à l'état de sulfures, mélangés avec une grande quantité de soufre, on doit dessécher dans un creuset de porcelaine le mélange des deux sulfures, et le maintenir ensuite à une température inférieure à 200 ou 250°, en faisant passer en même temps sur ces sulfures un courant d'hydrogène. Après cette opération on soumet les sulfures à l'action de l'acide azotique, et on fait fondre la masse oxydée dans un creuset d'argent avec de l'hydrate de soude.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'ANTIMOINE, DU CADMIUM, DU ZINC, DE L'URANIUM, DU COBALT, DU NICKEL, DU CHRÔME, DU FER ET DU MANGANÈSE.

Les oxydes qui sont précipités par l'acide sulfhydrique dans des dissolutions acides, peuvent être séparés en grande partie des oxydes de l'antimoine au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque dans lequel tous les degrés de sulfuration de l'antimoine sont solubles. On peut aussi séparer des oxydes de l'antimoine, par le même procédé, les oxydes métalliques qui ne sont précipités à l'état de sulfures par le sulfhydrate d'ammoniaque que dans des liqueurs neutres ou alcalines. On sature la dissolution de la substance à analyser par un excès d'ammoniaque qui produit un abondant précipité; on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque, et on fait digérer le tout à une douce chaleur; le sulfure d'antimoine entre en dissolution et se sépare ainsi complètement des autres sulfures.

Dans la liqueur filtrée on précipite le sulfure d'antimoine par l'acide chlorhydrique étendu ou par l'acide acétique que l'on ajoute peu à peu avec précaution. Les sulfures précipités sont traités par l'acide azotique ou par l'eau régale, et séparés l'un de l'autre par les méthodes indiquées précédemment.

Si la combinaison à analyser n'est que peu soluble ou même insoluble dans les acides, on doit la faire fondre avec six fois son poids d'un mélange de parties égales de soufre et de carbonate de soude, en observant les indications qui ont été données pour l'analyse des combinaisons de l'étain.

Parmi les métaux précédents, ceux qui peuvent être ainsi séparés de l'antimoine, sont le fer, le zinc, le cobalt, le cadmium.

On sépare encore l'antimoine de la plupart des autres métaux par la méthode suivante : un poids déterminé de l'alliage métallique est soumis à l'action d'un courant de chlore, en chauffant avec précaution; les métaux se transforment ainsi en chlorures dont on sépare par la distillation le chlorure volatil d'antimoine, que l'on décompose en le faisant passer dans une dissolution faible d'acide tartrique additionnée d'acide chlorhydrique. On fait ensuite passer un courant d'acide sulfhydrique dans la liqueur, et l'antimoine se précipite à l'état de sulfure.

Cette méthode n'est applicable qu'à l'analyse d'une combinaison de l'antimoine avec le cobalt ou le nickel.

Lorsque les combinaisons de l'acide antimonique et de l'oxyde d'antimoine avec les autres oxydes métalliques ne peuvent être dissoutes dans les acides ni décomposées en les faisant fondre avec du soufre et du carbonate de soude, ainsi que cela arrive, par exemple, lorsqu'elles renferment du bioxyde de cuivre ou de l'oxyde de nickel, on transforme la combinaison, par l'hydrogène, en un alliage que l'on traite par le chlore, comme nous venons de l'indiquer. Il faut cependant que l'oxyde combiné avec l'antimoine puisse être réduit à l'état métallique par l'hydrogène à une température élevée. On décompose spécialement de cette manière le produit métallurgique appelé *cuivre micacé* que contiennent quelques espèces de cuivres, et notamment le cuivre de Goslar. Ce produit métallurgique est une combinaison d'oxyde d'antimoine, d'oxyde de cuivre et d'oxyde de nickel. Il n'est pas attaqué par les acides, et résiste à l'action dissolvante des réactifs les plus énergiques.

Pour séparer dans une dissolution l'antimoine du zinc, de l'uranium, du cobalt, du nickel, du chrome, du fer et du manganèse, il vaut mieux, au lieu de se servir du sulfhydrate d'ammoniaque, précipiter l'antimoine à l'état de sulfure, par l'acide sulfhydrique, avec addition d'un excès d'acide tartrique. Les métaux autres que l'antimoine, sont ensuite précipités par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le chrome n'étant pas précipité par ce réactif dans une liqueur qui contient de l'acide tartrique, on évapore à sec la dissolution et on calcine fortement le résidu de manière à le convertir en oxyde de chrome qui est pur si la dissolution ne contenait pas d'autres corps fixes à une température élevée.

La précipitation du nickel s'opérant difficilement par le sulfhydrate d'ammoniaque en présence de l'acide tartrique, il vaut mieux éviter l'emploi de cet acide, et opérer comme nous allons l'indiquer pour séparer l'antimoine des métaux terreux.

Dans la séparation de l'antimoine et du zinc, on doit avoir soin de ne pas ajouter à la liqueur une trop petite quantité d'acide chlorhydrique : il est donc préférable d'opérer cette séparation au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque.

(M. H. ROSE.)

SÉPARATION DES OXYDES DE L'ANTIMOINE, DES OXYDES TERREUX ET DES OXYDES  
ALCALINO-TERREUX.

La séparation de l'antimoine et des métaux terreux s'opère au moyen de l'acide sulfhydrique. Il faut avoir soin de ne pas ajouter d'acide tartrique à la dissolution d'antimoine pour l'empêcher d'être précipitée par l'eau, car la présence de cet acide s'opposerait ensuite à la précipitation des terres telles que l'alumine et la magnésie. On ajoute à la liqueur assez d'acide chlorhydrique pour que le trouble produit par l'eau disparaisse, et l'on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique.

On doit cependant observer que le sulfure d'antimoine ainsi obtenu contient toujours de petites quantités de chlore ; il faudra donc le laver, quand il est encore humide, avec de l'eau acidulée d'acide tartrique et d'acide sulfhydrique, ce qui le débarrasse du chlore qu'il retenait.

Dans beaucoup de cas on peut déterminer très-exactement la quantité des oxydes terreux combinés avec l'acide antimonique en mélangeant la combinaison avec du chlorhydrate d'ammoniaque et en calcinant le mélange. On opère alors tout à fait de la même manière que dans l'analyse des combinaisons analogues de l'acide stannique.

En calcinant l'antimoniate de magnésie avec du chlorhydrate d'ammoniaque et en répétant même plusieurs fois ce traitement, il est difficile d'opérer la volatilisation complète de l'acide antimonique.

Les combinaisons de l'acide antimonique avec les oxydes alcalino-terreux peuvent, au contraire, être complètement décomposées, même en les calcinant une seule fois avec le chlorhydrate d'ammoniaque. La quantité totale des oxydes alcalino-terreux reste comme résidu à l'état de chlorures après la calcination. En déduisant du poids des chlorures celui des oxydes correspondants, on obtient l'antimoine par différence, à moins que la substance à analyser ne contienne de l'eau.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DES OXYDES DE L'ANTIMOINE ET DES OXYDES ALCALINS.

Pour opérer la séparation des oxydes de l'antimoine et des oxydes alcalins, on peut dissoudre la combinaison dans l'acide chlorhydrique et séparer, par l'acide sulfhydrique, l'antimoine des oxydes alcalins de la même manière que des oxydes terreux.

Mais, on peut aussi traiter les dissolutions des antimoniates alcalins par l'azotate de protoxyde de mercure. Le précipité d'antimoniate de mercure, bien lavé et calciné, laisse pour résidu de l'antimoniate d'antimoine.

La meilleure méthode d'analyse des antimoniates alcalins consiste à les calciner avec du chlorhydrate d'ammoniaque : l'oxyde alcalin reste alors comme résidu sous forme de chlorure. L'opération se conduit de la manière indiquée à l'analyse des stannates alcalins.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'OXYDE D'ANTIMOINE ET DE L'ACIDE ANTIMONIQUE.

Lorsque l'oxyde d'antimoine et l'acide antimonique se trouvent ensemble dans une dissolution, on peut opérer le dosage de chacun d'eux en déterminant, dans une portion de la liqueur, la quantité totale de l'antimoine, et dans une autre portion, la quantité d'oxyde d'antimoine par le poids de l'or réduit en traitant cette seconde portion par le sesquichlorure d'or. Mais cette méthode ne donne un résultat exact que si la dissolution, outre les oxydes de l'antimoine, ne contient que de l'acide chlorhydrique et tout au plus de l'acide sulfurique ; elle ne donne que des résultats approchés lorsqu'il y a en même temps de l'acide azotique, ce qui arrive très-fréquemment. (M. H. ROSE.)

PROTOCHLORURE D'ANTIMOINE.  $Sb^2Cl^3$ .

Sb. <sup>3</sup> .....	1612,90	.....	54,81
C. <sup>3</sup> .....	1329,60	.....	45,19
	<hr/>		<hr/>
	2942,50		100,00

Le protochlorure d'antimoine était connu sous le nom de *beurre d'antimoine*, à cause de sa consistance butyreuse ; à l'état anhydre, il cristallise en tétraèdres incolores qui entrent en fusion à 72° et se volatilisent à 230°. (M. CAPITAINE.) Sa densité de vapeur est 8,10.

Lorsqu'on soumet le protochlorure d'antimoine à l'action d'une pile faible en employant comme électrode positive un fragment d'antimoine, et comme électrode négative une lame de cuivre, il se dépose sur cette dernière un métal possédant l'apparence de l'antimoine et des propriétés explosives remarquables. Cette substance se réduit en poussière par le frottement ; lorsqu'on la raye ou qu'on la presse, elle dégage une vive chaleur et détone en dégageant des vapeurs blanches. Ce corps peut être divisé et même pulvérisé sous l'eau à 12 ou 15° ; mais dès que la température monte à 75°, il se réduit en poudre par le frottement, comme à l'air, et l'eau renferme de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure d'antimoine. Une chaleur de 200° environ suffit pour décomposer le corps explosible ; lorsque cette décomposition s'accomplit dans des vases fermés, il se sublime de 3 à 6 pour 100 de protochlorure d'antimoine.

(M. GORE, M. BÖTTGER.)

Le protochlorure d'antimoine est déliquescant, soluble sans décomposition dans une petite quantité d'eau, et surtout dans une liqueur acide ; mais lorsqu'on étend d'eau cette dissolution, elle se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique et un oxychlorure insoluble que l'on appelait autrefois *poudre d'Algaroth*, et qui a pour formule :  $Sb^2Cl^3, (Sb^2O^3)^2, HO$ .

Par l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique, le précipité de poudre d'Algaroth se redissout au milieu même du liquide où il s'est formé, et il reparait quand on ajoute une nouvelle quantité d'eau ; mais à chaque

précipitation ou redissolution, la dose du liquide employé doit être plus forte que dans l'expérience précédente. (M. BAUDRIMONT.)

En traitant par l'eau chaude le chlorure d'antimoine dissous dans l'acide chlorhydrique, on obtient des cristaux denses et brillants qui se déposent par le refroidissement de la liqueur et qui ont pour formule :  $Sb^2Cl^3, 5Sb^2O^3$ . (M. PÉLIGOT.)

Ces deux oxychlorures d'antimoine se transforment en oxyde d'antimoine par des lavages prolongés.

La dissolution de protochlorure d'antimoine n'est plus troublée par l'eau, quand on y ajoute de l'acide tartrique.

Le chlorure d'antimoine se combine avec l'acide chlorhydrique, et forme un chlorhydrate de chlorure d'antimoine que l'on nommait autrefois *beurre d'antimoine liquide*.

L'acide azotique transforme rapidement le chlorure d'antimoine en acide antimonique ou en antimoniade d'antimoine.

Le chlorure d'antimoine anhydre absorbe l'ammoniaque et forme un composé qui a pour formule :  $Sb^2Cl^3, AzH^3$ .

Il produit des chlorures doubles en se combinant avec plusieurs chlorures métalliques, et particulièrement avec les chlorures des métaux alcalins et avec le chlorhydrate d'ammoniaque. Ces composés ont pour formule générale  $(MCl)^3, Sb^2Cl^3$ . Le chlorure de potassium forme avec le chlorure d'antimoine les deux composés  $(KCl)^3, Sb^2Cl^3$  et  $(KCl)^2, Sb^2Cl^3$ .

PRÉPARATION. — On obtient le protochlorure d'antimoine :

1° En distillant 1 partie d'antimoine avec 2 parties de bichlorure de mercure ;

2° En dissolvant le sulfure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique :  $Sb^2S^3 + 3HCl = Sb^2Cl^3 + 3HS$  ;

3° En attaquant l'antimoine par une eau régale formée de 1 partie d'acide azotique et de 4 parties d'acide chlorhydrique, évaporant la dissolution à sec et distillant le résidu ;

4° En distillant un mélange de sel marin et de sulfate d'antimoine ;

5° En faisant passer du chlore sur l'antimoine ou le sulfure d'antimoine en excès.

USAGES. — Le chlorure d'antimoine est employé en médecine comme caustique ; il peut servir à cautériser les morsures des chiens enragés.

Les armuriers s'en servent pour bronzer les canons de fusil : le fer décompose le chlorure d'antimoine ; il se forme à la surface de l'arme une couche brune d'antimoine métallique, qui préserve le fer d'une oxydation ultérieure.

PERCHLORURE D'ANTIMOINE.  $Sb^2Cl^5$ .

Sb <sup>2</sup> .....	1612,90	.....	42,12
Cl <sup>5</sup> .....	2216,00	.....	57,88
	<hr/>		<hr/>
	3828,90		100,00

Ce composé correspond à l'acide antimonique ; il est incolore ou légè-



rement jaunâtre, liquide et très-volatil; il répand à l'air des fumées blanches et suffocantes. L'eau le transforme d'abord en un hydrate cristallin, et le décompose ensuite en acide chlorhydrique et en acide antimonique :  $Sb^2Cl^5 + 5HO = Sb^2O^5 + 5HCl$ .

Le perchlorure d'antimoine s'unit à l'ammoniaque et à l'hydrogène phosphoré et forme ainsi des composés solides, d'un brun rouge.

Le sulfure d'antimoine, traité à chaud par le chlore sec, se change en un composé qui a pour formule :  $Sb^2Cl^5, 3SCl$ . Ce corps est blanc, pulvérulent et se décompose à 300° en chlore, en chlorure de soufre et en protochlorure d'antimoine. (M. H. ROSE.)

Le perchlorure d'antimoine absorbe l'acide sulfhydrique à la température ordinaire et se transforme en une masse solide, blanche, cristalline, dont la composition est représentée par  $SbCl^2S^3$ . Cette combinaison correspond au chlorosulfure de phosphore  $PhCl^2S^3$ ; elle fond à une température peu élevée et se décompose ensuite en soufre et en protochlorure d'antimoine; l'action de l'eau la transforme en un mélange de soufre et d'oxychlorure d'antimoine. Le chlorosulfure d'antimoine, traité par une dissolution aqueuse d'acide tartrique, produit du sulfure d'antimoine hydraté, d'un jaune orangé, qui est mêlé d'une certaine quantité d'oxyde d'antimoine. (M. CLOEZ.)

L'acide cyanhydrique forme avec le perchlorure d'antimoine un composé blanc, cristallin, volatil, représenté par  $Sb^2Cl^5, (HCy)^3$ . Le chlorure de cyanogène se combine aussi avec le perchlorure d'antimoine. (M. KLEIN.)

Lorsqu'on mélange le perchlorure d'antimoine avec du sulfure de carbone, une réaction violente se déclare au bout de quelques minutes; le liquide se colore et laisse déposer des cristaux de protochlorure d'antimoine et du soufre. Le liquide décanté consiste principalement en perchlorure de carbone  $CCl^4$ .



**PRÉPARATION.** — On prépare le perchlorure d'antimoine en chauffant l'antimoine réduit en petits fragments dans un courant de chlore sec et en excès. On se sert d'un appareil semblable à celui qui a été indiqué pour la préparation des chlorures de phosphore (t. I, fig. 336).

Pour débarrasser le perchlorure d'antimoine de l'excès de chlore qu'il tient en dissolution, on le distille dans une cornue de verre bien sèche, et l'on rejette les premiers produits de la distillation, qui entraînent le chlore libre.

#### BROMURE D'ANTIMOINE. $Sb^2Br^3$ .

Le bromure d'antimoine a la plus grande analogie avec le chlorure. On le prépare en unissant directement le brome et l'antimoine. Ce métal brûle dans la vapeur de brome comme dans le chlore, et produit un protobromure,  $Sb^2Br^3$ , qui cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 90°,

volatiles à 270°, déliquescentes, et se décomposant en un oxybromure par l'action de l'eau en excès. (M. SÉRULLAS.)

Ce procédé de préparation du bromure d'antimoine n'est pas exempt de dangers ; le métal s'unit au brome avec une telle énergie que le phénomène est souvent accompagné de projection du liquide et même de détonation. M. Nicklès a essayé d'obvier à ces inconvénients en faisant réagir le brome sur l'antimoine en présence d'un liquide qui soit à la fois un dissolvant pour le métalloïde et pour le composé qu'il s'agit d'obtenir. Il prépare donc le bromure d'antimoine en projetant le métal en poudre sur du brome étendu de sulfure de carbone. Il faut avoir soin que l'eau n'intervienne pas dans la réaction ; car pour peu que le dissolvant contienne de ce liquide, on obtient une quantité équivalente d'oxybromure à l'état de dépôt blanc. Cette action est tellement sensible, qu'elle peut servir à reconnaître la présence d'une très-faible proportion d'eau dans le sulfure de carbone.

#### IODURE D'ANTIMOINE. $Sb^2I^2$ .

L'iodure d'antimoine est d'un rouge foncé ; il se décompose au contact de l'eau en acide iodhydrique et en oxyiodure d'antimoine. On le prépare en mêlant de l'antimoine avec de l'iode ; la combinaison s'effectue sans le secours de la chaleur.

Il est cependant préférable, comme l'a indiqué M. Nicklès, de faire agir l'iode sur l'antimoine dans le sulfure de carbone.

M. Schneider prépare l'iodure d'antimoine en chauffant un mélange intime de 1 équivalent de sulfure d'antimoine et de 3 équivalents d'iode. Il se produit un sublimé orange en lamelles et en aiguilles, renfermant du soufre, que MM. Henry et Garot ont représenté par la formule  $Sb^2I^2S^3$ . En même temps se condensent dans les parties plus chaudes de la cornue de grandes lamelles rouges d'iodure d'antimoine  $Sb^2I^2$ . Comme l'a indiqué M. Nicklès, ce sont des tables hexagonales minces, identiques dans leur forme avec celles de l'iodure de bismuth.

L'iodure d'antimoine se dissout entièrement dans le sulfure de carbone, quoique avec lenteur. Il se dépose de la solution en petits cristaux hexagonaux nettement déterminés.

Les alcalis et les carbonates alcalins en solution enlèvent l'iode à l'iodure d'antimoine et laissent de l'oxyde d'antimoine pur.

On connaît un oxyiodure d'antimoine  $Sb^2I^2,5Sb^2O^3$ , qui se précipite sous la forme de paillettes cristallines d'un jaune d'or, quand on verse une dissolution alcoolique d'iode dans une dissolution d'émétique contenant un excès d'acide tartrique.

Le sulfure d'antimoine se combine directement avec l'iodure et forme un composé rouge, volatil, que l'eau décompose en acide iodhydrique et en un mélange de soufre et d'oxyde d'antimoine. (MM. HENRY ET GAROT.)

M. Schneider a également obtenu une combinaison de l'iodure et du sulfure d'antimoine, à laquelle il donne la formule  $Sb^2IS^2$ . Elle possède

un vif éclat métallique, une couleur brun-rouge, et donne une poussière d'un beau rouge-cerise.

L'iodure d'antimoine forme avec les iodures alcalins de beaux sels doubles qu'on prépare en introduisant l'iodure d'antimoine en poudre dans les solutions saturées et chaudes des iodures des métaux alcalins, et en évaporant lentement à la température ordinaire.

L'iodure double d'antimoine et de potassium,  $3\text{KI}, 2\text{Sb}^2\text{I}^3, 6\text{HO}$ , forme des lamelles quadrangulaires d'un beau noir, rouges par transparence. En les chauffant pendant longtemps à  $100^\circ$ , elles perdent leur eau, et prennent alors une belle couleur de vermillon. Le sel d'antimoine et de soude renferme 24 équivalents d'eau; il cristallise en prismes triangulaires de couleur jaune-orange.

Le sel double  $\text{KI}, \text{Sb}^2\text{I}^3, 2\text{HO}$ , a été préparé par M. Nicklès en faisant dissoudre de l'antimoine dans de l'alcool contenant de l'iode et de l'iodure de potassium.

Une solution saturée à chaud de 1 équivalent d'iodure d'antimoine et de 3 équivalents d'iodhydrate d'ammoniaque, laisse déposer successivement trois sels différents :

Le premier,  $3(\text{AzH}^3, \text{HI}), 2\text{Sb}^2\text{I}^3, 18\text{HO}$ , en prismes rectangulaires rouge-écarlate, qui deviennent rouge-cramoisi après dessiccation.

Le même composé a encore été obtenu, mais seulement avec 4 équivalents d'eau en traitant l'antimoine par l'iode en présence d'une dissolution saturée d'un chlorure alcalin, dont il est même bon d'ajouter un excès. Cette méthode est du reste applicable dans d'autres circonstances, et peut servir à préparer les bromures ou les iodures doubles de bismuth et d'un iodure alcalin.

Le second,  $3(\text{AzH}^3, \text{HI}), 2\text{Sb}^2\text{I}^3, 6\text{HO}$ , ressemble beaucoup au sel de potassium décrit plus haut.

Le troisième,  $4(\text{AzH}^3, \text{HI}), \text{Sb}^2\text{I}^3, 6\text{HO}$ , se présente en grands prismes rectangulaires, presque noirs, rouge de rubis par transparence dans les parties minces, et de couleur carmin après dessiccation.

L'iodure double d'antimoine et de baryum,  $2\text{BaI}, \text{Sb}^2\text{I}^3, 18\text{HO}$ , cristallise en prismes rhomboïdaux translucides, de couleur orange foncé avec un éclat vitreux.

L'eau décompose tous ces sels avec dépôt d'oxyiodure d'antimoine. Les acides chlorhydrique, acétique et tartrique les dissolvent. Le sulfure de carbone leur enlève l'iodure d'antimoine. La chaleur décompose ceux qui renferment un iodure fixe en donnant un sublimé d'iodure d'antimoine; les sels ammoniacaux se subliment avec décomposition partielle.

(M. SCHOEFFER.)

En saturant d'iodure d'antimoine finement pulvérisé une dissolution bouillante de protoiodure de fer, on obtient une liqueur jaune qui, par la concentration, laisse déposer des cristaux d'iodure double de fer et d'antimoine. Ces cristaux sont prismatiques, jaune-verdâtre, déliquescents et altérables à l'air.

(MM. LE BRUMENT ET PÉRIER.)

## PROTOSULFURE D'ANTIMOINE.

### FLUORURE D'ANTIMOINE. $Sb^2F_3$ .

Le fluorure d'antimoine est obtenu en dissolvant le protoxyde d'antimoine dans l'acide fluorhydrique et en évaporant lentement la solution entre 70 et 80°. Il se présente en cristaux incolores, solubles dans l'eau sans décomposition. Le fluorure d'antimoine se volatilise lorsqu'on le chauffe à l'air; distillé en vase clos, il laisse un résidu. Ce corps forme des sels doubles avec les fluorures alcalins.

Le fluorure double d'antimoine et de potassium  $2KFl, Sb^2F_3$ , a été préparé en dissolvant dans un excès d'acide fluorhydrique un mélange de 153 parties d'oxyde d'antimoine et de 200 parties de carbonate de potasse. Ce sel double cristallise en petites paillettes styptiques, solubles à 13° dans 9 parties d'eau, et dégageant de l'acide fluorhydrique lorsqu'on les expose à l'air humide. Lorsqu'on dissout dans l'acide fluorhydrique des équivalents égaux de carbonate de potasse et d'oxyde d'antimoine, il se forme un autre fluorure  $KFl, Sb^2F_3$ , cristallisé en octaèdres rhomboïdaux.

On a encore préparé le fluorure double d'antimoine et de sodium  $2NaFl, Sb^2F_3$ , cristallisable en prismes rhomboïdaux; le fluorure double d'antimoine et de lithium  $2LiFl, Sb^2F_3$ , et le fluorure double d'antimoine et d'ammonium  $2(AzH^3, HFl), Sb^2F_3$ . (M. FLUCKIGER.)

L'acide fluosilicique dissout l'oxyde d'antimoine, et donne, par une lente évaporation, un sel prismatique, qui se réduit en poudre quand on le dessèche rapidement.

### SULFURES D'ANTIMOINE.

Il existe deux sulfures d'antimoine: l'un correspond au protoxyde d'antimoine, il a pour formule  $Sb^2S^3$ ; l'autre correspond à l'acide antimonique, il est représenté par  $Sb^2S^5$ .

On a signalé en outre un troisième sulfure d'antimoine, ayant pour formule:  $SbS$ . (M. H. ROSE.)

### PROTOSULFURE D'ANTIMOINE. $Sb^2S^3$ .

Sb <sup>2</sup> .....	1412,90 .....		72,88
S <sup>3</sup> .....	600,00 .....		27,12
	2212,90		100,00

Le protosulfure d'antimoine est le minerai d'antimoine le plus abondant. Il est d'un gris bleuâtre, métallique, éclatant, lamelleux, fragile et assez tendre. Il cristallise en prismes tétraèdres ou en aiguilles (*fig. 32*). Sa densité est 4,62. Il a ordinairement pour gangues le quartz, le sulfate de baryte, la pyrite de fer; il renferme souvent de petites quantités d'arsenic qu'il est important de séparer quand on se sert du sulfure d'antimoine pour des préparations pharmaceutiques.

Le protosulfure d'antimoine est très-fusible, et peut fondre à la flamme

d'une bougie; on profite de cette fusibilité pour le débarrasser de sa gangue; il est volatil, et peut être distillé dans un courant d'azote ou d'acide carbonique.

Il se grille très-facilement, et se transforme en oxyde et en oxysulfure, sans produire de sulfate.

Le charbon le décompose à la chaleur blanche en sulfure de carbone,

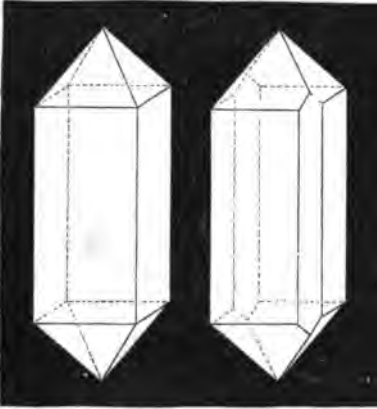


Fig. 32.

qui se dégage, et en antimoine métallique, qui retient encore du soufre. Il est complètement désulfuré par l'hydrogène à la chaleur rouge; mais une petite quantité d'antimoine passe à l'état d'hydrogène antimonié.

Le fer, le cuivre et plusieurs autres métaux décomposent ce sulfure, et en éliminent de l'antimoine métallique avec lequel ils se combinent en partie.

Les oxydes l'attaquent facilement. L'acide chlorhydrique concentré le dissout sous l'influence d'une faible chaleur, en produisant de l'acide

sulfhydrique: c'est ainsi que l'on prépare ordinairement l'acide sulfhydrique pur dans les laboratoires.

Les alcalis et les carbonates alcalins décomposent le sulfure d'antimoine par voie humide ou par voie sèche; il se produit ainsi un sulfure alcalin et du protoxyde d'antimoine qui se combine avec l'alcali employé:  $Sb^2S^3 + 4KO = KO, Sb^2O^3 + 3KS$ . Comme le sulfure d'antimoine peut se combiner avec les sulfures alcalins, dans la réaction précédente une partie du sulfure d'antimoine non décomposé s'unit au sulfure de potassium pour former un sulfosel.

Le sulfure d'antimoine fondu avec le cyanure de potassium donne du sulfocyanure de potassium  $KCyS^2$ , et un culot d'antimoine métallique.

Le nitre attaque vivement le sulfure d'antimoine au rouge sombre; il se forme de l'antimoniate et du sulfate de potasse.

Le protosulfure d'antimoine peut dissoudre par voie de fusion jusqu'à 13 1/2 pour 100 d'antimoine métallique; ce métal cristallise ensuite par un refroidissement lent; on peut l'obtenir en cristaux penniformes en traitant la masse refroidie par l'acide chlorhydrique bouillant qui dissout le sulfure sans attaquer le métal.

Le sulfure d'antimoine est soluble dans le chlorure d'antimoine bouillant, et donne ainsi un composé  $Sb^2Sb^2Cl^3, 3Sb^2Cl^3$ , très-déliquescent, décomposable par l'eau avec dépôt d'une poudre jaune clair. Traité par un excès d'alcool absolu, il précipite une masse amorphe, jaune orangé, qui, lavée à l'alcool absolu à l'abri de l'air, présente une composition répondant à la formule  $Sb^2ClS^2, 3Sb^2S^3$ . (M. SCHNEIDER.)

**PRÉPARATION.** — On peut obtenir le sulfure d'antimoine hydraté, en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'un sel d'antimoine. Il se produit alors un précipité d'un beau rouge orangé. Ce sulfure est très-soluble dans les sulfures alcalins et dans les alcalis, et forme des sulfo-sels qui sont incolores; il se déshydrate sous l'influence d'une température peu élevée, et devient d'un gris noir métallique. Il s'altère promptement à l'air.

Le sulfure d'antimoine anhydre peut être obtenu artificiellement, en fondant au rouge un mélange de soufre et de protoxyde d'antimoine, ou de soufre et d'antimoniate de protoxyde d'antimoine; il se dégage de l'acide sulfureux et il se produit du protosulfure  $Sb^3S^3$ , qui cristallise en prismes réguliers d'un éclat métallique, et dont la fusibilité est moindre que celle du sulfure naturel, qui contient toujours un peu de sulfo-antimoniate de plomb. Ce dernier composé est une combinaison de sulfure de plomb et de persulfure d'antimoine,  $Sb^2S^5$ , appelé souvent *acide sulfo-antimonique*; il se comporte en effet comme un sulfacide énergétique.

PERSULFURE D'ANTIMOINE.  $Sb^2S^5$ .

$Sb^3$ .....	1612,90	.....	61,72
$S^5$ .....	1000,00	.....	38,28
	<hr/>		<hr/>
	2612,90		100,00

On prépare ce composé en faisant arriver un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution acide de perchlorure d'antimoine.

On obtient encore le persulfure d'antimoine, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolution d'un antimoniate alcalin; le précipité doit être lavé avec de l'acide chlorhydrique faible.

Le persulfure d'antimoine, se décomposant facilement par la chaleur, ne peut être préparé en fondant du soufre avec de l'antimoine ou du protosulfure d'antimoine.

Il est d'un jaune très-vif quand il est hydraté; la chaleur le déshydrate d'abord, et le décompose ensuite en soufre et en protosulfure d'antimoine.

Le persulfure d'antimoine se combine avec les sulfures des autres métaux, et joue le rôle de sulfacide.

SULFO-ANTIMONATE DE POTASSIUM.  $(KS)^3, Sb^2S^5$ .

Le sulfo-antimoniate de potassium se présente sous la forme de cristaux légèrement jaunâtres, déliquescents à l'air. On le prépare en triturant ensemble 18 parties de protosulfure d'antimoine en poudre, 20 1/2 parties de carbonate de potasse anhydre, 13 parties de chaux et 13 1/4 de soufre. Ce mélange est traité par l'eau, et conservé pendant vingt-quatre heures dans un flacon fermé qu'on agite fréquemment. La

liqueur limpide est ensuite filtrée, puis concentrée par l'ébullition et enfin mise à cristalliser dans un appareil dessiccateur.

Le sulfo-antimoniate de potassium obtenu de cette manière renferme 9 équivalents d'eau; il fond d'abord, par la chaleur, dans son eau de cristallisation, puis, après que cette eau a été chassée, il se réduit en une masse de couleur brune.

Lorsqu'on traite le protosulfure d'antimoine par une lessive de potasse médiocrement concentrée, le sulfure change de couleur et se dissout en grande partie, en laissant toutefois une poudre blanche insoluble de bi-antimoniate de potasse  $\text{KO}, (\text{S}^{1-2}\text{O}^3)^2, 6\text{HO}$ . La solution évaporée, donne, par le refroidissement, de longs cristaux aciculaires d'un sel double formé d'une combinaison de sulfo-antimoniate et d'antimoniate neutre de potasse :  $(\text{KS})^3, \text{Sb}^2\text{S}^3 + \text{KO}, \text{Sb}^2\text{O}^3 + 10\text{HO}$ .

Ce composé s'oxyde à l'air et se recouvre d'une pellicule brune. L'eau froide le décompose, mais l'eau bouillante le dissout sans altération.

(M. RAMMELSBURG.)

#### SULFO-ANTIMONATE DE SODIUM. $(\text{NaS})^3, \text{Sb}^2\text{S}^3$ .

Le persulfure d'antimoine décompose les dissolutions bouillantes de carbonate de soude et de sulfure de sodium, et en chasse avec effervescence l'acide carbonique ou l'acide sulfhydrique. Parmi les sulfo-antimoniates, on distingue surtout celui de sodium :  $(\text{NaS})^3, \text{Sb}^2\text{S}^3$ , qui est quelquefois employé en médecine. Ce sel cristallise en tétraèdres réguliers, incolores ou d'un jaune pâle, très-solubles dans l'eau, décomposables par les acides qui agissent sur le sulfure de sodium, et éliminent le persulfure d'antimoine qui se précipite à l'état d'hydrate.

On prépare le sulfo-antimoniate de sodium, en faisant un mélange intime de 18 parties de protosulfure d'antimoine en poudre impalpable, 12 parties de carbonate de soude sec, 13 parties de chaux et 3 parties  $1/4$  de soufre. On triture ce mélange pendant une demi-heure environ, on l'introduit dans un flacon qu'on achève de remplir avec de l'eau, et l'on abandonne la liqueur à elle-même pendant deux ou trois jours, en ayant soin d'agiter de temps en temps le flacon. On filtre et l'on évapore la dissolution d'abord à feu nu, et ensuite dans le vide. On obtient bientôt des cristaux volumineux de sulfo-antimoniate de sodium, qui ont pour formule :  $(\text{NaS})^3, \text{Sb}^2\text{S}^3, 18\text{HO}$ .

Ce sel, traité par un acide, donne un précipité de persulfure d'antimoine hydraté très-pur.

Le *sulfo-antimoniate d'ammoniaque* est obtenu lorsqu'on dissout du protosulfure d'antimoine dans du sulfhydrate d'antimoine; ou en dissolvant le persulfure dans l'ammoniaque caustique. Mais on ne peut le préparer sous forme solide, ni par l'évaporation, ni au moyen de l'alcool.

Le persulfure d'antimoine forme encore différents sulfosels dont nous dirons seulement quelques mots :

Le *sulfo-antimoniate de baryum*, qu'on prépare en saturant de persulfure d'antimoine récemment précipité une solution de sulfure de baryum ou de sulfhydrate de baryte, et en traitant par l'alcool la liqueur filtrée. Ce sel cristallise en aiguilles blanches, groupées en étoiles, non déliquescentes, mais qui absorbent l'oxygène de l'air et passent au brun. M. Rammelsberg leur donne pour formule :  $(\text{BaS})^3, \text{Sb}^2\text{S}^5, 6\text{HO}$ .

Le *sulfo-antimoniate de strontium*,  $(\text{SrS})^3, \text{Sb}^2\text{S}^5$ , qui se précipite sous la forme d'un liquide oléagineux, lorsqu'on mêle du persulfure d'antimoine dissous dans de l'eau de strontiane avec une quantité suffisante d'alcool.

Le *sulfo-antimoniate de calcium*,  $(\text{CaS})^3, \text{Sb}^2\text{S}^5$ , qu'on obtient en dissolvant les sulfures d'antimoine et de calcium dans l'eau bouillante. La liqueur filtrée donne, par l'évaporation, une masse amorphe.

Le *sel de magnésium* est jaune, déliquescent, incristallisable. Il est décomposé par l'alcool.

Le *sulfo-antimoniate de zinc*,  $(\text{ZnS})^3, \text{Sb}^2\text{S}^5$ , prend naissance lorsqu'on verse goutte à goutte une solution de sulfate de zinc dans une solution de sulfo-antimoniate de sodium cristallisé. Il présente l'aspect d'un précipité orange foncé, qui se redissout à l'aide de la chaleur. Lorsqu'on verse, au contraire, le sel de sodium dans le sel de zinc, on obtient un précipité insoluble formé de  $(\text{ZnS})^3, \text{Sb}^2\text{S}^5, \text{ZnO}$ .

(M. RAMMELSBERG.)

Le *sel de cadmium*,  $(\text{CdS})^3, \text{Sb}^2\text{S}^5$ , se précipite sous forme de poudre orange ; on le prépare par double décomposition.

#### KERMÈS — SOUFRE DORÉ D'ANTIMOINE.

On donne le nom de *kermès* à un corps d'un jaune brun, que l'on obtient en traitant par l'eau bouillante le produit de la réaction d'un alcali ou d'un carbonate alcalin sur le sulfure d'antimoine.

Le kermès est un médicament très-usité ; on le prépare par deux méthodes principales que nous allons décrire.

1° *Par la voie sèche.* — On fait fondre dans un creuset un mélange de 5 parties de sulfure d'antimoine et de 3 parties de carbonate de soude anhydre ; la masse fondue est versée hors du creuset ; on la laisse refroidir, on la pulvérise, et on la traite par 80 fois son poids d'eau bouillante : la liqueur filtrée abandonne par le refroidissement une matière pulvérulente d'un jaune brun, qui est le kermès ; le résidu peut être traité deux ou trois fois par l'eau bouillante, et donner de nouvelles quantités de kermès. Cette substance doit être lavée avec soin, desséchée à une basse température, et conservée à l'abri de la lumière dans un vase fermé ; elle s'altère spontanément ; une partie du sulfure d'antimoine contenu dans le kermès se décompose en oxyde d'antimoine et en soufre.



2° *Par la voie humide.* — On fait bouillir pendant trois quarts d'heure 1 partie de sulfure d'antimoine réduit en poudre très-fine avec 22 1/2 parties de carbonate de soude anhydre, et 250 parties d'eau; la liqueur filtrée laisse déposer le kermès en se refroidissant. L'eau-mère refroidie peut dissoudre une nouvelle quantité de sulfure d'antimoine, et produire encore du kermès.

Les eaux-mères du kermès contiennent du sulfure d'antimoine, qui est maintenu en dissolution à la faveur du sulfure alcalin; traitées par un acide qui décompose le sulfure alcalin, elles laissent déposer un précipité que l'on nomme *soufre doré d'antimoine*, et qui est formé généralement par un mélange des deux sulfures d'antimoine  $Sb^2S^3$  et  $Sb^3S^5$ . Ce précipité renferme souvent aussi de l'oxyde d'antimoine.

#### *Théorie de la préparation du kermès.*

La théorie de la préparation du kermès, qui est restée pendant longtemps fort obscure, a été établie d'une manière définitive par les recherches de Gay-Lussac, de Berzelius, de MM. Liebig, H. Rose, Henry, etc.

Le kermès est un mélange de sulfure d'antimoine et d'oxyde d'antimoine cristallisé. Les variations que le kermès présente souvent dans sa couleur doivent être attribuées à la présence d'une certaine quantité d'alcali qui se trouve dans le kermès à l'état de sulfosel.

En examinant le kermès au microscope, on reconnaît que ce corps n'est pas homogène, et qu'il contient deux matières différentes: l'une, qui est blanche et cristalline, est de l'oxyde d'antimoine; l'autre, qui est colorée en brun et qui forme la plus grande partie du kermès, est du sulfure d'antimoine.

(M. H. ROSE.)

Ces résultats s'accordent du reste avec des expériences déjà anciennes, qui démontreraient que le kermès devait contenir un composé oxygéné; car, après avoir été fondu, il donnait de l'eau, lorsqu'on le soumettait à l'action d'un courant d'hydrogène.

(GAY-LUSSAC.)

Tous les faits relatifs au kermès trouvent aujourd'hui une explication satisfaisante. En effet, le sulfure d'antimoine se transforme, sous l'influence des alcalis, de la soude, par exemple, en sulfure de sodium et en oxyde d'antimoine qui reste combiné avec la soude;  $4NaO + Sb^3S^5 = NaO, Sb^3O^5 + 3NaS$ . Lorsqu'on traite la masse par l'eau, on dissout la combinaison de protoxyde d'antimoine et de soude, et le sulfure de sodium opère en même temps la dissolution d'une certaine quantité de sulfure d'antimoine non décomposé.

Comme le sulfure d'antimoine est plus soluble à chaud qu'à froid dans une dissolution alcaline, et que l'eau bouillante décompose la combinaison de soude et d'oxyde d'antimoine, la liqueur doit laisser déposer par le refroidissement un mélange d'oxyde d'antimoine et de sulfure d'antimoine; c'est ce mélange qui constitue le *kermès*.

Le sulfure d'antimoine, présentant la propriété de se combiner avec

les sulfures alcalins pour former des sulfo-sels, peut aussi, dans sa précipitation, entraîner des traces de sulfure alcalin; cette circonstance explique la présence d'un alcali dans certains échantillons de kermès, et la différence de teinte qui existe entre le kermès et le sulfure d'antimoine hydraté.

## OXYSULFURES D'ANTIMOINE.

L'oxyde et le sulfure d'antimoine peuvent être fondus ensemble en toutes proportions, et se combiner ensuite avec des silicates terreux. Ces composés, obtenus ordinairement par le grillage incomplet du sulfure d'antimoine, portent les noms de *verre d'antimoine*, de *foie d'antimoine*, de *crocus*. Leur couleur varie avec la proportion d'oxyde d'antimoine qu'ils contiennent.

Si l'oxyde d'antimoine prédomine, la masse est transparente et d'un beau rouge; lorsque la proportion de sulfure augmente, elle devient grise, opaque et métallique.

Le *verre d'antimoine* contient 8 parties d'oxyde et 1 partie de sulfure. Il est vitreux, rouge et transparent.

Le *crocus* contient 8 parties d'oxyde pour 2 parties de sulfure; il est d'un rouge jaune et opaque.

Le *foie d'antimoine* est formé d'environ 8 parties d'oxyde pour 4 parties de sulfure; il est d'un brun très-foncé et opaque.

Ces différents oxysulfures d'antimoine sont principalement employés dans la préparation de l'émétique et dans la médecine vétérinaire. Le bitartrate de potasse les décompose, et en sépare l'oxyde d'antimoine avec lequel il produit de l'émétique.

## SÉLÉNIURES D'ANTIMOINE.

Le sélénium et l'antimoine se combinent directement lorsqu'on fait fondre ensemble parties égales de ces deux corps. Le séléniure  $\text{Sb}^2\text{Se}^3$ , qui prend alors naissance, forme une masse métallique de couleur grise, dont la structure ressemble à celle du sulfure d'antimoine. On obtient le même composé en poudre noire quand on précipite par l'hydrogène sélénié une dissolution de tartrate d'antimoine. A  $146^\circ$  cette poudre devient subitement grise; elle fond à la chaleur rouge et se prend en une masse grise cristalline. Chauffée dans l'hydrogène, elle n'abandonne qu'une partie du sélénium. (M. UELSMANN.)

Le *perséléniure*  $\text{Sb}^2\text{Se}^5$ , forme une poudre brune, qui se transforme en séléniure d'antimoine sous l'action de la chaleur. On le prépare en décomposant, à l'abri du contact de l'air, une dissolution de *sélenantimoniate de sodium* dans de l'eau bouillante par de l'acide chlorhydrique chauffé.

Le perséléniure d'antimoine se combine avec les séléniures alcalins comme le persulfure d'antimoine avec les sulfures des mêmes métaux; il forme ainsi des sels doubles analogues aux sulfo-antimoniates. Le

séléniantimoniate de sodium n'est pas seulement isomorphe avec le sulfosel correspondant, mais il peut encore être obtenu cristallisé avec celui-ci. (M. HOFACKER.)

On le prépare en fondant 4 parties de carbonate de soude pur avec 6 parties de séléniure d'antimoine, 3 parties de sélénium et 1 partie de charbon en poudre. Après le refroidissement de la masse fondue, on la pulvérise et on la fait bouillir avec 2 parties de sélénium en poudre dans 12 parties d'eau, jusqu'à ce que tout le sélénium soit dissous. La liqueur refroidie est décantée, puis évaporée, et enfin traitée par l'alcool. Au bout de quelque temps il se forme des cristaux tétraédriques, rouge-orange, ayant pour formule  $(\text{NaSe})^3, \text{Sb}^2\text{Se}^3, 18\text{HO}$ . Au contact de l'air, ce sel se décompose immédiatement et du sélénium se sépare. On ne peut lui enlever son eau sans qu'il perde du sélénium. Il est soluble dans 2 parties environ d'eau froide, mais l'alcool ne le dissout pas.

#### TELLURURES D'ANTIMOINE.

On obtient deux composés de tellure et d'antimoine,  $\text{Sb}^2\text{Te}^2$  et  $\text{Sb}^2\text{Te}^3$ , en fondant ensemble ces deux corps. La première combinaison est gris d'acier, l'autre a le blanc de l'étain; elles possèdent l'une et l'autre un vif éclat métallique. (M. OPPENHEIM.)

#### PHOSPHURE D'ANTIMOINE.

On prépare un phosphure d'antimoine de couleur blanche, brûlant à l'air avec une flamme verdâtre, en introduisant du phosphore dans de l'antimoine fondu, ou bien en faisant fondre un mélange d'antimoine, d'acide phosphorique et de charbon.

(M. PELLETIER, M. LANDGREBE.)

#### COMBINAISON DE L'ANTIMOINE AVEC L'HYDROGÈNE.

Lorsque l'antimoine se trouve en présence de l'hydrogène, à l'état naissant, ces deux corps s'unissent et forment une combinaison gazeuse qui présente une certaine analogie avec l'hydrogène arsénié.

Si l'on verse quelques gouttes d'un sel d'antimoine, par exemple d'émétique (tartrate de potasse et d'antimoine), dans un flacon qui dégage de l'hydrogène, on produit un gaz qui brûle avec une flamme jaune en laissant déposer de l'oxyde d'antimoine. Un corps froid introduit dans cette flamme se recouvre d'un dépôt noir d'antimoine métallique; on peut ainsi obtenir des taches noires miroitantes sur une soucoupe de porcelaine.

Ce gaz, en passant à travers un tube incandescent, donne un anneau miroitant d'antimoine métallique.

Les deux caractères précédents appartiennent aussi à l'hydrogène arsénié; mais on distingue facilement les dépôts d'antimoine parce qu'ils sont beaucoup moins volatils que les dépôts d'arsenic: de plus, en les

traitant par l'eau régale, on obtient une dissolution dans laquelle on constate les caractères des sels d'antimoine.

L'hydrogène antimonié paraît être inodore ; il est insoluble dans l'eau et dans les dissolutions alcalines ; il forme dans les dissolutions des sels d'argent ou de mercure des précipités qui contiennent de l'argent ou du mercure et de l'antimoine à l'état métallique.

L'hydrogène antimonié n'a jamais été débarrassé complètement d'hydrogène : sa composition est inconnue ; il est probable qu'elle correspond à celle de l'hydrogène arsénié.

On prépare l'hydrogène antimonié en traitant par l'acide chlorhydrique un alliage de 2 parties de zinc et de 1 partie d'antimoine. Lorsque cet alliage renferme une plus grande quantité d'antimoine, il se dissout plus difficilement et produit plus d'hydrogène libre. Un alliage formé de parties égales des deux métaux ne produit pour ainsi dire que de l'hydrogène pur.

(M. CAPITAIN.)

Suivant M. Ruhland, on obtiendrait un composé solide d'hydrogène et d'antimoine, en déchargeant, au moyen de l'antimoine employé comme conducteur négatif, une pile électrique à travers un mélange d'eau et d'un peu d'acide sulfurique. Une partie de l'hydrogène ainsi dégagé se combine avec l'antimoine, et le composé se détache sous forme de flocons bruns.

---

L'*arséniure d'antimoine* forme une masse métallique grise et cassante, que l'on trouve dans le règne minéral.

Le *silicium* et l'*antimoine* s'allient facilement ; le composé ressemble à l'antimoine et est cristallin. Du reste, le silicium, allié à l'antimoine dans la proportion de 1 à 5 pour 100, ne modifie pas sensiblement les propriétés de ce dernier métal.

(M. WINKLER.)

#### ALLIAGES D'ANTIMOINE.

*Antimoine et potassium.* — La potasse et la soude sont réduites avec une grande facilité par le charbon, en présence de l'antimoine, et produisent des alliages qui peuvent contenir jusqu'au quart de leur poids de métal alcalin.

Ces alliages ont été examinés surtout par Geoffroy, Vauquelin et Sérullas.

On les obtient par plusieurs méthodes différentes, mais qui consistent en général à chauffer l'antimoine, son oxyde ou son sulfure, avec le produit de la calcination d'un sel organique à base alcaline. L'émétique, qui est un tartrate double de potasse et d'antimoine, donne directement, par la calcination dans un creuset de terre, un alliage très-riche en potassium.

On prépare ordinairement l'alliage de potassium et d'antimoine en maintenant au rouge, pendant deux ou trois heures, un mélange de 6 parties d'émétique et de 1 partie de nitre, ou de parties égales d'antimoine

et de crème de tartre grillée. On trouve au fond du creuset une masse métallique, très-dense, d'un gris bleuâtre, cassante, dont la texture est lamelleuse.

Cet alliage présente quelques-unes des propriétés du potassium ; exposé à l'air humide, il s'échauffe rapidement, et peut même enflammer les corps organiques avec lesquels on le met en contact. Par l'action de l'eau, il dégage de l'hydrogène et laisse un résidu d'antimoine ; la liqueur retient de la potasse en dissolution.

Si l'on met cet alliage en contact avec le mercure, le potassium s'amalgame et l'antimoine se trouve isolé.

Lorsque les alliages de potassium et d'antimoine, au lieu d'être fondus et compactes, sont divisés dans un volume considérable de charbon, ils agissent instantanément sur l'air et sur l'eau, deviennent d'une excessive combustibilité, et sont même quelquefois pyrophoriques et fulminants.

On obtient un alliage qui peut s'enflammer avec explosion sous l'influence de l'air humide, en calcinant pendant trois heures des mélanges intimes de 100 parties d'émétique et de 3 parties de noir de fumée, ou de 100 parties d'antimoine métallique, de 75 parties de crème de tartre grillée, et de 12 parties de noir de fumée.

Les creusets dans lesquels se fait la calcination sont préalablement enduits d'une légère couche de charbon, pour que la masse n'y adhère pas ; cette masse ne doit en être retirée qu'avec la plus grande précaution et après le refroidissement du creuset. Si l'on découvrait le creuset encore chaud, il pourrait se produire une forte explosion qui lancerait de tous côtés des parcelles d'alliage incandescent.

Il arrive quelquefois que ces mélanges prennent feu spontanément dans un air humide ; le contact d'une petite quantité d'eau les fait toujours détoner. On en a proposé l'emploi pour enflammer la poudre sous l'eau.

(SÉRULLAS.)

Lorsque ces alliages sont faits avec de l'antimoine contenant de l'arsenic, ils donnent dans leur action sur l'eau un gaz dont l'odeur est fortement alliécée ; on peut reconnaître ainsi des traces d'arsenic dans l'antimoine.

*Antimoine et fer.* — Lorsqu'on expose à une température blanche, dans un creuset brasqué, un mélange de 70 parties d'antimoine et de 30 parties de fer, on obtient un alliage très-dur, blanc et peu magnétique, qui devient plus dur encore quand on augmente la proportion de fer. Cet alliage produit des étincelles sous l'action de la lime. Ses principales propriétés ont été examinées par Réaumur ; on lui donne souvent le nom d'*alliage de Réaumur*. Il se forme toujours quand on réduit le sulfure d'antimoine par un excès de fer.

*Antimoine et zinc.* — On connaît deux combinaisons cristallisées d'antimoine et de zinc, ayant pour formules  $Sb^2Zn^3$  et  $Sb^3Zn^2$ .

Pour préparer le composé  $Sb^2Zn^3$ , on fond 57 parties d'antimoine avec 43 de zinc, et après avoir agité le mélange avec précaution, on le

laisse refroidir dans le creuset jusqu'à ce qu'il se soit recouvert d'une croûte que l'on perce pour faire écouler la partie encore liquide. On voit alors l'intérieur du creuset tapissé de magnifiques cristaux prismatiques rhomboïdaux terminés en pointe.

L'alliage  $Sb^2Zn^2$  cristallise en octaèdres; on le prépare de la même manière, en fondant ensemble 68,5 d'antimoine et 31,5 de zinc.

Ces deux combinaisons définies du zinc et de l'antimoine jouissent de la propriété de décomposer l'eau à la température de l'ébullition; à tel point que 200 grammes du premier alliage dégageraient en dix minutes 130 centimètres cubes de gaz hydrogène. Ce dégagement est encore accéléré lorsqu'on ajoute quelques gouttes de chlorure de platine à la liqueur: on peut ainsi obtenir jusqu'à 244 centimètres cubes d'hydrogène en dix minutes et avec 200 grammes du corps  $Sb^2Zn^2$ . M. Cooke, qui a découvert ces deux alliages de zinc et d'antimoine, recommande ce procédé pour préparer de petites quantités d'hydrogène pur.

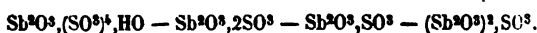
#### AZOTATE D'ANTIMOINE BASIQUE. $(Sb^2O^3)_2, AzO^5$ .

On obtient ce sel en cristaux nacrés, en faisant dissoudre à froid l'oxyde d'antimoine dans l'acide azotique fumant. Cet azotate est décomposé par l'eau et donne naissance, par un lavage prolongé, à de l'oxyde d'antimoine pur.

L'antimoine, traité par l'acide azotique concentré, produit de l'antimoniate d'antimoine et seulement des traces d'azotate d'antimoine basique.

#### SULFATES D'ANTIMOINE.

Il existe quatre sulfates d'antimoine qui sont représentés par les formules suivantes:



Le sulfate neutre,  $Sb^2O^3, 3SO^3$ , n'est pas connu.

Le composé que l'on obtient en dissolvant l'antimoine ou l'oxyde d'antimoine dans l'acide sulfurique concentré est un sel acide; quand on le traite par l'eau, il donne des sels basiques ou même de l'oxyde d'antimoine hydraté.

L'oxyde d'antimoine peut être représenté par une formule analogue à celle qui a été proposée pour le sesquioxyde d'uranium; cet oxyde serait formé par la combinaison de l'oxygène avec un composé binaire  $Sb^2O^3$ , fonctionnant comme un radical appelé *antimonyle*. D'après cette hypothèse, les sulfates d'antimoine deviendraient:

$(Sb^2O^3)_2O, SO^3$ .....	Sulfate neutre;
$(Sb^2O^3)_2O, 2SO^3$ .....	Bisulfate;
$(Sb^2O^3)_2O, 4SO^3$ .....	Quadrifusulfate;
$(Sb^2O^3)_2O, 2SO^3$ .....	Sulfate bibasique.

Le sesquioxyde d'antimoine, semblable au sesquioxyde d'uranium, possède une capacité de saturation différente de celle des autres sesqui-

oxydes, tels que ceux d'aluminium, de chrome, de fer et même de bismuth ; cet oxyde ne prend qu'un équivalent d'acide pour former des sels neutres. (M. PÉLIGOT.)

PRÉPARATION. — On obtient le sulfate  $\text{Sb}^2\text{O}^3, 4\text{SO}^3$  sous la forme de cristaux aiguillés en traitant l'oxychlorure d'antimoine par l'acide sulfurique monohydraté ; les cristaux doivent être desséchés dans le vide ou sur de la porcelaine dégourdie.

Le sulfate  $\text{Sb}^2\text{O}^3, 2\text{SO}^3$  est préparé en traitant le protoxyde d'antimoine par l'acide sulfurique de Nordhausen. Il se dépose de sa dissolution en petits cristaux brillants.

Enfin le sous-sulfate  $\text{Sb}^2\text{O}^3, \text{SO}^3, 2\text{HO}$  prend naissance quand on soumet à l'action de l'eau chaude les deux sels précédents.

USAGES. — Le sous-sulfate d'antimoine est quelquefois employé à la préparation de l'émétique. Il suffit, en effet, pour obtenir ce dernier sel, de faire bouillir le sous-sulfate d'antimoine avec de la crème de tartre ; l'émétique se dépose par le refroidissement de la liqueur.

Les *phosphates*, le *phosphite* et l'*arséniate* d'antimoine sont peu connus. Quand on fait digérer de l'oxyde d'antimoine avec de l'acide phosphorique, on obtient un sel soluble qui peut cristalliser et qui produit, par l'action de l'eau, deux sels basiques  $(\text{Sb}^2\text{O}^3)^2, \text{PhO}^5$  —  $(\text{Sb}^2\text{O}^3)^2, \text{PhO}^5$ .

L'*émétique* [tartrate double de potasse et d'antimoine,  $\text{KO}, \text{Sb}^2\text{O}^3, (\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^{10})$ ] est le plus important des sels d'antimoine ; il sera étudié dans la partie de cet ouvrage qui traite des corps organiques.

#### TRAITEMENT DES MINÉRAIS D'ANTIMOINE.

Le traitement des minerais d'antimoine comprend deux opérations distinctes. La première a pour objet de séparer par une simple fusion le sulfure d'antimoine de sa gangue, et donne le sulfure d'antimoine connu sous le nom d'*antimoine cru*. La seconde opération a pour but d'extraire du sulfure l'antimoine métallique, appelé *régule d'antimoine*.

On a proposé différents appareils pour opérer la fusion du sulfure d'antimoine ; le plus généralement employé est un fourneau qui contient une série de creusets dans lesquels on place le minerai ; le fond de chaque creuset est percé, et le sulfure d'antimoine fondu coule dans un pot placé au-dessous.

Nous donnons (*fig. 33*) le dessin d'un fourneau à cylindres employé par M. Panserat pour la fusion des minerais d'antimoine. Le fourneau a trois foyers. D, D sont des creusets de fonte enduits d'argile, où se rend le sulfure fondu ; ces creusets sont portés sur des chariots de fonte à roulettes. E, E, cylindres d'argile où se place le minerai ; leur forme est légèrement conique ; ils portent des ouvertures F, F qui sont fermées avec des tampons d'argile pendant l'opération ; les cylindres traversent à leur partie supérieure la voûte du fourneau, ils portent chacun un couvercle d'argile GG.

Il est beaucoup plus économique, comme on le fait en Allemagne, d'opérer la fusion dans un four à réverbère à sole circulaire ou elliptique, et inclinée de telle sorte que tout le sulfure d'antimoine fondu vient se réunir dans un bassin placé dans la partie la moins chaude du four, ou s'écoule au dehors dans une chaudière disposée pour le recevoir.

L'antimoine cru ainsi obtenu n'est pas toujours employé dans cet état

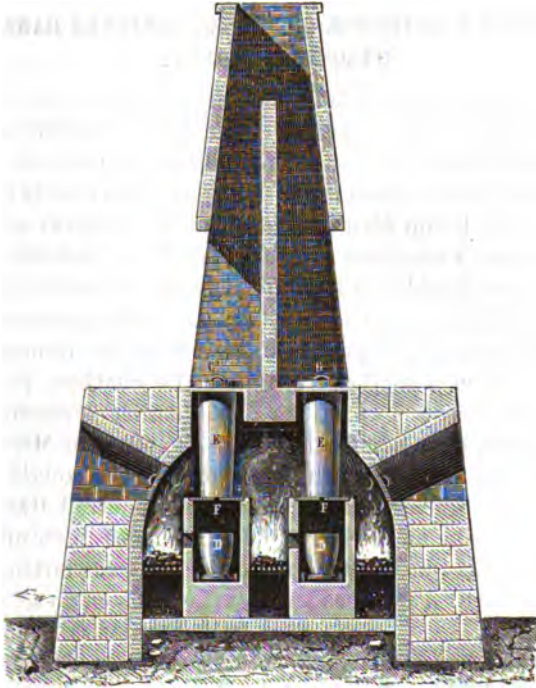


Fig. 33.

à la préparation de l'antimoine métallique; on le soumet souvent au grillage, dans des fourneaux à réverbère ordinaires, pour le transformer en oxyde.

Le minerai grillé est alors mêlé avec du charbon dans la proportion de 65 parties de sulfure grillé, et 8 à 10 parties de charbon en poudre, et introduit dans des creusets qui sont portés à la chaleur rouge. Le charbon a été préalablement arrosé d'une forte dissolution de carbonate de soude qui a pour objet de réduire une partie du sulfure d'antimoine non décomposé par le grillage, en formant du sulfure de sodium.

Quand la fusion est terminée, on trouve au fond du creuset de l'antimoine métallique recouvert de scories qui portent le nom de *crocus*, et qui sont employées dans la médecine vétérinaire.

L'antimoine de *première fonte* n'est pas pur; pour le purifier, on le fond une seconde fois avec les scories précédentes et une certaine quantité de minerai grillé.



100 parties de sulfure d'antimoine donnent environ 45 parties d'antimoine métallique.

On a essayé depuis longtemps de préparer de l'antimoine en réduisant le sulfure par le fer, en présence du charbon et des alcalis ; mais ce procédé a été généralement abandonné, parce que le fer se combine avec l'antimoine, et donne un métal de mauvaise qualité.

#### RECHERCHE DE L'ANTIMOINE OU DE SES COMPOSÉS DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

La marche à suivre pour la recherche de l'antimoine dans les cas d'empoisonnement est à peu près la même que celle déjà indiquée pour la recherche de l'arsenic (voy. t. 1<sup>er</sup>, p. 680). On doit seulement apporter une légère modification dans le procédé général de destruction des matières organiques. Il faut dissoudre d'abord les matières animales dans l'acide sulfurique à une basse température, laisser refroidir, et ajouter par fragments au liquide noirâtre de l'azotate de soude (25 grammes d'azotate pour 33 grammes d'acide sulfurique, et 100 grammes de chair) ; chauffer modérément quelques instants encore, et terminer enfin la carbonisation selon la méthode ordinaire. Le charbon, préalablement broyé, doit être repris à chaud par l'eau distillée légèrement aiguisée d'acide tartrique, et le liquide traité dans l'appareil de Marsh.

On comprendra facilement le rôle que jouent ici l'azotate de soude et l'acide tartrique. L'acide sulfurique seul ne pourrait transformer un composé d'antimoine mêlé à des matières animales qu'en sulfate, qui est peu soluble, tandis que l'azotate de soude et l'acide tartrique ont pour objet de le convertir d'abord en antimoniate, puis en un sel double éminemment soluble.

(MM. FLANDIN ET DANGER.)

Le procédé suivant donne aussi de bons résultats. On met en contact dans un ballon de verre, les matières suspectes avec la moitié de leur poids d'acide chlorhydrique. On abandonne le mélange sur un bain de sable chaud, qui ne doit pas néanmoins mettre l'acide en ébullition. Après cinq ou six heures de digestion, on chauffe davantage, et dès que le liquide bout, on y fait tomber du chlorate de potasse par petites pincées. On ajoute ainsi 15 à 16 grammes de chlorate par 100 grammes de matière ; cette addition, qui se fait en agitant le ballon, doit durer quinze minutes environ. Dès qu'elle est terminée, on filtre la liqueur bouillante ; le filtre retient une matière jaune ou brune, résinoïde, insoluble, dont la quantité varie avec la nature des tissus. On lave le filtre et le produit insoluble avec un peu d'eau distillée ; puis on plonge une lame d'étain dans la liqueur filtrée, qui est limpide et souvent incolore. Si l'antimoine est abondant, l'étain noircit fortement. Dans le cas contraire, il se ternit à peine et se recouvre de quelques points noirs. Après un séjour de vingt-quatre heures dans la liqueur acide, on retire la lame d'étain, on l'introduit dans un petit flacon, et on l'arrose avec une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour la dissoudre à froid, après quelques heures

de contact. Si quelques parcelles noirâtres restent en suspension dans la liqueur, on en opère la dissolution avec quelques gouttes d'eau régale ; les dissolutions acides sont ensuite portées dans l'appareil de Marsh.

(M. MILLON.)

Mais, en faisant usage de l'appareil de Marsh, sous quel état faut-il recueillir l'antimoine ? Peut-on se contenter de l'obtenir sous forme de taches ? Nous avons vu (t. I<sup>er</sup>, p. 688) que l'on peut confondre facilement des taches d'antimoine avec des taches d'arsenic, ou d'oxysulfure de zinc, ou même de divers autres composés sulfurés mêlés à des produits organiques incomplètement brûlés. L'anneau qu'on obtient en brûlant le gaz hydrogène antimonié dans l'appareil recommandé par l'Académie des sciences peut donner des réactions plus nettes que de faibles taches ; mais s'il est lui-même peu apparent, s'il est mélangé à des matières étrangères, il est possible qu'un expert ne puisse lui faire subir toute la série des réactions propres à caractériser l'antimoine. Dans ces éventualités, comme dans les cas possibles de mélange d'arsenic et d'antimoine, il nous paraît plus sûr de recourir à l'appareil de MM. Flandin et Danger, dans lequel les matières organiques sont complètement brûlées, et qui ne donne plus dans le tube à combustion D (voy. t. I<sup>er</sup>, p. 688, fig. 349) que des produits inorganiques, qu'il est facile de séparer par les moyens connus d'analyse. Cet appareil présente même l'avantage de séparer nettement l'acide arsénieux d'avec l'oxyde d'antimoine. En effet, l'oxyde d'antimoine ou l'antimonié d'antimoine restent en totalité dans le tube D ; tandis que l'acide arsénieux est entraîné, en partie du moins, avec l'eau de combustion jusque dans la capsule F.

On doit toujours essayer l'oxyde d'antimoine qui se trouve dans le tube à combustion D. A cet effet, on le dissout dans l'acide chlorhydrique en présence de l'acide tartrique, et l'on traite la dissolution soit par les divers réactifs de l'antimoine, soit par l'appareil de Marsh, qui donne alors des taches et un anneau métallique.

L'antimoine (à l'état de combinaison soluble, tel que l'émétique) traverse rapidement l'économie animale ; il est facilement éliminé avec les urines. C'est donc plutôt un médicament qu'un poison. Cependant, dans quelques circonstances, ce métal paraît pouvoir séjourner dans les tissus et s'y fixer même avec persistance. A la suite d'un empoisonnement aigu, les organes dans lesquels il se concentre, et où il faut particulièrement le chercher, sont le foie, la rate et les reins.

(MM. ORFILA, FLANDIN, DANGER, MILLON.)

## BISMUTH.

ÉQUIVALENT : Bi = 1330,38.

---

Le bismuth était déjà connu des anciens, qui le confondaient souvent avec le plomb et l'étain. Stahl et Dufay montrèrent les premiers que c'est un métal particulier, bien distinct de tous les autres.

On le trouve presque toujours à l'état natif ; plus rarement la nature nous l'offre combiné avec du soufre, du tellure ou avec l'oxygène.

Le bismuth est d'un blanc gris un peu rougeâtre ; il est cassant et facile à réduire en poudre. Sa structure est lamelleuse ; il cristallise avec une grande facilité, et forme des trémies pyramidales qui dérivent du cube. Ses cristaux sont ordinairement recouverts à leur surface d'une couche très-mince d'oxyde, qui donne au métal de belles teintes rouges, bleues et vertes.

Pour faire cristalliser le bismuth, on le fond d'abord à une douce chaleur ; on le laisse refroidir, et lorsque la masse se recouvre d'une pellicule de métal solidifié, on décante la partie intérieure qui est encore liquide : on trouve au fond du vase où la fusion a été opérée des cristaux de bismuth. La cristallisation n'est belle et régulière que lorsque le bismuth est pur, et que surtout il ne contient pas d'arsenic.

On obtient des cristallisations de bismuth volumineuses et d'une grande régularité, en maintenant d'abord pendant plusieurs heures le bismuth en fusion avec une petite quantité de nitre et à une température telle, que ce sel dégage lentement de l'oxygène. On reconnaît que la fusion a été suffisamment prolongée quand quelques grammes de métal, essayés à part, se recouvrent par l'agitation d'une couche verte ou d'un jaune d'or ; si la surface du métal devient rouge, violette ou bleue, c'est que la purification n'est pas terminée : il faut alors continuer la fusion.

(M. QUESNEVILLE.)

Le métal est ensuite coulé dans un creuset de terre préalablement chauffé, qu'on recouvre d'une plaque de tôle sur laquelle on met quelques charbons allumés pour éviter que le bismuth ne se refroidisse trop rapidement. Quand une grande partie du métal s'est solidifiée, on perce avec un charbon rouge la couche qui s'est formée près du contour du creuset, et l'on décante la partie liquide. On trouve dans le creuset des cristaux irisés des plus belles couleurs, et qui ont souvent plus de 2 ou 3 centimètres de longueur.

La densité du bismuth est égale à 9,799. Lorsqu'on soumet le bismuth à des pressions croissantes, équivalentes à 50 000, 75 000 et 100 000 kilogrammes, la densité de ce métal diminue et devient successivement : 9,779 ; 9,665 ; 9,556.

(MM. SCHEERER ET MARCHAND.)

Le bismuth entre en fusion à la température de 247°. Ce métal présente la propriété de se dilater beaucoup, au moment de sa solidification. Il est sensiblement volatil ; quand on le chauffe à la température de 30° du pyromètre, il répand d'abondantes vapeurs : on peut même le distiller en vase clos, mais il faut le soumettre alors à une chaleur extrêmement forte.

Le bismuth ne s'oxyde pas dans l'air sec à la température ordinaire, mais il se ternit dans l'air humide. Chauffé au contact de l'air, il se transforme rapidement en oxyde. Le bismuth conservé dans l'eau au contact de l'air, se recouvre d'une couche irisée ; et si l'acide carbonique intervient, il se produit des paillettes blanches de sous-carbonate de bismuth.

Au rouge blanc, le bismuth métallique peut décomposer l'eau avec dégagement d'hydrogène ; il se forme de l'oxyde de bismuth ; mais la décomposition a lieu très-lentement.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus n'agissent que très-lentement sur le bismuth ; l'acide sulfurique le dissout à chaud en dégageant de l'acide sulfureux.

L'acide azotique et l'eau régale l'attaquent avec vivacité. Le dissolvant ordinaire du bismuth est l'acide azotique.

Chauffé avec un mélange de nitre et de chlorate de potasse, le bismuth s'oxyde et détone violemment.

**PRÉPARATION DU BISMUTH PUR.** — Le bismuth du commerce n'est jamais pur ; il contient toujours du soufre, de l'arsenic, du plomb, de l'argent, etc.

Pour lui enlever le soufre et l'arsenic, on le fait fondre dans un creuset de terre avec le dixième de son poids de nitre ; l'arsenic et le soufre s'acidifient et forment des sulfates et des arséniate de potasse qui peuvent être enlevés par l'eau. Après cette opération, le bismuth contient encore du plomb et de l'argent ; on sépare ces deux métaux par voie humide, en faisant dissoudre le bismuth dans un acide, et en précipitant l'argent par l'acide chlorhydrique, et le plomb par l'acide sulfurique. L'oxyde de bismuth est ensuite précipité de sa dissolution par la potasse et réduit par le charbon.

On pourrait encore éliminer l'argent au moyen de la coupellation.

#### COMBINAISONS DU BISMUTH AVEC L'OXYGÈNE.

Le bismuth forme avec l'oxygène les composés suivants :

Sous-oxyde de bismuth.....	BiO (M. SCHNEIDER) ;
Protoxyde de bismuth.....	Bi <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ;
Acide bismuthique.....	Bi <sup>2</sup> O <sup>5</sup> ;
Bismuthate d'oxyde de bismuth.....	Bi <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , Bi <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .

#### SOUS-OXYDE DE BISMUTH. BiO.

Cet oxyde prend naissance lorsqu'on chauffe le bismuth à une température qui ne dépasse que de quelques degrés le point de fusion de ce métal.

On peut l'obtenir en mêlant une dissolution très-étendue de tartrate d'oxyde de bismuth et de protochlorure d'étain, à équivalents égaux, avec de la potasse hydratée; en traitant ensuite, par une dissolution concentrée de potasse, le précipité qui est formé de stannate de sous-oxyde de bismuth, on en sépare l'acide stannique, et il reste du sous-oxyde de bismuth sensiblement pur; ce corps est brun et cristallin, très-facile à réduire, et altérable à l'air. On peut encore employer une autre méthode moins compliquée pour sa préparation.

On prend deux dissolutions acides, contenant, l'une du sesquioxyde de bismuth, l'autre du protochlorure d'étain; on les mélange en ajoutant un grand excès d'acide chlorhydrique. Dans la liqueur claire ainsi obtenue, on sature incomplètement l'acide par la potasse; il se forme un précipité brun, qui renferme du sous-oxyde de bismuth, de l'acide stannique et de la potasse; ce précipité, traité par des dissolutions de potasse de plus en plus concentrées, jusqu'à ce qu'il soit devenu noir et cristallin, fournit du sous-oxyde de bismuth pur. (M. SCHNEIDER.)

Le sous-oxyde de bismuth est noir; il s'enflamme à l'air comme l'amadou, et se transforme en protoxyde de bismuth; l'acide azotique étendu le décompose en protoxyde qui entre en dissolution et en bismuth métallique.

On n'a pu jusqu'ici combiner le sous-oxyde de bismuth qu'à l'acide stannique et à l'acide tartrique, de manière à former des combinaisons salines.

PROTOXYDE DE BISMUTH.  $\text{Bi}^2\text{O}^3$ .

$\text{Bi}^2$ .....	2660,76	.....	89,87
$\text{O}^3$ .....	300,00	.....	10,13
	<hr/>		<hr/>
	2960,76		100,00

On obtient cet oxyde à l'état d'hydrate ( $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{HO}$ ) en précipitant un sel de bismuth par la potasse ou l'ammoniaque en léger excès.

Cet hydrate est blanc, insoluble dans l'eau et dans les alcalis en excès; il se déshydrate par l'ébullition, surtout en présence d'une liqueur alcaline; l'oxyde de bismuth anhydre cristallise alors en petites aiguilles brillantes.

On peut encore produire l'oxyde de bismuth anhydre, soit en chauffant à l'air le métal, soit en calcinant l'hydrate ou l'azotate.

L'oxyde de bismuth anhydre est jaune; il n'a ni odeur ni saveur; il est fixe; il entre en fusion sous l'influence d'une chaleur rouge, et traverse les creusets comme la litharge; il est facilement décomposé par le charbon, l'hydrogène, le soufre, le chlore.

Sous l'influence de la lumière solaire, le protoxyde de bismuth ne change pas de couleur lorsqu'il est pur; mais il devient gris ou grisâtre lorsqu'il contient des traces d'oxyde ou de chlorure d'argent.

(M. H. ROSE.)

Dans un travail récent, M. Stanislas Meunier vient de prouver que les oxydes de bismuth, de cadmium et de mercure se dissolvent dans les hydrates de potasse et de soude en fusion et forment avec ces alcalis des composés définis.

ACIDE BISMUTHIQUE.  $\text{Bi}^{\text{O}}^{\text{O}}^{\text{O}}$ .

$\text{Bi}^{\text{O}}$ .....	2660,76	.....	84,18
$\text{O}^{\text{O}}$ .....	500,00	.....	15,82
	<u>3160,76</u>		<u>100,00</u>

Cet acide, encore peu connu, se forme quand on fait passer un courant de chlore dans une dissolution de potasse très-concentrée tenant en suspension de l'oxyde de bismuth.

L'acide bismuthique a été obtenu en combinaison avec la potasse, en chauffant de l'oxyde de bismuth avec un mélange de chlorate de potasse et de potasse.

L'acide bismuthique ainsi préparé se trouve toujours mélangé à de l'oxyde de bismuth que l'on enlève au moyen de l'acide azotique qui, à la température ordinaire, ne décompose pas l'acide bismuthique.

Ce composé présente l'aspect d'une poudre d'un rouge clair; chauffé à  $430^{\circ}$ , il se déshydrate d'abord, et à une température un peu plus élevée il perd de l'oxygène, et se transforme en bismuthate de protoxyde de bismuth. L'acide sulfurique concentré décompose l'acide bismuthique, dégage de l'oxygène et produit du sulfate de bismuth.

Lorsqu'une dissolution d'azotate de bismuth est traitée par une dissolution concentrée de cyanure de potassium employé en excès, il se produit une poudre brun foncé, jusqu'ici regardée comme du bismuthate de bismuth, mais qui est réellement de l'acide bismuthique hydraté  $\text{Bi}^{\text{O}}^{\text{O}}^{\text{O}}, 2\text{HO}$ . On le purifie par ébullition et lavage dans l'eau distillée. Il ne commence à perdre son eau d'hydratation que vers  $450^{\circ}$ . La réaction qui donne ainsi naissance à l'acide bismuthique, n'est pas produite par le cyanate de potasse que le cyanure peut contenir, car le cyanate, même pur, ne donne rien de pareil. (MM. BOEDEKER ET DEICHMANN.)

L'acide bismuthique se combine assez difficilement avec les alcalis; le bismuthate de potasse est d'un rouge de sang; il se produit surtout lorsqu'on fait réagir de l'acide bismuthique, à l'état naissant, sur de la potasse. (M. ARPPE.)

L'existence d'un bismuthate de potasse a été constatée pour la première fois en calcinant à l'air un mélange de protoxyde de bismuth et de potasse. (M. JACQUELAIN.)

Les combinaisons de l'acide bismuthique avec les bases exigent de nouvelles recherches.

BISMUTHATE DE PROTOXYDE DE BISMUTH.  $\text{Bi}^{\text{O}}^{\text{O}}, \text{Bi}^{\text{O}}^{\text{O}}^{\text{O}}$ .

L'acide bismuthique paraît se combiner en plusieurs proportions avec

le protoxyde de bismuth. On peut obtenir un composé représenté par la formule  $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{Bi}^2\text{O}^5$ , en faisant chauffer au contact de l'air, pendant quelque temps, un mélange d'oxyde de bismuth et de potasse. L'oxyde absorbe lentement l'oxygène, devient brun, et se transforme en bismuthate de protoxyde de bismuth. (FREMY.)

Pour purifier ce composé qui contient toujours de l'oxyde en excès, on le fait bouillir pendant quelques instants avec une liqueur alcaline, et on le lave ensuite à froid avec de l'acide azotique assez concentré. L'ébullition en présence d'un alcali a pour effet de déshydrater le bismuthate de bismuth et de le rendre insoluble dans l'acide azotique.

En traitant le protoxyde de bismuth par un hypochlorite avec excès d'alcali, il se forme un oxyde plus oxygéné, contenant plus ou moins d'oxygène, selon la quantité de potasse employée. Les produits obtenus avec la potasse étendue sont solubles dans l'acide azotique concentré ; l'acide azotique étendu les transforme en une poudre brune de bismuthate de bismuth.

Avec de la potasse de 1,385 de densité, on obtient un corps rouge, jaune, brun ou noir, suivant la proportion d'alcali, mais que l'acide azotique bouillant transforme en une poudre jaune  $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{Bi}^2\text{O}^5, 2\text{HO}$ .

Avec de la potasse très-concentrée, le même corps rouge prend naissance. (M. SCHRADER.)

Les acides décomposent le bismuthate de bismuth sous l'influence de la chaleur, dégagent de l'oxygène, et produisent des sels de protoxyde de bismuth.

Lorsqu'on sature de chlore une dissolution aqueuse d'azotate ou de chlorure de bismuth, et qu'on y ajoute ensuite de la potasse, on obtient un précipité jaune hydraté qui devient anhydre quand on le chauffe, et qui a pour composition :  $(\text{Bi}^2\text{O}^3)^2, \text{Bi}^2\text{O}^5$ . (M. ARPPE.)

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE BISMUTH.

Les sels de bismuth possèdent tous une réaction acide ; l'eau les décompose en sous-sels qui se précipitent, et en sels acides qui restent en dissolution. Un excès d'acide empêche cette décomposition.

Ils sont presque tous incolores. Ils forment avec les réactifs les précipités suivants :

*Potasse, soude, ammoniacque.* — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde de bismuth, insoluble dans un excès de précipitant, et devenant jaune par l'ébullition.

*Carbonate de potasse, de soude, d'ammoniacque.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

*Cyanoferride de potassium.* — Précipité jaune sale, soluble dans l'acide chlorhydrique.

*Tannin.* — Précipité jaune orangé.

*Acide sulfhydrique.* — Précipité noir ou brun dans les liqueurs étendues : ce précipité se forme même dans les liqueurs acides. La couleur de ce sulfure suffit pour distinguer les sels de bismuth et d'antimoine.

*Sulphhydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

*Chromate de potasse.* — Précipité jaune, insoluble dans l'eau.

*Iodure de potassium.* — Précipité brun d'iodure de bismuth, soluble dans un excès du précipitant.

Le zinc précipite le bismuth de ses dissolutions, sous la forme d'une masse spongieuse noire. Le cuivre et l'étain précipitent également le bismuth à l'état métallique.

La présence des substances organiques n'empêche pas la précipitation des sels de bismuth par l'eau ou les réactifs.

#### DOSAGE DU BISMUTH ET DE L'OXYDE DE BISMUTH.

Le dissolvant qu'on doit employer de préférence pour attaquer un alliage dont le bismuth fait partie est l'acide azotique.

Pour doser le bismuth, on le précipite de ses dissolutions par un excès de carbonate d'ammoniaque. Une partie du précipité se redissout d'abord ; mais, en abandonnant la liqueur à elle-même dans un endroit chaud, pendant quelques heures, tout le bismuth se précipite.

Après avoir lavé et séché le précipité, on le fait rougir dans un creuset de porcelaine. On obtient ainsi de l'oxyde de bismuth anhydre dont le poids fait connaître celui du métal.

La potasse et le carbonate de potasse précipitent l'oxyde de bismuth aussi complètement que le carbonate d'ammoniaque ; mais le précipité qu'ils produisent contient toujours des traces de potasse. Le carbonate de soude, au contraire, ne précipite pas l'oxyde de bismuth en totalité.

Pour que le mode d'analyse que nous venons d'indiquer donne un résultat exact, il est nécessaire que la dissolution de bismuth ne renferme pas d'acide chlorhydrique, car le précipité retiendrait une proportion assez considérable de chlorure de bismuth. Dans ce cas, on peut précipiter le bismuth par du sulphhydrate d'ammoniaque, ou par un courant d'acide sulfhydrique, qui forme du sulfure de bismuth ; ce sulfure lavé avec soin et encore humide est traité par l'acide azotique à une douce chaleur ; il se forme du sulfate et de l'azotate de bismuth ; la liqueur filtrée est ensuite décomposée par le carbonate d'ammoniaque.

M. H. Rose a proposé de précipiter le bismuth à l'état d'oxychlorure,  $(\text{Bi}^{\text{O}}\text{O})^2, \text{Bi}^{\text{O}}\text{Cl}^2$ , en additionnant la solution azotique d'acide chlorhydrique, puis de beaucoup d'eau. Lorsque la liqueur est très-acide, il faut ajouter une très-grande quantité d'eau ; mais on peut éviter cet inconvénient en chassant une partie de l'acide par évaporation, ou en le neutralisant partiellement par un alcali. Lorsque la solution azotique renferme une grande quantité d'acide libre, au lieu d'acide chlorhydrique, il vaut mieux employer un chlorure alcalin. Le précipité est lavé aussi longtemps



que l'eau de lavage rougit le papier de tournesol. En le séchant à 100°, on peut déduire de son poids, avec assez d'exactitude, le poids du bismuth. Mais on est plus sûr du résultat en réduisant le bismuth à l'état métallique par fusion avec du cyanure de potassium. Ce procédé doit être surtout recommandé lorsque la liqueur renferme de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique, car alors l'oxychlorure est mélangé d'une petite quantité de sulfate et de phosphate.

Lorsqu'une dissolution d'oxyde de bismuth dans l'acide azotique ne contient aucune partie constituante non volatile, et si notamment elle ne renferme ni acide chlorhydrique ni acide sulfurique, on évapore jusqu'à siccité et l'on calcine avec soin le résidu de la dessiccation dans un petit creuset de porcelaine : il reste ainsi comme résidu de l'oxyde de bismuth pur dont on détermine la quantité.

Pour s'assurer si l'oxyde de bismuth calciné est pur, on peut le transformer en bismuth métallique, par la réduction au moyen d'un courant d'hydrogène. (M. H. ROSE.)

La propriété du sous-nitrate de bismuth de pouvoir être lavé à froid avec de l'eau contenant  $\frac{1}{500}$  d'azotate d'ammoniaque sans éprouver la moindre décomposition, peut être utilisée pour le dosage du bismuth. On évapore la solution azotique de bismuth jusqu'à consistance sirupeuse; l'azotate neutre de bismuth,  $\text{Bi}^2\text{O}^3, 3\text{AzO}^3, 9\text{HO}$ , est ensuite décomposé par l'eau en évaporant de nouveau pour chasser l'acide mis en liberté. En renouvelant cette opération à plusieurs reprises, jusqu'à ce que le résidu n'abandonne plus d'acide azotique, on obtient, après lavage avec la solution d'azotate d'ammoniaque, un sel blanc, cristallin, qui renferme 80,471 pour 100 d'oxyde de bismuth.

Si le bismuth est à l'état de sulfure mélangé de soufre libre, on attaque par l'acide azotique concentré, et on chauffe au bain de sable jusqu'à ce que le soufre se soit séparé. On chasse une partie de l'excès d'acide azotique, on étend d'un peu d'eau, on précipite par l'azotate de baryte. La liqueur filtrée et évaporée est ensuite traitée comme on vient de le dire plus haut. (M. LOWE.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE BISMUTH ET DES OXYDES DE L'ANTIMOINE.

On procède comme pour séparer l'antimoine et le cadmium (page 863).

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE BISMUTH ET DE L'ACIDE TITANIQUE.

La séparation de ces deux oxydes s'effectue par les méthodes qui ont été indiquées pour la séparation de l'acide titanique et de l'oxyde de cadmium (page 833).

#### SÉPARATION DES OXYDES DU BISMUTH ET DE L'ÉTAIN.

Si l'on traite un alliage d'étain et de bismuth par l'acide azotique de la manière indiquée page 793, on ne peut séparer, au moyen de l'acide azo-

lique, le bioxyde d'étain de l'oxyde de bismuth. Le bioxyde d'étain retient une quantité considérable d'oxyde de bismuth, avec laquelle il forme une combinaison jaune qui ne se dissout pas dans l'acide azotique, mais qui est soluble dans l'acide chlorhydrique.

Si les combinaisons oxydées sont solubles dans les acides, on peut fort bien séparer les deux oxydes au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque; dans le cas contraire, on doit les décomposer en les faisant fondre avec du carbonate de soude et du soufre.

Dans un alliage d'étain et de bismuth, on peut aussi séparer immédiatement ces deux métaux en faisant fondre l'alliage avec du carbonate de soude et du soufre, et en transformant ainsi le bismuth et l'étain en sulfures. La masse fondue doit, après refroidissement, être traitée par l'eau.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE BISMUTH ET DE L'OXYDE DE CADMIUM.

L'ammoniaque dissolvant l'oxyde de cadmium sans attaquer l'oxyde de bismuth, on peut séparer ces deux oxydes au moyen de ce réactif.

MM. Fresenius et Haidlen ont proposé d'ajouter à la dissolution des deux oxydes un excès de cyanure de potassium en soumettant le tout à l'action de la chaleur : le bismuth se précipite, tandis que le cadmium reste tout entier dans la dissolution à l'état de cyanure double de cadmium et de potassium. Le précipité contient toujours de la potasse : on doit donc le dissoudre dans l'acide azotique et précipiter le bismuth par le carbonate d'ammoniaque, ou le séparer de cette dissolution à l'état d'oxychlorure.

On peut aussi précipiter immédiatement le bismuth à l'état d'oxychlorure, comme il a été dit précédemment, mais on doit éviter un trop grand excès d'acide libre, car la quantité d'eau nécessaire pour opérer la précipitation serait trop considérable. (M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE BISMUTH DES OXYDES DU ZINC, DE L'URANIUM, DU COBALTE, DU NICKEL, DU CHRÔME, DU FER, DU MANGANÈSE, DES OXYDES TERREUX ET DES OXYDES ALCALINS.

La séparation de l'oxyde de bismuth et de tous les oxydes qui ne sont pas précipités par l'acide sulfhydrique, s'effectue au moyen de ce réactif; la dissolution doit être convenablement étendue d'eau; on y ajoute de l'acide acétique pour qu'elle ne soit pas troublée par ce liquide.

Le zinc et le bismuth ne peuvent cependant pas être séparés au moyen de l'acide sulfhydrique lorsqu'on a ajouté une grande quantité d'un acide inorganique à la dissolution.

On peut aussi précipiter l'oxyde de bismuth à l'état d'oxychlorure de bismuth qui ne retient aucune trace des autres oxydes. Le sesquioxyde de fer seul ne peut être séparé complètement de l'oxyde de bismuth par cette méthode.

Comme plusieurs des oxydes énumérés ne sont pas précipités par le carbonate de baryte à la température ordinaire, ceux qui se trouvent dans ce cas, sont encore séparés de l'oxyde de bismuth au moyen du sel de baryte.

(M. H. ROSE.)

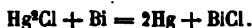
PROTOCHLORURE DE BISMUTH. BiCl.

Bi.....	1330,38	.....	75,01
Cl.....	443,20	.....	24,99
	<hr/>		<hr/>
	1773,58		100,00

Le protochlorure de bismuth a été découvert par M. Weber, qui l'a préparé en chauffant le sesquichlorure  $\text{Bi}^2\text{Cl}^3$  avec du bismuth métallique. Ce corps se présente alors sous la forme d'une masse cristalline brun-noir, très-fusible, décomposable par l'eau. Une température élevée le change en sesquichlorure et en métal. Le sel ammoniac en solution concentrée le décompose également.

On l'obtient encore par l'action directe du chlore sur le bismuth, en modérant cette action par une disposition qui consiste à ne faire arriver le courant de chlore que dans la partie supérieure de la cornue renfermant le bismuth.

M. Schneider a préparé ce même corps en décomposant le protochlorure de mercure par le bismuth métallique :



Le mélange aussi intime que possible des deux substances est chauffé pendant trois ou quatre heures à la température de  $250^\circ$ , à l'abri du contact de l'air ; le mercure se volatilise complètement, et on obtient à peu près le composé  $\text{BiCl}$ .

Le phosphore, le zinc, l'étain, le mercure, l'argent, etc., réduisent partiellement le sesquichlorure de bismuth, avec formation de protochlorure.

(M. WEBER.)

M. Dehérain, en calcinant le chlorure noir de M. Weber au contact de l'air, a obtenu, comme lui, du sesquichlorure  $\text{Bi}^2\text{Cl}^3$ , qui distille. Le résidu, noir à la surface, contient à l'intérieur une masse blanche cristalline, onctueuse au toucher ; c'est un oxychlorure qui, d'après les analyses de M. Dehérain, est représenté par la formule  $\text{Bi}^4\text{ClO}^3$ .

Ce résultat conduit ce chimiste à donner au protochlorure de bismuth la formule  $\text{Bi}^4\text{Cl}^4$  ; et alors l'oxychlorure précédent n'est plus que le chlorure  $\text{Bi}^4\text{Cl}^4$ , dans lequel 3 équivalents d'oxygène remplacent 3 équivalents de chlore.

Pour M. Dehérain, le composé  $\text{Bi}^4\text{Cl}^4$  est un chlorure analogue aux oxydes singuliers de la formule  $\text{MO}^2$ . Il ne se combine pas aux chlorures pour former des chlorosels, mais il tend à se dédoubler en fournissant le chlorure  $\text{Bi}^2\text{Cl}^3$ , qui, lui, est apte à former des combinaisons avec les autres chlorures.

Le même chimiste est encore arrivé à produire un chlorure intermé-

diaire nouveau, d'un jaune rougeâtre, auquel il donne la formule  $\text{Bi}^3\text{Cl}^4$ . Ce corps ne se combinerait pas aux chlorobases; sous l'influence de la chaleur, il se dédoublerait en chlore, chlorure noir et chlorure blanc :



Il paraît appartenir à la classe des chlorures salins.

CHLORURE DE BISMUTH.  $\text{Bi}^2\text{Cl}^3$ .

Bi <sup>2</sup> .....	2660,76		66,68
Cl <sup>3</sup> .....	1229,60		33,32
	3990,36		100,00

Le chlorure de bismuth est volatil, très-fusible et déliquescent ; l'eau le décompose en un sel acide qui est soluble, et en un oxychlorure insoluble qui se précipite. Cet oxychlorure a pour formule :  $(\text{Bi}^2\text{O}^3)^2, \text{Bi}^2\text{Cl}^3$ ; il abandonne par la chaleur une partie du chlorure qu'il contient, et laisse pour résidu un nouvel oxychlorure :  $(\text{Bi}^2\text{O}^3)^6, \text{Bi}^2\text{Cl}^3$ .

Le chlorure de bismuth paraît s'unir encore en d'autres proportions avec l'oxyde de bismuth. Il absorbe le gaz ammoniac.

Le gaz ammoniac, en réagissant sur le chlorure de bismuth légèrement chauffé, peut donner naissance à trois composés :

1° Une combinaison rouge, fusible et cristallisable, assez stable, ayant pour formule :  $\text{AzH}^3, (\text{Bi}^2\text{Cl}^3)^2$ .

Ce composé, traité par l'acide chlorhydrique, fournit le chlorosel  $\text{AzH}^3, \text{HCl}, (\text{Bi}^2\text{Cl}^3)^2$ , en aiguilles déliquescentes.

2° Une combinaison verte, qui accompagne le composé rouge, et dont il est très-difficile de la séparer. M. Dehérain pense qu'on doit lui attribuer la formule :  $2\text{AzH}^3, \text{Bi}^2\text{Cl}^3$ . En effet, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, le corps vert fournit un chlorosel très-facile à purifier, obtenu déjà par M. Jacquelin, savoir :  $2(\text{AzH}^3, \text{HCl}), \text{Bi}^2\text{Cl}^3$ .

Il est isomorphe avec le composé  $2(\text{AzH}^3, \text{HCl}), \text{Sb}^2\text{Cl}^3$ . On sait d'ailleurs, par les recherches de M. Nicklès, que les iodosels et les bromosels du bismuth et de l'antimoine sont isomorphes.

3° Une combinaison volatile que l'on condense lorsqu'on adapte un récipient à la suite de la cornue où s'accomplit la réaction de l'ammoniacque sur le chlorure; cette combinaison, facile à purifier, peut être représentée par la formule :  $3\text{AzH}^3, \text{Bi}^2\text{Cl}^3$ .

Traité par l'acide chlorhydrique, ce composé fournit le chlorosel  $3(\text{AzH}^3, \text{HCl}), \text{Bi}^2\text{Cl}^3$ , en lames rhomboïdales, déjà décrit par M. Arppe. Dans ce corps, on peut remplacer le chlorhydrate d'ammoniacque par le chlorure de potassium ou le chlorure de sodium sans changer la forme cristalline.

(M. DEHÉRAIN.)

Le chlorure de bismuth forme avec les chlorures des métaux alcalins des chlorures doubles représentés par la formule générale  $(\text{MCl})^2, \text{Bi}^2\text{Cl}^3$ .

On obtient facilement ces composés en dissolvant le chlorure de bis-

muth dans l'acide chlorhydrique bouillant, et en ajoutant un chlorure alcalin à la dissolution : le chlorure double cristallise par le refroidissement des liqueurs ; la présence de l'acide chlorhydrique l'empêche d'être décomposé par l'eau. (M. JACQUELAIN.)

En opérant de même avec le chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient la combinaison  $2(\text{AzH}^3, \text{HCl}), \text{Bi}^2\text{Cl}^3$ , cristallisée en doubles pyramides hexagonales. M. Rammelsberg a préparé le même sel avec 5 équivalents d'eau, en employant une quantité moitié plus petite de sel ammoniac. Avec 6 équivalents de chlorhydrate d'ammoniaque, M. Arppe a vu se former des tables rhomboïdales de la combinaison :  $3(\text{AzH}^3, \text{HCl}), \text{Bi}^2\text{Cl}^3$ .

Les eaux-mères du sel  $2(\text{AzH}^3, \text{HCl}), \text{Bi}^2\text{Cl}^3, 5\text{HO}$ , renferment un autre composé qui cristallise souvent avec le premier, mais qui est hexagonal et a pour formule :  $5(\text{AzH}^3, \text{HCl}), 2\text{Bi}^2\text{Cl}^3$ . (M. RAMMELSBURG.)

PRÉPARATION. — On prépare le chlorure de bismuth en chauffant du bismuth dans un courant de chlore sec, ou bien en dissolvant de l'oxyde de bismuth dans de l'acide chlorhydrique concentré.

On peut l'obtenir encore en distillant 1 partie de bismuth avec 2 parties de bichlorure de mercure.

#### BROMURE DE BISMUTH. $\text{Bi}^2\text{Br}^3$ .

Le bromure de bismuth prend naissance lorsqu'on fait passer des vapeurs de brome sur du bismuth réduit en poudre et chauffé. La réaction est très-vive et peut même devenir dangereuse ; c'est pourquoi M. Nicklès a proposé d'opérer la combinaison en projetant du bismuth en poudre dans l'éther anhydre contenant son volume de brome : l'éther dissout le bromure de bismuth à mesure qu'il se forme, et la préparation s'effectue sans projection du liquide ni détonation.

Le bromure de bismuth est solide, d'un gris d'acier, fusible à  $200^\circ$  en un liquide rouge, peu volatil. Il est déliquescant, et cristallise dans le vide en beaux prismes qui ressemblent à ceux du bromure d'arsenic. Au contact de l'air, il se liquéfie ; l'eau le décompose et le transforme en un oxybromure insoluble.

Le bromure de bismuth  $\text{Bi}^2\text{Br}^3$ , chauffé avec du bismuth métallique, paraît donner naissance à un *protobromure*  $\text{BiBr}$ . Il se produit, en effet, une masse brune cristalline, offrant des caractères analogues à ceux du protochlorure. (M. WEBER.)

Les bromures alcalins forment avec le bromure de bismuth des sels doubles représentés par la formule générale :  $\text{MBr}, \text{Bi}^2\text{Br}^3, 2\text{HO}$ .

On les obtient par le procédé déjà indiqué à propos de l'iodure d'antimoine, en traitant le bismuth par le brome en présence d'un chlorure alcalin. (M. NICKLÈS.)

#### IODURE DE BISMUTH. $\text{Bi}^2\text{I}^3$ .

Différentes méthodes ont été proposées pour obtenir l'iodure de bis-

muth. D'après M. Weber, on le prépare facilement en projetant de petites portions d'iode sur du bismuth fortement chauffé dans un tube, et en distillant le produit à l'abri du contact de l'air. Il est alors cristallin et d'un noir métallique.

En chauffant dans un ballon un mélange intime de 4 équivalents de sulfure de bismuth  $\text{Bi}^2\text{S}^3$  avec 3 équivalents d'iode, M. Schneider est parvenu à produire l'iodure  $\text{Bi}^2\text{I}^3$ . La masse fond d'abord, et, à une température élevée, il s'en dégage des vapeurs rouge-brun qui se condensent à la partie supérieure du ballon en lames brillantes d'iodure de bismuth. Le soufre se dégage et se transforme partiellement en acide sulfureux.

L'iodure de bismuth ainsi produit forme de grandes lames brillantes, minces, d'un gris noir. Chauffé à l'air, il se volatilise en grande partie, en laissant un résidu de sous-iodure de bismuth. L'eau froide ne l'altère pas sensiblement; l'eau bouillante le décompose avec dépôt de sous-iodure. Les alcalis l'attaquent en formant de l'oxyde et de l'iodate de bismuth. Les sulfures métalliques le décomposent rapidement en sulfure; l'acide chlorhydrique le dissout sans décomposition apparente.

M. Nicklès a préparé directement l'iodure de bismuth cristallisé en faisant arriver de la vapeur d'iode sur un mélange chaud formé de sable et de bismuth en poudre; l'opération se fait au fond d'un tube placé sur une grille à combustion. Les cristaux sont noirs et éclatants; ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique et dans les alcalis caustiques, mais ces dissolvants les altèrent profondément. L'eau, le sulfure de carbone, l'éther, l'alcool, l'alcool amylique sont sans action sur cet iodure de bismuth. Chauffé dans un tube ouvert, il ne fond pas comme les iodures d'antimoine et d'arsenic, ses isomorphes; il se décompose partiellement en abandonnant un peu d'iode et un oxyiodure d'un rouge orangé.

Lorsqu'on verse un iodure alcalin dans une dissolution étendue d'azotate de bismuth, il se forme un précipité brun-noirâtre d'iodure de bismuth  $\text{Bi}^2\text{I}^3$ , que des lavages à l'eau froide n'altèrent pas, mais qui se change dans l'eau bouillante en un oxyiodure ( $\text{Bi}^2\text{O}^2$ )<sup>3</sup>,  $\text{Bi}^2\text{I}^3$ , correspondant à l'oxychlorure de bismuth.

Le même composé prend encore naissance lorsqu'on chauffe pendant longtemps dans un creuset l'iodure de bismuth. Il se forme, sous une couche de cet iodure cristallisé, une masse d'un beau rouge de cuivre, en lamelles cristallines, altérables à l'air, partiellement volatiles à l'abri de ce gaz. Cette substance perd son iode quand on la chauffe fortement et se transforme en oxyde de bismuth cristallin. L'eau, les alcalis et les carbonates alcalins étendus ne l'attaquent ni à chaud, ni à froid. La potasse mélangée de sulfhydrate d'ammoniaque la décompose avec dépôt de sulfure de bismuth. L'acide chlorhydrique la dissout à froid en formant une solution jaune. L'acide azotique la décompose en mettant l'iode en liberté.

(M. SCHNEIDER.)

On connaît un autre oxyiodure ( $\text{Bi}^2\text{O}^2$ )<sup>3</sup>, ( $\text{Bi}^2\text{I}^3$ )<sup>3</sup> qui est jaune orangé,

et qu'on obtient en versant de l'azotate de bismuth dans une dissolution très-étendue d'iodure de potassium.

L'iodure de bismuth peut s'unir à l'acide iodhydrique ; ainsi, quand on évapore une dissolution d'iodure de bismuth saturée d'acide iodhydrique, on obtient des cristaux octaédriques à base rhombe, qui ont pour formule  $\text{Bi}^2\text{I}^3, \text{HI}, 8\text{HO}$ . (M. ARPPE.)

Il s'unit de même aux iodures alcalins et forme des sels doubles qui, non-seulement ont la même composition que les iodures d'antimoine correspondants, mais encore sont susceptibles de cristalliser en maintenant la forme cristalline et l'état d'hydratation particuliers aux iodures composants.

M. Nicklès a signalé principalement deux groupes de ces composés.

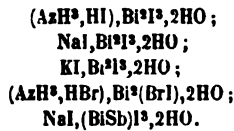
Il leur donne pour formules générales respectives :  $\text{Bi}^2\text{I}^3, \text{MI}, 4\text{HO}$  et  $\text{Bi}^2\text{I}^3, \text{MI}, 2\text{HO}$ .

On prépare ces combinaisons par la méthode indiquée déjà pour obtenir les bromures doubles correspondants.

M. Nicklès a encore obtenu un sel double  $(\text{AzH}^3, \text{HI}), (\text{BiSb})\text{I}^3, 4\text{HO}$ , isomorphe du composé d'antimoine analogue. Il forme des prismes noirs, qui donnent une poudre rouge et prennent eux-mêmes cette couleur quand on les regarde à la lumière violette du spectre solaire.

Le groupe à 2 équivalents d'eau comprend un grand nombre de combinaisons doubles qui possèdent la même forme cristalline.

Voici les formules des composés qui appartiennent à ce groupe :



Ces combinaisons, aussi bien que les bromures doubles analogues, se décomposent en présence de l'eau et même au contact de dissolutions de chlorures, de bromures ou d'iodures qui ne sont pas parfaitement saturées ; presque toutes sont troublées par l'alcool. Elles perdent toutes leur eau sur l'acide sulfurique ou au bain-marie à 100° ; la première cependant est altérée à cette température. Chauffées en vase ouvert, elles abandonnent de l'iodhydrate d'ammoniaque et donnent naissance à un oxyiodure ; en vase clos, le sel se dédouble en ses deux composants.

(M. NICKLÈS.)

L'iodure double,  $(\text{KI})^2, \text{Bi}^2\text{I}^3, 4\text{HO}$ , cristallise en tables rhomboïdales.

L'iodhydrate d'iodure de bismuth, évaporé avec de l'iodure de potassium, laisse déposer de petits cristaux noirs, solubles dans l'eau,  $(\text{KI})^4, \text{Bi}^2\text{I}^3, \text{HI}$ , qui se détruisent par la chaleur. (M. ARPPE.)

Les composés suivants ont encore été obtenus en saturant d'iodure de bismuth une solution concentrée chaude des iodures des métaux positifs, et en laissant évaporer lentement à la température ordinaire. Ils diffè-

rent des sels doubles de M. Nicklès et offrent les plus grandes analogies avec les sels d'antimoine obtenus par M. J. Schœffer.

*Iodure double de bismuth et de sodium.*  $3\text{NaI}, 2\text{Bi}^2\text{I}^3, 24\text{HO}$ . — Petits cristaux rouge-grenat, paraissant isomorphes avec le sel  $3\text{NaI}, 2\text{Sb}^2\text{I}^3, 24\text{HO}$ .

*Iodure double de bismuth et d'ammonium.*  $4\text{AzH}^4\text{I}, \text{Bi}^2\text{I}^3, 6\text{HO}$ . — Prismes rectangulaires d'une couleur brun rouge, terminés par un pointement à quatre faces. Leur poudre est rouge vermillon.

*Iodure double de bismuth et de baryum.*  $2\text{BaI}, \text{Bi}^2\text{I}^3, 18\text{HO}$ . — Petits cristaux rhomboïdaux d'un rouge clair et d'un vif éclat.

*Iodure double de bismuth et de calcium.* — La composition de cet iodure est analogue à celle du précédent. Il forme des prismes rhomboïdaux basés, d'un rouge foncé et d'un éclat vitreux. La poudre en est rouge carmin vif, et presque noire lorsqu'on a chassé l'eau de cristallisation.

*Iodure double de bismuth et de magnésium.*  $\text{MgI}, \text{Bi}^2\text{I}^3, 12\text{HO}$ . — Il se présente en prismes rectangulaires obliques d'un rouge grenat foncé. L'eau de cristallisation ne peut en être chassée entièrement qu'à la température de  $175^\circ$ . Les deux sels précédents retiennent aussi très-énergiquement l'eau qu'ils renferment.

*Iodure double de bismuth et de zinc.*  $\text{ZnI}, \text{Bi}^2\text{I}^3, 12\text{HO}$ . — Cet iodure ressemble beaucoup au précédent. Il commence à perdre son eau à  $100^\circ$ .

(M. W. LINAU.)

Le fluorure de bismuth est soluble dans l'eau.

Le cyanure de bismuth n'a pas été isolé.

Des deux cyanures doubles de fer et de bismuth, le premier  $2(\text{Bi}^2\text{Cy}^3)$ ,  $3\text{FeCy}$ , est un précipité blanc; le second  $\text{Bi}^2\text{Cy}^3, \text{Fe}^2\text{Cy}^3$ , est jaune tirant sur le brun.

On prépare le sulfocyanure de bismuth  $\text{Bi}^2(\text{CyS}^3)^2$ , en dissolvant dans l'acide sulfocyanhydrique l'oxyde de bismuth précipité de sa dissolution azotique par l'ammoniaque. La solution laisse déposer un sous-sel jaune en poudre, et, par l'évaporation de la liqueur filtrée, il se précipite du sulfocyanure de bismuth, sous la forme d'une poudre rouge-orange. Le sous-sel tout d'abord précipité aurait pour formule :



L'eau le décompose en oxyde de bismuth et en acide sulfocyanhydrique.

#### SULFURES DE BISMUTH.

Il existe deux sulfures de bismuth qui ont pour formules  $\text{BiS}$  et  $\text{Bi}^2\text{S}^3$ .

Le sulfure  $\text{Bi}^2\text{S}^5$ , correspondant à l'acide bismuthique, n'est pas connu.

#### SOUS-SULFURE DE BISMUTH. BIS.

Ce sous-sulfure a été obtenu en chauffant au rouge blanc un mélange



de bismuth et de soufre. (M. MATHER) On peut préparer ce sulfure cristallisé en fondant des poids égaux de bismuth et de sulfure de bismuth  $\text{Bi}^2\text{S}^3$ , et en abandonnant la masse à un refroidissement lent; le sulfure  $\text{BiS}$  cristallise dans l'excès de bismuth qu'on décante pendant qu'il est encore liquide. (M. WERTHEIM.)

M. Schneider prépare le sous-sulfure de bismuth par le procédé suivant :

On dissout dans la potasse caustique 8 grammes de tartrate de bismuth obtenu en mélangeant des dissolutions chaudes et concentrées d'azotate de bismuth et d'acide tartrique; on étend cette solution avec une quantité d'eau suffisante pour former un litre et demi environ. A cette liqueur on ajoute 2 grammes de protochlorure d'étain dissous dans la potasse caustique; cette addition a pour but de réduire l'oxyde de bismuth  $\text{Bi}^2\text{O}^3$  en protoxyde  $\text{BiO}$ . On fait passer de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur brune. Il ne se précipite que du sulfure de bismuth, le sulfure d'étain restant en solution dans la liqueur alcaline. La poudre noire ainsi obtenue, après avoir été lavée à l'eau alcaline d'abord, puis à l'eau chaude et séchée au bain-marie, paraît constituer un hydrate de sulfure de bismuth  $\text{BiS}, 2\text{HO}$ .

Traité par l'acide chlorhydrique, ce sulfure dégage de l'hydrogène sulfuré: il se dissout du chlorure de bismuth, et il reste du bismuth métallique.

Le sous-sulfure de bismuth a été trouvé dans le règne minéral.

M. Hermann a analysé un minéral de l'Altaï, auquel il donne le nom de *karélinite*, et dont la composition répond à celle d'un oxysulfure de bismuth  $\text{BiS}, \text{Bi}^2\text{O}^3$ .

SULFURE DE BISMUTH.  $\text{Bi}^2\text{S}^3$ .

$\text{Bi}^2$ .....	2660,76 .....	81,60
$\text{S}^3$ .....	600,00 .....	18,40
	<hr/>	<hr/>
	3260,76	100,00

Le sulfure de bismuth se présente sous la forme d'une poudre noire, floconneuse, insoluble dans l'eau, qu'on obtient par la voie humide en précipitant un sel de bismuth par l'acide sulfhydrique.

On produit du sulfure de bismuth anhydre et cristallisé, identique avec le sulfure naturel, en chauffant à 200° une dissolution d'un sulfure alcalin avec du sulfure de bismuth obtenu par précipitation.

(M. DE SÉNARMONT.)

Le sulfure de bismuth se volatilise quand il est chauffé au rouge sombre, à l'abri de l'air, et donne, par refroidissement, des cristaux soyeux. Il se décompose à une température peu supérieure au rouge sombre.

(M. SCHNEIDER.)

Le sulfure de bismuth natif est d'un gris de plomb, lamelleux et cassant; on le trouve en cristaux d'une densité égale à 6,3, qui appartiennent au système prismatique. Il est isomorphe avec le sulfure d'antimoine. Il

est fusible et se grille avec facilité. Le sulfure de bismuth natif est souvent combiné avec d'autres sulfures métalliques.

En fondant ensemble au rouge sombre de l'oxyde de bismuth  $\text{Bi}^2\text{O}^3$  et du soufre, on a obtenu un oxysulfure de bismuth sous forme de masse grise, à éclat faiblement métallique, prenant le poli au brunissoir, et possédant une densité de 6,31. Ce corps aurait pour formule :



Le sulfure de bismuth forme avec le chlorure correspondant du même métal un sulfochlorure  $\text{Bi}^2\text{Cl}^2, 2\text{Bi}^2\text{S}^2$ , en cristaux blancs et en aiguilles cristallines que M. Schneider a obtenus par trois procédés peu différents.

1° En fondant, à l'abri de l'air, 8 ou 10 parties de chlorure ammoniacal de bismuth, avec 1 partie de soufre, laissant refroidir et traitant par l'acide chlorhydrique très-étendu. La partie insoluble est le sulfochlorure en aiguilles cristallines blanches.

2° En faisant arriver un courant d'hydrogène sulfuré sec sur du chlorure ammoniacal de bismuth, chauffé à 300°, laissant refroidir et traitant encore par l'acide chlorhydrique.

3° En chauffant jusqu'à fusion, dans un ballon de verre, du chlorure ammoniacal de bismuth, et projetant par parties du sulfure de bismuth ; l'action est très-vive et donne encore les mêmes cristaux blancs de sulfochlorure  $\text{Bi}^2\text{Cl}^2, 2\text{Bi}^2\text{S}^2$ .

M. Schneider a encore préparé un iodosulfure de bismuth  $\text{Bi}^2\text{IS}^2$ , en introduisant dans de l'iodure de bismuth fondu autant de sulfure de bismuth que ce corps peut en dissoudre. Cette combinaison ressemble beaucoup au sulfure de bismuth et paraît avoir la même forme cristalline.

#### SÉLÉNIURE DE BISMUTH. $\text{Bi}^2\text{Se}^2$ .

Le sélénium et le bismuth se combinent entre eux par la fusion des deux corps, en donnant naissance au sélénure de bismuth  $\text{Bi}^2\text{S}^2$ , mais seulement après plusieurs fusions successives.

Le sélénure de bismuth a l'éclat métallique très-prononcé, la texture cristalline et une densité de 6,82. Au chalumeau, sur le charbon, il produit une forte odeur de sélénium, et colore la flamme en bleu d'azur ; sur le charbon se dépose une auréole dont le bord extérieur est blanc et le bord intérieur jaune. Il n'est pas attaqué par les acides non oxydants, mais il l'est avec facilité par l'acide azotique, par l'eau régale, qui séparent le sélénium.

Si l'on projette du sélénure de bismuth pulvérisé dans du chlorure double de bismuth et d'ammonium en fusion, on voit le sélénure se dissoudre en colorant la masse en rouge brun. Par le refroidissement il se forme de petits cristaux d'un gris d'acier, très-brillants, mélangés avec

du chlorure de bismuth, et dont la composition est représentée par la formule  $\text{Bi}^2\text{Cl}^3, 2\text{Bi}^3\text{Se}^3$ .

Ce séléniochlorure de bismuth est insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique faible. Il est attaqué facilement par l'acide azotique, qui sépare du sélénure de bismuth, et par les agents oxydants de la voie humide.  
(M. SCHNEIDER.)

#### ALLIAGES DE BISMUTH.

Le bismuth s'allie à un grand nombre de métaux, et forme des alliages qui sont surtout remarquables par leur grande fusibilité. Cette propriété était connue déjà de Newton; on donne souvent le nom d'*alliage de Newton* à un alliage fusible à  $94^\circ,5$ , et qui est formé de 8 parties de bismuth, 5 parties de plomb et 3 parties d'étain.

L'alliage appelé ordinairement *alliage fusible*, *alliage de Darcet*, fond à  $93^\circ$ . Il est formé de 2 parties de bismuth, 1 partie de plomb et 1 partie d'étain.

On peut diminuer à volonté la fusibilité de ces alliages, en faisant varier les proportions des métaux qu'ils contiennent. On les emploie pour faire des plaques fusibles à une température déterminée, qui servent de soupapes de sûreté pour les chaudières à vapeur.

L'alliage formé de 5 parties de bismuth, 2 parties d'étain et 3 parties de plomb, est encore plus fusible que les précédents; il fond à  $91^\circ,6$ .

En fondant un mélange composé de 1 partie de cadmium, 6 de plomb et 7 de bismuth, on obtient un alliage qui fond à  $82^\circ$ . Sa couleur est celle du platine; il est très-ductile et a la dureté du bismuth. (M. WOOD.)

Le bismuth peut, comme l'antimoine, s'unir aux métaux alcalins; on obtient un alliage de potassium et de bismuth, en calcinant au rouge un mélange de bitartrate de potasse et de bismuth réduit en poudre fine.  
(VAUQUELIN.)

#### AZOTATE DE BISMUTH. $\text{Bi}^2\text{O}^3, (\text{AzO}^3)^3, 10\text{HO}$ .

$\text{Bi}^2\text{O}^3$ .....	2960,76	.....	48,48
$3\text{AzO}^3$ .....	2025,00	.....	33,10
$10\text{HO}$ .....	1125,00	.....	18,42
	<hr/>		<hr/>
	6110,76		100,00

L'acide azotique attaque le bismuth avec une grande vivacité; lorsqu'on verse quelques gouttes d'acide azotique sur du bismuth réduit en poudre, le métal s'échauffe souvent jusqu'au rouge. La dissolution concentrée ainsi obtenue laisse déposer par le refroidissement des prismes quadrilatères d'azotate neutre de bismuth:  $\text{Bi}^2\text{O}^3, (\text{AzO}^3)^3, 10\text{HO}$ .

L'azotate de bismuth est déliquescent; il peut se dissoudre sans décomposition dans une liqueur acide, mais il est décomposé par l'eau; il se forme alors un sel acide qui reste en dissolution, et un sel basique qui se précipite.

L'azotate neutre de bismuth servant à préparer le sous-azotate dont

l'emploi en médecine est assez étendu, doit être obtenu exempt de toute trace d'arsenic lorsqu'on le destine à cet usage. Diverses méthodes sont employées à cet effet.

Le procédé du Codex consiste à traiter le bismuth à plusieurs reprises par le nitre. Dans un autre procédé, proposé par M. Wittstein, on dissout le métal dans l'acide azotique, et on le précipite par la potasse; l'arséniate très-soluble reste dans la liqueur, et le précipité lavé n'est plus que de l'hydrate de bismuth que l'on transforme en azotate.

M. Saint-Pierre conseille d'ajouter au bismuth impur de 2,5 à 5 p. 100 de zinc et de chauffer le tout fortement, jusqu'à ce que le zinc soit entièrement volatilisé. Il faut avoir soin de placer un morceau de charbon dans le creuset pour empêcher l'oxydation du zinc. Une heure de feu suffit lorsqu'on opère sur 200 grammes de bismuth. Le métal, après ce traitement, ne retient plus ni arsenic ni zinc, et peut alors être converti en azotate neutre.

D'après le même chimiste, on peut aussi profiter de la grande solubilité de l'arséniate acide de bismuth et de la facilité avec laquelle cristallise l'azotate neutre du même métal dans une liqueur fortement acidifiée par l'acide azotique. La dissolution chaude, additionnée d'eau, dépose de gros cristaux d'azotate neutre exempt d'arsenic. Une seule cristallisation bien dirigée suffit; mais il vaut mieux, pour plus de sûreté, en opérer une seconde.

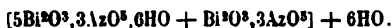
#### AZOTATES BASIQUES DE BISMUTH.

Le sous-azotate de bismuth insoluble qui résulte de la décomposition par l'eau du sel neutre précédent, est connu sous le nom de *blanc de fard*. Il est pulvérulent; on l'emploie en médecine et pour blanchir la peau, mais il a l'inconvénient de noircir sous l'influence de l'acide sulfhydrique ou du sulphydrate d'ammoniaque. Des lavages prolongés font varier sa composition; ce qui explique la diversité des formules proposées pour la représenter.

Si cependant l'eau de lavage renferme  $\frac{1}{500}$  d'azotate d'ammoniaque, le sous-azotate de bismuth n'est plus altéré. (M. LÆWE.)

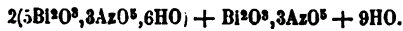
Lorsqu'on verse dans l'eau froide une dissolution de sel neutre dans l'acide azotique, il se forme un précipité caséux, qui se change bientôt en écailles nacréées. Ces écailles, rapidement séparées de la liqueur et desséchées, ont pour formule  $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{AzO}^5, 2\text{HO}$ . Chauffées à la température de  $440^\circ$ , elles abandonnent un équivalent d'eau.

M. Janssen, qui n'admet qu'un seul azotate basique de bismuth,  $5\text{Bi}^2\text{O}^3, 3\text{AzO}^5, 6\text{HO}$ , et qui considère tous les autres comme composés de ce sel basique et du sel neutre, donne au blanc de fard la formule :



Si le sel précédent reste pendant quelque temps en contact avec la liqueur acide, il change peu à peu de composition et se transforme en un nouveau sous-azotate  $5\text{Bi}^2\text{O}^3, 4\text{AzO}^5, 9\text{HO}$ , cristallisé en prismes plus grands et plus épais. Cette transformation s'effectue plus rapidement quand on élève la température à 40 ou 45°.

D'après M. Becker, le corps ainsi obtenu serait le véritable *magisterium bismuthi* des anciens chimistes. M. Janssen lui donne pour formule :



Le sous-azotate  $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{AzO}^5, 2\text{HO}$ , traité par une grande quantité d'eau, se dissout en grande partie ; la liqueur reste trouble et il se produit bientôt le composé  $5\text{Bi}^2\text{O}^3, 3\text{AzO}^5, 8\text{HO}$ , qu'on peut difficilement séparer de la dissolution. Ce sel ne cristallise pas, et se présente, une fois sec, sous la forme d'une poudre très-douce au toucher. M. Janssen ne lui donne que 6 équivalents d'eau et le regarde comme le seul azotate basique de bismuth, qu'on obtient toujours en décomposant le sel neutre par l'eau et en séparant l'acide azotique mis en liberté.

Si la température de l'eau est supérieure à 50°, il se dépose le sel  $6\text{Bi}^2\text{O}^3, 5\text{AzO}^5, 9\text{HO}$ , qui desséché forme une poudre blanche.

(M. BECKER.)

M. Janssen pense que ce composé est analogue au *magisterium bismuthi*, mais ne renferme que 3 équivalents d'eau de cristallisation.

Cet azotate basique est beaucoup plus rapidement décomposé que le *magisterium* des anciens ; l'eau de lavage a pendant quelque temps une réaction acide, et quand cette réaction cesse, le sel reste sur le filtre en prismes de grandeurs diverses, qui, desséchés, forment une poudre blanche d'une composition représentée par la formule  $4\text{Bi}^2\text{O}^3, 3\text{AzO}^5, 9\text{HO}$ , ou, d'après M. Janssen,  $3(5\text{Bi}^2\text{O}^3, 3\text{AzO}^5, 6\text{HO}) + \text{Bi}^2\text{O}^3, 3\text{AzO}^5 + 12\text{HO}$ .

PRÉPARATION. — La préparation du sous-azotate de bismuth a été pendant longtemps tenue secrète, c'est Lemery qui la fit connaître. On fait réagir d'abord à froid, puis à chaud 6 parties d'acide azotique sur 2 parties de bismuth purifié, on laisse reposer, et, après décantation, on évapore aux deux tiers et l'on verse la liqueur dans 40 ou 50 fois son poids d'eau : il se forme un précipité abondant de sous-azotate de bismuth. En traitant la liqueur surnageante par de l'ammoniaque diluée, de manière à ne pas saturer complètement l'acide, il se précipite une nouvelle quantité du sel en question.

D'après MM. Béchamp et Saint-Pierre, ce mode de préparation, indiqué par le Codex, serait défectueux, parce que la dissolution du sel neutre est tellement acide que, même avec 50 fois son poids d'eau, on n'obtient pas encore une précipitation aussi complète qu'elle peut l'être ; il faut employer pour 1 kilogramme de bismuth plus de 150 litres d'eau distillée. D'autre part, l'ammoniaque dont on se sert pour compléter la précipitation est un réactif difficile à manier. Pour éviter l'emploi de l'ammoniaque, M. Wittstein a cherché à rendre les liqueurs moins acides ;

il attaque une partie du bismuth par 4 parties d'acide azotique et verse la dissolution dans 60 parties d'eau. Le précipité est cristallin.

MM. Béchamp et Saint-Pierre emploient de l'eau à 70 ou 80° contenant 10 p. 100 d'acide azotique, et arrivent ainsi à dissoudre un gramme de sel neutre par centimètre cube de liqueur. Il leur suffit de 12 parties et demie d'eau pour précipiter 1 partie d'azotate cristallisé dissous de cette manière. Pour précipiter le bismuth qui reste dans les eaux-mères à l'état de sous-azotate, ils emploient 28 grammes de carbonate d'ammoniaque pour 100 grammes d'azotate cristallisé. Le précipité obtenu par l'eau seule aurait alors pour formule  $\text{Bi}^2\text{O}^3, 2\text{AzO}^5, \text{Bi}^2\text{O}^3, 2(\text{HO})^3$ , tandis que celui qu'on obtient par le carbonate d'ammoniaque serait représenté par  $\text{Bi}^2\text{O}^3, 3\text{AzO}^5, \text{Bi}^2\text{O}^3, 2(\text{HO})^3$ .

Ces deux produits diffèrent un peu par leurs caractères. Le second, quand on n'a pas employé trop d'ammoniaque, a une texture cristalline évidente ; il possède une saveur légèrement acide et rougit le tournesol. Le premier est cristallisé, un peu soluble dans l'eau ; il rougit fortement le tournesol, et a une saveur acide prononcée.

Un autre procédé, indiqué par M. de Smedt, consiste à dissoudre le bismuth dans l'acide azotique par la méthode ordinaire, et après avoir séparé les impuretés de la dissolution et l'avoir chauffée au bain-marie, on y verse 80 grammes d'alcool pour 120 grammes de métal. Des vapeurs éthérées et nitreuses se dégagent, et en quelques minutes la masse, que l'on a soin d'agiter fortement, se dessèche à peu près complètement. Une nouvelle addition de 80 grammes d'alcool complète la réaction. La masse, chauffée doucement jusqu'à ce qu'elle se soit transformée en une poudre plus ou moins fine, est triturée dans un mortier de porcelaine, et lavée sur un filtre avec un litre ou deux d'eau distillée qui n'entraîne qu'une partie négligeable de bismuth. 120 parties de métal donnent par ce procédé 181 grammes d'azotate basique blanc et pur. Reste à savoir si ce produit est identique avec le sel de bismuth officinal, sous le rapport de la composition chimique et des effets thérapeutiques.

---

On obtient le *chlorate de bismuth*,  $\text{Bi}^2\text{O}^3, 3(\text{ClO}^5)$ , en traitant l'oxyde de bismuth par l'acide chlorique.

Le *bromate de bismuth*,  $\text{Bi}^2\text{O}^3, (\text{BrO}^5)^3$ , est un composé analogue.

L'*iodate de bismuth* est un précipité blanc, insoluble et anhydre.

#### SULFATES DE BISMUTH.

Le bismuth se dissout dans l'acide sulfurique concentré et bouillant, en produisant un dégagement d'acide sulfureux et un résidu blanc de sulfate de bismuth ; on obtient le même sel en dissolvant l'oxyde de bismuth dans l'acide sulfurique. Le sulfate de bismuth, soumis à l'action de l'eau, se convertit en un sulfate tribasique  $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{SO}^3, \text{HO}$ , inso-

luble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique; ce sel basique prend une teinte jaune par l'action de la chaleur et redevient blanc par le refroidissement.

Le sulfate neutre  $\text{Bi}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^2, 3\text{HO}$ , peut être obtenu en dissolvant 4 parties d'oxyde de bismuth dans 2 parties d'acide sulfurique concentré, et en évaporant cette dissolution dans un creuset de platine, à une température d'environ  $300^\circ$ ; l'excès d'acide se dégage, et il reste dans le creuset une masse blanche, à cassure terreuse, qui doit être considérée comme le sulfate neutre de bismuth. Ce sel ne peut exister qu'à l'état anhydre.

En traitant par l'acide sulfurique une dissolution acide d'azotate de bismuth, on obtient des aiguilles incolores, représentées par la formule :  $\text{Bi}^2\text{O}^3, (\text{SO}^3)^2, 3\text{HO}$ .

Ce sel, lavé à l'eau froide, laisse un sulfate tribasique hydraté :  $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{SO}^3, 2\text{HO}$ . (M. HEINTZ.)

Une calcination ménagée du sulfate neutre et du sulfate sesquibasique de bismuth donne naissance au sulfate tribasique anhydre.

Le sulfate neutre de bismuth forme un sel double avec le sulfate de potasse :  $(\text{Bi}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3), (\text{KO}, \text{SO}^3)^3$ .

#### PHOSPHATE ET PHOSPHITE DE BISMUTH.

Quand on fait digérer de l'oxyde de bismuth avec de l'acide phosphorique, on obtient un sel soluble qui peut cristalliser et un sel insoluble qui est un phosphate basique fusible au chalumeau en un verre opaque.

Le phosphite de bismuth, préparé par double décomposition, se précipite sous la forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau.

#### ARSÉNIATE DE BISMUTH.

Ce composé est un précipité blanc, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique, soluble dans l'acide chlorhydrique. Il est moins fusible que le phosphate.

#### CARBONATE TRIBASIQUE DE BISMUTH. $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{CO}^2$ .

Lorsqu'on verse du carbonate de soude dans une dissolution acide d'azotate de bismuth, il se produit un précipité blanc qui ne change pas de couleur par l'ébullition et qui ne peut être confondu par conséquent avec l'oxyde de bismuth hydraté  $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{HO}$ . Ce précipité est un sel tribasique anhydre :  $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{CO}^2$  (M. HEINTZ). Il se dissout avec effervescence dans les acides azotique et chlorhydrique. Une température peu élevée le décompose en acide carbonique et en un résidu jaune d'oxyde de bismuth.

---

*Le borate de bismuth est insoluble dans l'eau.*

## CHROMATE ET MOLYBDATE DE BISMUTH.

Le chromate neutre de bismuth est un précipité d'une belle couleur jaune qu'on obtient en décomposant un sel de bismuth par un chromate soluble.

Le molybdate  $\text{Bi}^2\text{O}^3, 3(\text{Mbo}^3)$ , forme une poudre jaune clair, soluble dans les acides énergiques.

## SULFOSELS DE BISMUTH.

Le *sulfarséniate de bismuth*  $(\text{Bi}^2\text{S}^3)^2, (\text{AsS}^3)^3$ , forme à l'état neutre et à l'état basique des précipités d'un brun foncé, qui se ressemblent parfaitement, et se dissolvent dans un excès du réactif.

Le *sulfarsénite* est un précipité brun-rougeâtre, qui devient noir par la dessiccation. Il entre facilement en fusion, donne, à une température élevée, du sulfure d'arsenic, et laisse une masse fondue de sulfarsénite basique.

Le *sulfocarbonate*  $\text{Bi}^2\text{S}^3, 3(\text{CS}^2)$ , se précipite sous la forme d'une poudre brune, soluble dans un excès du précipitant, et qui communique à la liqueur une belle couleur rouge-brun.

Le *sulfotungstate*, le *sulfomolybdate* et le *sulfotellurite* de bismuth sont des précipités brun foncé.

## MINÉRAUX DE BISMUTH.

Les espèces minérales contenant du bismuth sont les suivantes :

- Bismuth natif ;
- Oxyde (espèce très-rare) ;
- Sous-sulfure ;
- Protosulfure ;
- Sulfure cuivreux ;
- Sulfure plombo-cuivreux ;
- Sulfure plombo-argentifère ;
- Tellurure ;
- Arséniure ;
- Phospho-silicate.

## BISMUTH NATIF.

Le bismuth natif ressemble beaucoup au bismuth pur dont nous avons décrit précédemment les propriétés ; il est cristallisé, d'un gris blanc-rougeâtre, éclatant à l'intérieur, mais terne à la surface ; fragile, tendre, se laissant couper au couteau. Sa densité est égale à 9,022. Il se trouve en Saxe, en Bohême, en Carinthie, en Suède, en Norvège ; on cite aussi en Angleterre quelques mines de bismuth.



## EXTRACTION DU BISMUTH.

Le bismuth se trouvant presque toujours à l'état natif, son extraction ne présente aucune difficulté.

Souvent on se contente d'introduire le minerai concassé dans des



Fig. 34.

creusets que l'on chauffe à une température rouge; le métal entre en fusion, et vient se rendre au fond du creuset.

Le procédé que l'on suit en Saxe consiste à chauffer les minerais concassés dans des tuyaux cylindriques de fonte A, A, A (fig. 34 et 35), qui

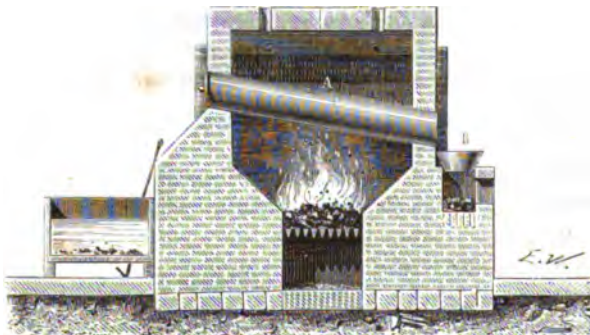


Fig. 35.

sont légèrement inclinés. Lorsque les tuyaux sont portés à une température suffisamment élevée, le bismuth entre en fusion et vient se rendre dans des chaudières de fonte B placées au-dessous de l'extrémité inférieure des tuyaux.

Le bismuth livré au commerce vient de la Saxe. L'exploitation annuelle de ce métal ne dépasse pas 4 500 à 5 000 kilogrammes ; son prix varie de 3 francs 50 centimes à 4 francs le kilogramme.

## PLOMB.

ÉQUIVALENT : Pb = 1294,50.

---

Le plomb est un métal d'un gris bleuâtre, ordinairement terne, quand il a subi l'action de l'air, mais assez éclatant lorsqu'il est récemment coupé. Il est très-mou : on sait qu'on peut ployer facilement les lames de plomb d'une grande épaisseur, et que ce métal est facilement rayé, même par l'ongle ; frotté sur le papier, il laisse des traces d'un gris métallique.

La densité du plomb pur est égale à 11,445 ; celle du plomb du commerce ne s'élève qu'à 11,352. La densité de ce métal, au lieu d'augmenter, semble diminuer légèrement par l'écroutissage ; toutefois, lorsqu'on le comprime fortement dans une bague d'acier, sa densité devient un peu plus considérable.

Le plomb occupe le sixième rang parmi les métaux pour la malléabilité, et le huitième seulement pour la ductilité. On peut le réduire en feuilles minces ; on obtient des fils de plomb extrêmement déliés qui sont très-flexibles, mais qui ont peu de ténacité ; un fil de plomb de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 9 kilogrammes.

Le plomb entre en fusion à 334° ; sous l'influence d'une température plus élevée, il se volatilise sensiblement, et répand des fumées très-visibles. Il possède la propriété de dissoudre, par voie de fusion, une certaine quantité d'oxyde de plomb qui lui donne de la dureté. Cette solubilité de l'oxyde de plomb dans le métal peut expliquer les modifications qu'éprouve le plomb dans quelques-unes de ses propriétés physiques, lorsqu'il a été longtemps tenu en fusion au contact de l'air. Pour rendre au plomb sa mollesse, il faut l'agiter, pendant qu'il est fondu, avec un peu de charbon qui réduit l'oxyde de plomb.

Le plomb refroidi lentement cristallise en pyramides à quatre faces, ou en octaèdres réguliers.

Exposé à l'air humide, le plomb se recouvre d'une couche noire de sous-oxyde qui préserve le reste du métal de l'oxydation.

Le plomb abandonné dans de l'eau distillée, au contact de l'air, s'oxyde rapidement, et donne naissance à de l'hydrocarbonate de plomb blanc et cristallisé ; la présence d'un sel étranger, et surtout du sulfate de chaux, empêche cette oxydation : aussi le plomb ne s'oxyde-t-il que superficiellement dans l'eau ordinaire qui contient toujours des sels en dissolution. Il suffit d'une quantité de plomb très-minime pour donner à l'eau des propriétés malfaisantes.

Le plomb se conserve sans altération dans de l'eau parfaitement pure et entièrement privée d'air.

Dans les constructions, lorsque des feuilles de plomb se trouvent en contact avec des pièces de bois susceptibles d'être attaquées promptement par la pourriture, ces feuilles se détruisent en peu de temps sous l'influence simultanée de l'acide acétique provenant de la décomposition du bois, de l'eau et de l'acide carbonique de l'air. Des expériences directes ont prouvé que le plomb exposé au contact ou même à une petite distance de la sciure de bois humectée se transforme en un mélange d'acétate et de carbonate de plomb; le zinc n'éprouve, dans ce cas, qu'une oxydation superficielle. (EBELMEN.)

L'acide sulfurique étendu et l'acide chlorhydrique n'attaquent le plomb que très-difficilement; l'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide de la chaleur en formant de l'acide sulfureux et du sulfate de plomb. Le meilleur dissolvant du plomb est l'acide azotique.

Quand on fait passer un courant électrique dans une solution d'azotate de plomb, on voit quelquefois les lamelles de plomb qui se séparent au pôle négatif prendre une couleur rouge de cuivre. Ces cristaux, lavés à l'eau et à l'alcool, offrent tout à fait l'aspect du cuivre et conservent leur éclat et leur couleur à l'air. L'acide chlorhydrique et l'acide azotique étendu ne les altèrent pas, non plus que les alcalis. L'acide azotique chaud les dissout; exposés à l'air et humectés d'eau, ils donnent rapidement de l'hydrate blanc d'oxyde de plomb, mais ne disparaissent pas complètement, même au bout de quelques mois.

Dans l'hydrogène pur, ces lamelles restent inaltérées jusque vers 200°, puis elles fondent en globules de plomb ordinaire. Le perchlorure de fer fait disparaître instantanément leur couleur rouge, qui est remplacée par la couleur grise du plomb.

Cette matière rougeâtre ne peut être que du plomb dans un état allotropique ou de l'hydrure de plomb. Ce n'est pas du peroxyde de plomb, car ce dernier se formerait au pôle positif. (M. WÖHLER.)

#### PRÉPARATION DU PLOMB PUR.

Le plomb du commerce contient ordinairement du cuivre, du fer et quelquefois des traces d'argent.

Le cuivre est séparé en faisant macérer l'oxyde avec du carbonate d'ammoniaque; ce dernier dissout le cuivre et donne une liqueur bleue. L'oxyde de plomb est bien lavé, et après l'avoir dissous dans l'acide azotique on ajoute, s'il y a de l'argent, une dissolution de chlorure de plomb jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus rien. La liqueur filtrée est évaporée de façon à la faire cristalliser.

En répétant la cristallisation, on obtient l'azotate de plomb entièrement exempt de sels métalliques étrangers.

Il est réduit en poudre et chauffé d'abord dans un creuset, pour chasser l'acide azotique, puis avec un peu de flux noir, pour opérer la réduction du métal.

COMBINAISONS DU PLOMB AVEC L'OXYGÈNE.

Le plomb s'unit à l'oxygène en trois proportions, et produit les oxydes suivants :

Sous-oxyde de plomb.....	Pb <sup>2</sup> O ;
Protoxyde de plomb.....	PbO ;
Oxyde puce de plomb, ou acide plombique.....	PbO <sup>2</sup> .

Le protoxyde de plomb et l'acide plombique peuvent se combiner entre eux en plusieurs proportions, et former des composés que l'on nomme *miniums*.

SOUS-OXYDE DE PLOMB. Pb<sup>2</sup>O.

Cet oxyde a été découvert par Dulong, qui l'a obtenu en chauffant modérément l'oxalate de plomb; son existence a été mise hors de doute par les expériences de MM. Boussingault et Pelouze.

Le sous-oxyde de plomb est le corps noir qui se produit à la surface du plomb exposé à l'air humide. On l'obtient à l'état de pureté en chauffant l'oxalate de plomb à 300° jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de gaz.

L'oxalate de plomb, qui a pour formule PbO,C<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, se décompose de cette manière :



On démontre que le sous-oxyde de plomb ne peut être considéré comme un mélange de plomb et de protoxyde de plomb, en le broyant avec du mercure qui ne forme pas d'amalgame, et en le traitant par une dissolution de sucre qui ne dissout pas de traces de protoxyde de plomb.

Les acides ou les alcalis étendus le décomposent en plomb métallique et en protoxyde de plomb qui entre en dissolution. Vers 400°, il se double de la même manière, en plomb et en protoxyde de plomb.

Chauffé au contact de l'air, il brûle comme de l'amadou, et se transforme en protoxyde de plomb.

PROTOXYDE DE PLOMB. PbO.

Pb.....	1294,50	.....	92,83
O.....	100,00	.....	7,17
	<u>1394,50</u>		<u>100,00</u>

L'oxyde de plomb préparé par voie sèche, et qui n'a pas éprouvé de fusion, porte le nom de *massicot*; lorsqu'il a été fondu, on le nomme *litharge*.

PROPRIÉTÉS. — Le protoxyde de plomb est solide; sa couleur varie du jaune-citron au jaune rouge; il entre en fusion un peu au-dessous du rouge, et cristallise par le refroidissement en lames micacées.

Lorsqu'on fait fondre de la litharge dans un creuset de terre, elle agit sur la silice du creuset, et forme un silicate de plomb fusible ; aussi le creuset est-il rapidement percé.

Le protoxyde de plomb exposé à la lumière sous l'influence oxydante de l'air humide et en présence d'une base, absorbe de l'oxygène et se convertit en minium. Ainsi qu'il arrive dans un grand nombre de cas, l'eau n'intervient ici que comme intermédiaire. (M. LEVOL.)

Le protoxyde de plomb est sensiblement soluble dans l'eau pure, à laquelle il communique une réaction alcaline ; cette dissolution contient environ  $1/7000^{\circ}$  d'oxyde de plomb. Cet oxyde ne se dissout pas dans une eau qui renferme un sel en dissolution. L'oxyde de plomb se combine avec tous les acides, et peut même attirer l'acide carbonique de l'air ; on le considère comme une base énergique qui, par ses propriétés chimiques, se rapproche beaucoup des terres alcalines.

Le protoxyde de plomb est facilement réduit par le charbon et par l'hydrogène. Chauffé au contact de l'air, il absorbe l'oxygène, et se transforme vers  $300^{\circ}$  en plombate de protoxyde de plomb.

Il est aussi complètement réduit par le cyanure de potassium.

(M. H. ROSE.)

La litharge fondue au contact de l'air dissout une quantité d'oxygène qui peut s'élever jusqu'à 50 centimètres cubes par kilogramme ; ce gaz se dégage quand la litharge se refroidit : l'oxyde de plomb partage cette propriété curieuse avec l'argent, qui peut aussi dissoudre de l'oxygène, quand il est en fusion. (M. LEBLANC.)

L'oxyde de plomb joue le rôle d'acide avec les bases énergiques ; il se combine par voie sèche et par voie humide avec les alcalis et les terres, et forme des sels que l'on nomme *plombites*.

Les plombites de potasse et de soude sont solubles dans l'eau. Le plombite de chaux peut cristalliser ; on l'obtient en faisant bouillir de l'oxyde de plomb avec un lait de chaux. Ce dernier plombite est employé quelquefois pour teindre les cheveux en noir ; dans ce cas, le plomb du plombite de chaux réagit sur le soufre contenu dans la substance organique qui constitue les cheveux, et forme du sulfure de plomb qui est noir.

PRÉPARATION. — Le protoxyde de plomb anhydre peut être obtenu dans des circonstances très-différentes.

On le prépare souvent en chauffant le plomb à l'air, ou en soumettant à la calcination le carbonate ou l'azotate de plomb ; si la température est assez élevée, l'oxyde entre en fusion et cristallise par le refroidissement.

On obtient un oxyde de plomb parfaitement blanc et cristallisé, en dissolvant de l'oxyde de plomb dans de la soude caustique, et en laissant évaporer lentement la dissolution. (M. HOUTON-LABILLARDIÈRE.)

On a préparé le même oxyde cristallisé en octaèdres incolores, en versant un grand excès d'ammoniaque dans de l'acétate de plomb, et en abandonnant la liqueur à elle-même pendant quelques jours.

(M. PAYEN.)

Les cristaux d'oxyde de plomb obtenus par ces méthodes, ou par la fusion de l'oxyde, n'appartiennent pas au système régulier, quoiqu'ils s'en rapprochent beaucoup; ils dérivent d'un octaèdre à base rhombe.

(M. MITSCHERLICH.)

L'azotate ou l'acétate de plomb peuvent être précipités par l'hydrate de potasse. Un excès d'hydrate enlève tout l'acide au sous-sel qui s'est formé et dissout une petite portion d'oxyde de plomb. Le résidu est de l'hydrate de plomb blanc, qui doit être préservé, pendant et après le lavage, du contact de l'acide carbonique de l'air. Il supporte une température de 100° sans changer de couleur et sans perdre son eau; mais un peu au delà de cette température, l'eau s'en va, tandis que l'oxyde devient rouge et jaune après le refroidissement.

Lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate d'oxyde de plomb avec une quantité de potasse insuffisante pour le dissoudre, on le transforme en un oxyde de plomb anhydre et cristallin, d'un jaune brun.

Cet oxyde, chauffé au rouge naissant, change de teinte et se transforme en un oxyde d'un très-beau jaune-serin.

On a décrit un protoxyde de plomb dont la couleur est d'un très-beau rose. (M. MITSCHERLICH). Cet oxyde prend constamment naissance lorsqu'on sature d'oxyde de plomb une dissolution chaude de soude caustique marquant 45° : l'oxyde se dépose par le refroidissement en cristaux roses à peu près cubiques; ces cristaux, chauffés au rouge sombre, deviennent jaunes par le refroidissement, sans changer de forme cristalline.

(M. CALVERT.)

L'oxyde rouge peut encore être obtenu en plus grande quantité en versant la solution concentrée d'un sel de plomb dans une masse pâteuse bouillante, formée d'hydrate de chaux et d'eau.

Le mélange est porté à l'ébullition jusqu'à ce que le précipité d'oxyde de plomb se soit converti en une poudre pesante, rouge, mêlée d'hydrate de chaux en excès que l'on sépare par suspension. (M. MITSCHERLICH.)

On voit donc que l'oxyde de plomb présente des teintes très-différentes, selon son mode de préparation : il peut être blanc, jaune-serin, jaune-rouge, jaune-brun ou rose; ces oxydes sont tous ramenés au même état par la pulvérisation, et donnent une poudre rougeâtre qui présente la couleur de la litharge. La litharge rouge du commerce ne doit pas sa coloration à la présence du minium : quand on la fond et qu'on la refroidit brusquement, elle reste jaune, tandis qu'elle prend une teinte rouge, lorsqu'on la laisse refroidir lentement.

(M. LEBLANG.)

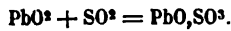
L'oxyde de plomb se combine avec l'eau et forme un hydrate blanc que l'on obtient en précipitant un sel de plomb par la potasse ou la soude. Cet hydrate est facilement décomposé par la chaleur, et transformé en protoxyde anhydre; il se dissout plus facilement dans les alcalis que le protoxyde anhydre. Il bleuit le papier rouge de tournesol et attire l'acide carbonique de l'air.

ACIDE PLOMBIQUE.  $PbO^2$ .

Pb.....	1294,50	.....	86,62
O <sup>2</sup> .....	200,00	.....	13,38
	<u>1494,50</u>		<u>100,00</u>

L'acide plombique, qu'on appelle aussi quelquefois *oxyde puce*, *peroxyde de plomb*, a été découvert par Proust ; il est brun, presque noir, insoluble dans l'eau, décomposable au-dessous du rouge obscur, et transformé d'abord en minium, puis en litharge ou protoxyde de plomb fondu. On doit le considérer comme un oxydant énergique ; mis en contact avec l'ammoniaque, il l'absorbe, et se réduit partiellement en produisant de l'eau et de l'azotate d'ammoniaque. Un grand nombre de matières organiques le décomposent en présence de l'eau, et subissent ainsi une combustion incomplète.

L'acide plombique mélangé avec le sixième de son poids de soufre forme une poudre qui s'enflamme par le frottement. Il absorbe le gaz acide sulfureux en produisant une élévation de température qui peut aller jusqu'à l'incandescence, et donne du sulfate de plomb :



Cette propriété est souvent utilisée dans les analyses chimiques pour séparer l'acide sulfureux des autres gaz et même pour le doser. L'acide plombique, agité avec de l'eau chargée d'acide sulfureux, produit également du sulfate de plomb.

**PRÉPARATION.** — Pour préparer l'acide plombique, on réduit en poudre fine le minium, qui est un plombate de protoxyde de plomb ; on le mêle dans une capsule de porcelaine ou dans un matras de verre, avec de l'acide azotique en excès étendu de deux à trois fois son poids d'eau ; on porte le mélange à l'ébullition en l'agitant sans cesse : le protoxyde de plomb contenu dans le minium forme avec l'acide azotique de l'azotate de plomb qui se dissout, tandis que l'acide plombique se sépare sous la forme d'une poudre brune insoluble. On lave ce précipité jusqu'à ce qu'il ne cède plus rien à l'eau, et on le dessèche à une température qui ne doit pas dépasser 100°. Ce procédé est celui que l'on suit en général pour préparer l'acide plombique.

Lorsqu'on maintient pendant longtemps le protoxyde de plomb en fusion avec de l'hydrate de potasse et qu'on traite par l'eau la masse refroidie lentement, on trouve, parmi les matières non dissoutes, de l'acide plombique noir en tables hexagonales. (M. BECQUEREL.)

On peut encore obtenir l'acide plombique en chauffant légèrement 4 parties de protoxyde de plomb avec 1 partie de chlorate de potasse ; le résidu doit être lavé à l'eau bouillante. (M. LEVOL.)

L'oxyde de plomb ou l'acétate de plomb, soumis en présence de l'eau à l'action d'un excès de chlore ou d'acide hypochloreux, donnent de l'acide plombique qui a souvent l'aspect cristallin.

On obtient l'acide plombique sous la forme d'une poudre noire, brillante, en décomposant un sel de plomb par une pile faible.

En chauffant dans un creuset de platine de la potasse et un verre plombé (cristal), il se sépare du plomb métallique qui s'allie au platine, tandis que la masse traitée par l'eau laisse déposer de petits grains cristallins d'acide plombique. (M. CHEVREUL.)

Lorsqu'on précipite une dissolution d'acétate de plomb par du carbonate de soude, en faisant passer un courant de chlore à travers la masse pâteuse, le carbonate de plomb se décompose; l'acide carbonique se dégage et l'oxyde de plomb passe à l'état d'acide plombique.

Les matières premières doivent être employées dans le rapport de leurs équivalents, savoir :

Acétate de plomb cristallisé.....	4 parties.
Carbonate de soude cristallisé.....	3 —

L'acide plombique ainsi préparé blanchit instantanément dans l'acide sulfureux, et ne tarde pas à devenir incandescent par suite de la chaleur dégagée dans la réaction. (M. WÖHLER.)

#### PLOMBATE DE POTASSE. $KO, PbO^2, 3HO.$

On a considéré pendant longtemps l'oxyde puce de plomb comme un oxyde indifférent, qui ne pouvait se combiner ni avec les acides ni avec les bases.

Il a été démontré que l'oxyde puce de plomb forme avec différentes bases, et principalement avec la potasse, des sels parfaitement définis et cristallisables, et que cet oxyde se comporte par conséquent comme un véritable acide métallique; c'est alors que le nom d'oxyde puce de plomb a été remplacé par celui d'acide plombique. (FREMY.)

Le plombate de potasse a pour formule :  $KO, PbO^2, 3HO$ ; il cristallise en beaux cubes incolores; il est soluble sans décomposition dans une liqueur alcaline bouillante, mais l'eau pure le décompose d'abord en sel acide qui est coloré en brun, et ensuite en acide plombique qui se précipite.

PRÉPARATION. — La préparation du plombate de potasse exige certaines précautions qui rendent cette opération assez délicate. On doit se procurer d'abord de l'acide plombique entièrement débarrassé de protoxyde de plomb, et que l'on a fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'acide azotique concentré; on met l'acide plombique dans un creuset d'argent, et l'on y verse une dissolution concentrée de potasse à l'alcool. On chauffe le mélange, et l'on en prend de temps en temps une petite quantité que l'on fait dissoudre dans quelques gouttes d'eau, et que l'on décompose par l'acide azotique. Il arrive un moment où la liqueur essayée laisse déposer, sous l'influence de l'acide azotique, une quantité considérable d'acide plombique: le sel est alors formé. On enlève le creuset du feu; on y verse quelques grammes d'eau, afin de dissoudre le plom-



bate de potasse qui s'est déposé en petits cristaux blancs au fond du creuset, et l'on décante rapidement la liqueur, lorsqu'elle est encore très-chaude. Le plombate se dépose en cristaux assez volumineux, si le refroidissement est lent; l'eau mère ne retient plus de traces d'acide plombique, parce que le plombate de potasse est insoluble dans une dissolution alcaline froide.

Dans cette préparation, on doit donc opérer avec de l'acide plombique pur, amener lentement la dissolution de potasse à un degré de concentration convenable, et surtout reprendre la masse contenue dans le creuset par une quantité d'eau qui puisse dissoudre le sel et qui soit insuffisante pour le décomposer.

La liqueur alcaline qui tient en dissolution le plombate de potasse présente souvent une couleur verte très-prononcée : cette coloration est due au manganate de potasse. Il n'est pas rare, en effet, de trouver du manganèse dans le minium qui sert à préparer l'acide plombique.

L'acide plombique se combine aussi avec la soude, et produit un sel à peine soluble.

Les autres plombates sont insolubles dans l'eau.

#### PLOMBATES DE PROTOXYDE DE PLOMB (MINIUMS).

L'acide plombique et le protoxyde de plomb se combinent en plusieurs proportions, et forment des composés d'un très-beau rouge que l'on désigne sous le nom de *miniums*.

Nous donnerons ici la composition de quelques miniums :

1° Minium obtenu, soit par l'action directe de l'oxygène sur le massicot, soit par la purification du minium du commerce à l'aide de l'acétate neutre de plomb et de la potasse qui dissolvent l'excès de protoxyde de plomb :  $(\text{PbO})^2, \text{PbO}^2$ . C'est cette formule qui représente la composition ordinaire du minium. (M. DUMAS.)

2° Minium analysé par Berzelius :  $\text{PbO}^2, \text{PbO}$ .

3° Minium analysé par M. Longchamp :  $\text{PbO}^2, 5\text{PbO}$ .

4° Minium cristallisé trouvé dans un four à réverbère, et analysé par M. Houton-Labillardière :  $\text{PbO}^2, 3\text{PbO}$ . D'autres échantillons de minium analysés par M. Mulder, ont présenté la même composition.

Le minium présente tous les caractères d'un plombate d'oxyde de plomb. Il est décomposé par les acides, qui dissolvent le protoxyde de plomb et précipitent l'acide plombique.

L'acide acétique concentré fait cependant exception : il se combine avec le minium pour former un sel blanc, soluble dans un excès d'acide concentré. La solution est incolore; mais peu à peu elle se colore en brun et dépose du suroxyde; ce qui a lieu aussitôt que la solution est étendue d'eau.

Le minium contient souvent de l'acide carbonique. (M. MULDER.)

Le minium a une couleur particulière d'un beau rouge clair. Soumis à une forte calcination, il perd de l'oxygène et se réduit à l'état d'oxyde

qui prend une couleur jaune après le refroidissement. Pendant l'application de la chaleur, il est d'une couleur foncée, et devient à la fin noir ; mais il repasse au rouge, s'il est refroidi avant sa décomposition.

**PRÉPARATION.** — Pour préparer le minium, on calcine le plomb dans un four à réverbère jusqu'à ce qu'il soit entièrement transformé en oxyde jaune ; on évite de faire entrer l'oxyde en fusion.

Le produit de cette calcination est broyé entre deux meules, et soumis à l'action d'un courant d'eau qui entraîne l'oxyde de plomb dans des caisses, où il se dépose par le repos : c'est ainsi qu'est préparé l'oxyde de plomb qui porte le nom de *massicot*.

Comme le plomb employé à la préparation du massicot n'est pas pur et que les métaux qu'il contient sont différemment oxydables, la pureté du massicot varie pendant le cours de l'opération : aussi a-t-on soin de fractionner les produits, et l'on obtient ainsi différentes espèces de minium.

Le minium qui se produit en premier lieu contient tous les oxydes dont les métaux sont plus oxydables que le plomb. Les miniums intermédiaires contiennent peu de métaux étrangers et seulement des traces d'argent. Le cuivre et l'argent se trouvent en quantités très-notables dans les derniers miniums ; aussi les fabricants de cristal donnent toujours la préférence aux miniums intermédiaires, dont les produits sont sensiblement incolores.

Le massicot destiné à la préparation du minium est introduit dans des caisses de tôle qui en contiennent environ 25 kilogrammes, et porté, dans un four à réverbère, à une température qui ne doit pas dépasser 300°. Une chaleur plus forte décomposerait le minium. Un seul feu ne suffit pas pour transformer le massicot en minium : on le soumet à un deuxième et souvent à un troisième feu.

L'oxyde de plomb en excès contenu dans le minium est enlevé en faisant digérer à une douce chaleur le minium produit, avec une solution un peu étendue de potasse caustique ou de soude.

On doit employer, dans la préparation du minium, du plomb aussi pur que possible ; il paraît démontré, cependant, que certaines espèces de plomb contenant du manganèse conviennent parfaitement à cette fabrication : aussi trouve-t-on souvent dans le minium une certaine quantité de manganèse à l'état de permanganate de plomb.

On prépare un minium très-estimé qui porte le nom de *mine orange*, en calcinant à l'air le carbonate de plomb.

Le procédé suivant permet d'obtenir dans les laboratoires le minium sous la forme d'une poudre cristalline d'un beau rouge orangé. On chauffe dans un creuset de terre un mélange de 4 parties de litharge en poudre fine et de 1 partie de chlorate de potasse. L'oxyde se change d'abord en acide plombique, et si l'on voulait obtenir cet acide, il faudrait arrêter l'opération et laver le résidu avec de l'eau ; mais en continuant à chauffer le mélange et en élevant sa température jusqu'au rouge sombre, il dégage

de l'oxygène, s'épaissit, et le plomb qu'il contient se trouve entièrement changé en minium. Lorsqu'on remarque sur les bords du creuset des signes de décomposition du minium, on arrête l'opération, et il ne reste plus qu'à faire bouillir la masse avec une dissolution de potasse caustique, pour enlever le protoxyde qui a pu se former; des lavages à l'eau distillée laissent du minium très-pur. (M. LEVOL.)

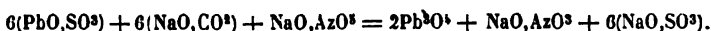
On obtient le minium hydraté par double décomposition en traitant une dissolution de protoxyde de plomb dans la potasse (plombite de potasse) par du plommate de potasse qui se trouve également en dissolution dans une liqueur alcaline: il se forme un précipité jaune qui est du minium hydraté; ce corps se transforme par une légère dessiccation en un minium anhydre d'un très-beau rouge. (FREMY.)

M. Burton a proposé récemment un mode de préparation du minium qui repose sur la transformation de l'oxyde de plomb ou des sels à acides minéraux de ce métal, au moyen des azotates et des carbonates alcalins.

En portant au rouge sombre un mélange composé d'oxyde ou d'un sel basique de plomb et d'azotate de soude, une partie de ce dernier sel se transforme en azotite, tandis que l'oxygène mis en liberté suroxyde le plomb.

Le carbonate et l'oxyde peuvent être transformés en minium en les calcinant avec l'azotate de soude pur, mais il est nécessaire d'ajouter un carbonate alcalin aux autres sels pour les transformer d'abord en composés basiques.

Avec le sulfate de plomb, la réaction est représentée comme il suit :



Le produit obtenu a l'avantage d'être d'une composition constante, correspondante à la formule  $\text{Pb}^3\text{O}^4$ .

USAGES. — Le minium est employé, à cause de sa belle couleur, pour colorer les papiers de tenture, la cire à cacheter, etc.; il sert surtout à la fabrication du cristal. Pour cette dernière application, on lui donne la préférence sur la litharge, parce qu'il ne contient ni argent ni oxyde de cuivre qui colorent toujours le cristal, ni plomb métallique qui, en réagissant sur des traces de carbonate de potasse existant dans le cristal, produirait des bulles d'oxyde de carbone qui resteraient dans la masse vitreuse et rendraient son affinage presque impossible. En outre, l'excès d'oxygène que perd le minium en formant des silicates de plomb sert à brûler les matières organiques contenues dans la potasse.

Le minium du commerce est souvent mélangé avec des matières terreuses, de la brique pilée, du colcothar, etc. On peut reconnaître cette fraude en faisant bouillir pendant quelques instants le minium avec de l'eau sucrée à laquelle on a ajouté une petite quantité d'acide azotique: le minium se dissout entièrement lorsqu'il est pur; s'il est impur, les matières étrangères forment un résidu dont il est facile d'apprécier le poids. (MM. FORDOS ET GÉLIS.)

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PLOMB.

Le protoxyde de plomb est le seul oxyde de ce métal qui s'unisse aux acides pour former des sels.

Les sels de plomb sont incolores lorsque l'acide qui entre dans leur composition n'est pas coloré ; leur saveur est sucrée et styptique. Les sels neutres de plomb rougissent le papier de tournesol.

Les sels de plomb sont vénéneux à faible dose. Leur contact prolongé avec les organes produit des douleurs d'entrailles, accompagnées de paralysie, que l'on connaît sous le nom de *coliques de plomb*. Les peintres, les ouvriers qui travaillent à la fabrication de la céruse et du minium, ceux qui manient le plomb sous une forme quelconque, sont sujets à cette maladie.

Il ne paraît pas que les secours de la médecine soient toujours efficaces pour guérir la colique de plomb ; toutefois on a recommandé l'emploi des limonades à l'acide sulfurique ou l'usage des sulfates solubles, de l'iodure de potassium et des sulfures alcalins. Ces différents corps tendent à précipiter le sel de plomb et à paralyser son action sur l'économie animale.

Les sels de plomb forment avec les réactifs les précipités suivants :

*Potasse et soude.* — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde de plomb, soluble dans un excès de réactif, surtout sous l'influence de la chaleur.

*Ammoniaque.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif : ce précipité est ordinairement un sel basique, qui souvent ne se forme qu'avec lenteur.

*Carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque.* — Précipité blanc de carbonate de plomb, insoluble dans un excès de réactif.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc.

*Cyanoferride de potassium.* — Pas de précipité.

*Tannin.* — Précipité d'un jaune sale.

*Sulphhydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

*Acide sulfhydrique.* — Précipité noir, insoluble dans un excès d'hydrogène sulfuré.

Lorsque les sels de plomb sont dissous dans une grande quantité d'acide chlorhydrique, l'hydrogène sulfuré y produit un précipité rouge qui paraît être un polysulfure de plomb ou une combinaison de sulfure et de chlorure de plomb.

*Acide sulfurique et sulfates solubles.* — Précipité blanc de sulfate de plomb, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, dans le tartrate d'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique ; très-peu soluble dans les acides sulfurique et azotique étendus ; noircissant par l'acide sulfhydrique. Ce dernier caractère permet de distinguer immédiatement le sulfate de plomb du sulfate de baryte.

*Acide chlorhydrique.* — Précipité blanc de chlorure de plomb ne se

formant que dans les dissolutions concentrées et se dissolvant dans une grande quantité d'eau; le chlorure de plomb est soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant et se dépose en écailles satinées par le refroidissement.

*Iodure de potassium.* — Précipité jaune d'iodure de plomb, se dissolvant dans un grand excès de réactif.

*Chromate de potasse.* — Précipité jauné de chromate de plomb neutre, devenant rougeâtre sous l'influence d'un excès d'ammoniaque ou de potasse, en se transformant en chromate basique.

La présence des matières organiques n'empêche pas les sels de plomb d'être précipités par les sulfates ou par l'acide sulfhydrique.

Le fer et le zinc, précipitent le plomb de ses dissolutions sous forme de lamelles brillantes. Si l'on plonge, dans un flacon qui contient une dissolution de 1 partie d'acétate neutre de plomb dans 30 parties d'eau, un morceau de zinc qui supporte plusieurs fils de laiton ou de cuivre roulés en spirale, on voit bientôt les fils métalliques se recouvrir de végétations cristallines de plomb: cette cristallisation est appelée depuis longtemps *arbre de Saturne*. Pour obtenir un bel arbre de Saturne, on doit ajouter dans la liqueur une certaine quantité d'acide acétique, afin d'empêcher la précipitation d'un sous-sel insoluble, ou celle du carbonate de plomb qui se produirait par l'action de l'acide carbonique de l'air sur le sel de plomb devenu basique.

On dit généralement que le plomb est précipité sous forme de cristaux dendritiques par l'action de l'étain sur les dissolutions plombiques. M. A. Pleischel trouve, au contraire, que non-seulement l'étain ne précipite pas le plomb de son acétate ou de son azotate, mais que c'est l'étain qui toujours est précipité de ses dissolutions par le plomb.

Le plomb se reconnaît à la couleur jaune de son protoxyde et à la propriété que présente cet oxyde de former, par la fusion au chalumeau, un verre d'un jaune orangé, qui se réduit sur le charbon en un grain de plomb métallique, dont on constate facilement la mollesse, la malléabilité et la grande fusibilité.

L'oxyde de plomb donne avec le borax un verre transparent, qui est aune à chaud et incolore à froid.

Ce verre ne devient pas globulaire sur le charbon, il s'y étale, pendant que le plomb se réduit en bouillonnant et en coulant vers les bords du charbon.

L'antimoine et le bismuth augmentent l'intensité de la couleur jaune de l'oxyde de plomb.

Lorsque le plomb est mêlé avec du zinc, ce dernier métal ne s'oppose pas à la coloration de l'oxyde de plomb, et la flamme extérieure présente encore une teinte d'un bleu d'azur.

#### DOSAGE DU PLOMB ET DE L'OXYDE DE PLOMB.

Pour précipiter l'oxyde de plomb de ses combinaisons, on doit se ser-

vir de préférence d'acide oxalique et opérer la précipitation dans une liqueur aussi neutre que possible. Si donc la dissolution contient des sels alcalins et surtout des sels ammoniacaux, une quantité assez considérable d'oxalate de plomb reste dissoute, et on ne peut alors précipiter l'oxyde de plomb par l'acide oxalique. Dans le cas contraire, on lave l'oxalate précipité, on le dessèche et on le calcine dans un petit creuset de porcelaine taré et laissé ouvert pour que l'air puisse intervenir. Cette opération transforme l'oxalate en oxyde de plomb, que l'on pèse et qui fait connaître le poids du métal.

Le filtre dont on s'est servi doit être calciné à part, sans quoi le charbon provenant de la combustion du papier pourrait réduire une petite quantité de l'oxyde de plomb.

On ne peut précipiter complètement l'oxyde de plomb par le carbonate de soude ou par le carbonate de potasse, car un excès du réactif redissout une petite quantité du précipité. Mais on obtient un meilleur résultat en employant les bicarbonates de potasse ou de soude ; le précipité est du carbonate neutre de plomb qui, une fois lavé et desséché, peut être calciné dans un creuset de porcelaine jusqu'à ce qu'il ait perdu son acide carbonique et soit devenu jaune. Le carbonate d'ammoniaque est encore plus convenable que les deux sels précédents.

Si l'on veut déterminer l'oxyde de plomb à l'état de sulfate, on peut évaporer la dissolution à siccité, après addition d'acide sulfurique, et calciner le résidu dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'on ait chassé l'excès d'acide sulfurique. — On peut aussi, après avoir ajouté l'acide sulfurique à la dissolution, additionner le tout d'alcool qui précipite l'oxyde de plomb à l'état de sulfate insoluble dans l'alcool étendu.

Lorsque l'oxyde de plomb est combiné avec l'acide azotique, ou avec l'acide acétique, dans une dissolution concentrée, on peut, en traitant la liqueur par l'acide chlorhydrique concentré et en ajoutant une grande quantité d'alcool, précipiter complètement l'oxyde de plomb à l'état de chlorure. Ce dernier, recueilli sur un filtre pesé d'avance, est desséché à 100°.

Si une dissolution d'azotate de plomb ne contient ni acide sulfurique, ni oxyde alcalin, ni aucune partie constituante qui ne puisse pas être séparée de l'oxyde de plomb par la calcination, on n'a besoin que d'évaporer jusqu'à siccité et de calciner dans un creuset de porcelaine la masse desséchée, pour obtenir de l'oxyde de plomb.

Quand l'oxyde de plomb est combiné avec des acides volatils et surtout si ces acides peuvent être séparés de la combinaison par l'action de l'acide azotique, on traite par cet acide la combinaison préalablement desséchée, on évapore à sec et on calcine le résidu. (M. H. ROSK.)

Si l'oxyde de plomb est mélangé avec des acides ou d'autres substances organiques, on obtiendrait par la calcination un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique. Dans ce cas, pour avoir exactement la quantité d'oxyde de plomb, on pèse le composé sur un verre de montre taré, on

chauffe à la lampe jusqu'à ce que la combinaison commence à devenir incandescente et on laisse la chaleur s'amoinrir. On pèse le résidu qui est un mélange d'oxyde et de plomb métallique, puis on le traite par l'acide acétique étendu : l'oxyde de plomb se dissout d'abord, et, lorsqu'on ajoute une plus grande quantité d'acide, le plomb à l'état pulvérulent se réunit en une masse qu'on sépare par décantation. En retranchant du poids du mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique le poids du plomb métallique, on obtient le poids de l'oxyde de plomb du résidu. D'autre part, à 100 parties de plomb réduit, on ajoute 7,725 parties d'oxygène et l'on a ainsi la quantité d'oxyde de plomb correspondant au plomb réduit, et partant, la totalité de l'oxyde de plomb qui entrait dans le composé.

(BERZELIUS.)

On peut modifier ce procédé comme il suit : on mélange la combinaison à analyser avec deux ou trois fois son volume de poussière de sable quartzé ; on grille à la lampe le mélange placé sur une petite capsule de porcelaine tarée, jusqu'à ce que le tout soit transformé en une poudre d'un jaune pur, et que le résidu ne produise plus d'étincelle lorsqu'on l'agite. La différence de poids, après le refroidissement, donne immédiatement le poids de la substance organique. On pèse le résidu que l'on traite par l'acide acétique étendu et on sépare, au moyen de l'eau, l'acétate de plomb qui s'est produit. On traite le résidu par l'acide azotique pour s'assurer que, outre le quartz, il ne contient plus de plomb.

(M. BRUNNER.)

On peut aussi, sans ajouter de sable quartzé, transformer en oxyde de plomb la combinaison à analyser en la chauffant d'abord légèrement dans un creuset de porcelaine fermé jusqu'à ce que la substance organique soit tout à fait carbonisée ; on enlève ensuite le couvercle du creuset et on agite la masse qui devient incandescente et se change en un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique joint à un peu de charbon. On projette alors dans le creuset retiré du feu un peu d'azotate d'ammoniaque ; on remet le couvercle du creuset et on calcine avec précaution jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer aucune vapeur d'acide hypoazotique. Tout le plomb est transformé ainsi en oxyde de plomb.

(M. DULK.)

Si l'oxyde de plomb est combiné avec une substance organique qui soit volatile lorsqu'elle est libre, ou qui puisse être transformée en substance volatile par l'action de l'acide sulfurique, on traite par cet acide la combinaison à analyser et on chauffe le tout jusqu'à ce que la substance organique et l'excès d'acide sulfurique se soient volatilisés ; on obtient ainsi du sulfate de plomb et on déduit du poids de ce corps la quantité d'oxyde de plomb.

On précipite très-souvent l'oxyde de plomb par l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de plomb. La précipitation est plus complète dans des dissolutions neutres. Ordinairement on recueille sur un filtre taré le sulfure de plomb, et on le dessèche à 100° pour déduire de son poids

celui de l'oxyde de plomb ou celui du plomb. On n'obtient cependant pas de cette manière des résultats exacts, car le sulfure de plomb exposé à 100° au contact de l'air s'oxyde et augmente de poids.

La détermination du plomb à l'état de sulfure en le desséchant à 100° et en le pesant ne peut pas avoir lieu lorsque le sulfure est mélangé avec du soufre. Dans ce cas, on transformait autrefois le sulfure en sulfate de plomb. A cet effet, on desséchait le sulfure sur lequel on versait avec précaution de l'acide azotique : on additionnait le tout de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, et on chauffait jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus de vapeurs acides; on calcinait ensuite légèrement le sulfate obtenu. On transformait aussi quelquefois le sulfure en chlorure en le chauffant avec de l'acide chlorhydrique concentré; puis on changeait ce chlorure en sulfate de plomb en le faisant chauffer avec de l'acide sulfurique concentré.

Cette transformation du sulfure en sulfate de plomb n'est cependant pas nécessaire; on peut déterminer le plomb à l'état de sulfure, en le desséchant, en opérant à part la combustion du filtre, en mélangeant le sulfure desséché et la cendre du filtre avec un-peu de soufre en poudre et en calcinant le mélange au rouge dans un courant d'hydrogène au moyen de l'appareil de la page 20 (tome III, 1<sup>re</sup> partie). Lorsque deux traitements successifs ont présenté le même poids, on peut être sûr qu'on a obtenu la quantité exacte de sulfure de plomb et on peut alors en déduire celle de l'oxyde.

On a proposé de précipiter l'oxyde de plomb à l'état de chromate, au moyen du chromate neutre de potasse. Lorsque la dissolution contient de l'acide libre, il faut ajouter de l'acétate de soude; la précipitation du plomb par le chromate de potasse s'opère ensuite très-bien en présence de l'acide acétique. On dessèche ce chromate à 100° et on le pèse.

Dans beaucoup de combinaisons du plomb, on peut déterminer très-facilement la quantité de plomb métallique qu'elles renferment par une pesée directe. On fait fondre le composé plombifère avec du cyanure de potassium dans un petit creuset de porcelaine muni d'une bonne couverture. Si l'on fait fondre à la lampe et au contact de l'air l'oxyde de plomb, le sulfate ou le phosphate de plomb, avec environ cinq fois son poids de cyanure de potassium, la totalité du plomb est réduite à l'état métallique.

(M. H. ROSE.)

Suivant MM. Rivot, Beudant et Daguin, on peut précipiter complètement l'oxyde de plomb contenu dans une dissolution, à l'état d'acide plombique pur  $PbO^2$ , en ajoutant à la liqueur un oxyde alcalin, en chauffant et faisant passer du chlore dans la dissolution maintenue chaude. Mais cette méthode ne doit jamais être employée lorsque la combinaison contient encore d'autres oxydes métalliques outre l'oxyde de plomb. L'acide pur, en effet, à mesure qu'il se forme, se combine toujours avec des quantités plus ou moins grandes de ces oxydes.



## DOSAGE DES DEGRÉS SUPÉRIEURS D'OXYDATION DU PLOMB.

Pour déterminer les degrés supérieurs d'oxydation du plomb, on peut les calciner et les transformer ainsi en oxyde. Si la substance qui les contient ne peut être calcinée sans inconvénient, on doit la chauffer pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique; on obtient du chlorure de plomb et un dégagement de chlore; on peut ensuite dissoudre le chlorure de plomb dans une grande quantité d'eau. En déterminant par les procédés volumétriques la quantité de chlore qui s'est dégagée, on peut en déduire celle de l'oxygène que contient le degré supérieur d'oxydation du plomb, ainsi qu'on l'a expliqué pour le manganèse.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DU PLOMB ET DU BISMUTH.

Bien que l'oxyde de plomb et ses combinaisons avec les acides soient complètement solubles dans la potasse hydratée, tandis que l'oxyde de bismuth y est insoluble, il est cependant impossible de séparer ces deux oxydes au moyen de ce réactif, même par une ébullition prolongée de la liqueur : l'oxyde de bismuth, qui reste comme résidu insoluble, retient, en effet, une quantité considérable d'oxyde de plomb. Les méthodes qu'on doit préférer pour effectuer cette séparation sont les suivantes :

1° Si les deux oxydes se trouvent dans une dissolution acide étendue, on évapore pour ramener la liqueur à un petit volume et on ajoute une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour que tout l'oxyde de bismuth reste dissous, tandis que l'oxyde de plomb se sépare en partie à l'état de chlorure. On traite alors le liquide par l'acide sulfurique étendu et on laisse le tout en contact pendant quelque temps, en ayant soin de remuer fréquemment. En ajoutant de l'alcool d'une densité de 0,8, le sulfate de plomb se dépose au fond du vase. On filtre et on lave le sulfate d'abord avec de l'alcool auquel on a joint quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis avec de l'alcool pur; son poids après calcination fait connaître la quantité d'oxyde de plomb de la liqueur à analyser.

La liqueur filtrée, additionnée d'une grande quantité d'eau, laisse déposer le bismuth à l'état d'oxychlorure, que l'on réduit au moyen du cyanure de potassium, pour déterminer le bismuth qu'il renferme.

2° On dissout les deux métaux ou leurs oxydes dans de l'acide azotique étendu d'une petite quantité d'eau. On verse dans la dissolution de l'acide chlorhydrique, de manière à transformer complètement les azotates en chlorures; on traite le tout par l'alcool anhydre : le chlorure de bismuth se dissout, tandis que le chlorure de plomb reste insoluble. La liqueur doit contenir un excès d'acide chlorhydrique qui, cependant, ne doit pas être trop considérable.

Même lorsqu'on opère avec de grandes précautions, cette méthode ne donne pas des résultats aussi exacts que ceux de la précédente.

Au lieu d'alcool anhydre, on ne doit pas employer de l'alcool contenant

de l'éther, parce que le chlorure de plomb ne parait pas aussi insoluble dans un tel mélange que dans l'alcool pur et concentré.

On ne doit pas non plus opérer au moyen de l'alcool la séparation de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de bismuth sous forme d'azotate; car l'azotate de plomb n'est pas complètement insoluble dans l'alcool, même à l'état de concentration.

3° Une troisième méthode par laquelle on peut séparer l'oxyde de plomb de l'oxyde de bismuth consiste à traiter la dissolution à la température ordinaire par le carbonate de baryte, qui précipite l'oxyde de bismuth sans attaquer l'oxyde de plomb. Mais ce procédé d'analyse ne donne pas des résultats très-exacts.

4° On précipite le bismuth et le plomb par le carbonate d'ammoniaque; les deux carbonates métalliques sont dissous dans l'acide acétique. On plonge dans la liqueur une lame de plomb pur qui précipite complètement le bismuth au bout de quelques heures; on recueille sur un filtre le bismuth précipité, on le lave avec de l'eau distillée et bouillie, on le dissout dans l'acide azotique et on le dose à la manière ordinaire.

Dans la dissolution séparée du bismuth métallique, on précipite l'oxyde de plomb par le carbonate d'ammoniaque, et le dépôt est lavé, calciné et pesé. La perte subie par la lame de plomb employée indique la quantité de plomb qui s'est dissoute dans la liqueur et qui doit être retranchée du poids du plomb déduit du carbonate. (M. ULLGREN.)

5° Si le plomb et le bismuth sont à l'état métallique, on peut opérer leur séparation en faisant passer du chlore sur l'alliage chauffé par une petite lampe: le chlorure de bismuth se volatilise, tandis que le chlorure de plomb reste comme résidu. On fait passer le chlorure de bismuth dans de l'eau contenant assez d'acide chlorhydrique pour que tout le chlorure reste dissous. Dans cette dissolution, on l'y précipite à l'état d'oxychlorure en ajoutant une grande quantité d'eau.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DU PLOMB ET DE L'ANTIMOINE.

La séparation du plomb et de l'antimoine s'effectue par les méthodes qui ont été indiquées lors de la séparation de l'antimoine et du cadmium (page 863).

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE PLOMB ET DE L'ACIDE TITANIQUE.

On peut employer les mêmes méthodes que pour la séparation de l'acide titanique et de l'oxyde de cadmium. (page 833).

#### SÉPARATION DU PLOMB ET DE L'ÉTAIN.

Si la combinaison est oxydée et si elle est soluble dans les acides, et notamment dans l'acide chlorhydrique, on peut opérer la séparation des deux métaux par l'ammoniaque ou par le sulfure d'ammonium.

Les alliages de plomb et d'étain, une fois concassés, peuvent aussi très-bien être décomposés par un mélange de soufre et de carbonate de soude.

Ce mode d'opérer est plus avantageux que celui qui consiste à oxyder l'alliage par l'acide azotique, et à séparer l'acide stannique de l'oxyde de plomb au moyen de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE PLOMB ET DE L'ACIDE VANADIQUE.

L'oxyde de plomb que l'on rencontre dans la nature à l'état de combinaison avec l'acide vanadique ne peut pas, suivant Berzelius, en être séparé par l'ébullition avec un carbonate alcalin. On ne réussit pas mieux au moyen de l'acide sulfurique, même lorsque la substance à analyser a été préalablement dissoute dans l'acide azotique étendu.

Pour effectuer cette séparation, il faut faire fondre la combinaison avec du bisulfate de potasse. En traitant par l'eau la masse fondue, l'excès de bisulfate alcalin et le vanadate de potasse produit se dissolvent, tandis qu'il reste du sulfate de plomb comme résidu insoluble.

Si le vanadate de plomb contient du chlorure de plomb, ce qui a précisément lieu pour le vanadate naturel, on dissout la combinaison dans l'acide azotique étendu, et on précipite le chlore de la liqueur au moyen d'une dissolution d'azotate d'argent à l'état de chlorure d'argent que l'on pèse. On filtre et on précipite l'excès d'oxyde d'argent par l'acide chlorhydrique. On filtre de nouveau; on évapore, et, après addition d'acide sulfurique, on chauffe afin de séparer l'acide chlorhydrique et l'acide azotique. On ajoute ensuite du sulfate de potasse; on fait fondre le tout dans un creuset de platine, et on traite la masse fondue, comme il vient d'être indiqué.

Il est plus convenable de décomposer le vanadate de plomb naturel en le dissolvant dans l'acide azotique avec l'aide de la chaleur. Il se sépare ordinairement tout d'abord un peu d'acide vanadique de couleur rougeâtre; mais cet acide se redissout plus tard dans l'acide azotique. On ajoute à la dissolution claire, de couleur jaune, un peu d'azotate d'argent pour déterminer la petite quantité de chlore qui peut s'y trouver. On sépare l'excès d'oxyde d'argent par l'acide chlorhydrique, et, par l'évaporation de la liqueur filtrée, il se dépose du chlorure de plomb. En évaporant à plusieurs reprises et en ajoutant chaque fois une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique, on s'efforce de séparer tout l'acide azotique; on ajoute alors de l'alcool, qui précipite l'oxyde de plomb à l'état de chlorure.

On peut aussi, après avoir ajouté l'acide azotique, évaporer à siccité et faire fondre le résidu avec de l'azotate de potasse ou de l'azotate de soude. La masse fondue est dissoute dans l'eau, et on en sépare l'acide vanadique à l'état de vanadate d'ammoniaque au moyen du chlorure d'ammonium. On ajoute à la liqueur filtrée une dissolution de magnésie,

puis un peu d'ammoniaque, et on y précipite ainsi l'acide phosphorique et l'acide arsénique qu'elle peut contenir. (M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'OXYDE DE PLOMB DES ACIDES MOLYBDIQUE ET TUNGSTIQUE.

Nous n'avons rien à ajouter à ce qui a été dit sur la séparation des deux acides indiqués et des oxydes métalliques, aux articles *Molybdène* et *Tungstène*.

## SÉPARATION DE L'OXYDE DE PLOMB ET DE L'OXYDE DE CADMIUM.

Pour séparer l'oxyde de plomb de l'oxyde de cadmium on les transforme en sulfates en ajoutant un léger excès d'acide sulfurique étendu à leur dissolution; le sulfate de cadmium reste dissous, tandis que le sulfate de plomb se précipite. Dans la liqueur filtrée, on précipite l'oxyde de cadmium par le carbonate de potasse ou par l'hydrogène sulfuré. Cette méthode ne donne pas des résultats rigoureux, parce que le sulfate de plomb n'est pas complètement insoluble dans l'eau.

On opère cette séparation exactement, lorsque, après avoir précipité l'oxyde de plomb par l'acide sulfurique étendu, on ajoute un peu d'alcool (un sixième ou un huitième de la dissolution), qui précipite en entier le sulfate de plomb.

Comme l'oxyde de plomb n'est pas précipité de ses dissolutions par le carbonate de baryte à la température ordinaire, tandis que l'oxyde de cadmium l'est au contraire, on peut, en s'appuyant sur cette propriété, opérer la séparation des deux oxydes. (M. H. ROSE.)

Si l'on soumet à l'action de la chaleur la dissolution du composé additionnée d'un excès de cyanure de potassium, tout le plomb se sépare, tandis que le cadmium reste dissous à l'état de cyanure double de potassium et de cadmium. On peut précipiter le cadmium, soit en traitant la liqueur par l'hydrogène sulfuré, soit en faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique et en précipitant l'oxyde de cadmium par une dissolution de carbonate de potasse. Comme le précipité plombique contient toujours de la potasse, on le dissout dans l'acide azotique et on précipite l'oxyde de plomb par l'oxalate ou par le carbonate d'ammoniaque.

(MM. FRESSENIUS ET HAIDLEN.)

## SÉPARATION DE L'OXYDE DE PLOMB DES OXYDES DE L'URANIUM.

On sépare l'oxyde de plomb des oxydes de l'uranium par les procédés déjà indiqués pour la séparation de l'oxyde de cadmium et de ces mêmes oxydes (page 647, tome III, 1<sup>re</sup> partie).

## SÉPARATION DU PLOMB ET DU CHROME.

L'oxyde de chrome n'étant pas modifié par l'action du gaz hydrogène sulfuré, on peut au moyen de ce gaz séparer l'oxyde de plomb de l'oxyde de chrome. L'acide chromique, lui, est transformé en sesquioxyde

de chrome qui reste dissous dans la liqueur acide; et, dans ce cas, il n'est pas possible de déduire du poids du sulfure obtenu la quantité d'oxyde de plomb qui entrerait dans la dissolution. Ce sulfure, en effet, est toujours mélangé de soufre. S'il s'agit de l'oxyde de chrome, le sulfure de plomb précipité par l'hydrogène sulfuré peut être calciné dans un courant d'hydrogène.

On peut encore séparer l'oxyde de chrome de l'oxyde de plomb en les transformant en chlorures par l'acide chlorhydrique, et en traitant ensuite par l'alcool. Le chlorure de plomb est insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré, tandis que le chlorure de chrome s'y dissout; on l'y précipite à l'état d'oxyde par l'ammoniaque. Il est toujours bon d'ajouter à la dissolution une goutte d'acide sulfurique étendu, afin de s'assurer qu'il n'y reste plus de trace d'oxyde de plomb.

On peut encore traiter la combinaison des deux oxydes par l'acide sulfurique étendu, en évaporant le tout à une température peu élevée; le sulfate de plomb se sépare, le sulfate de chrome reste dissous. On ajoute ensuite de l'alcool, et on lave le sulfate de plomb avec de l'alcool étendu. Dans la dissolution filtrée on précipite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque.

Lorsque l'acide chromique est en combinaison avec l'oxyde de plomb, on chauffe le composé avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool concentrés; il se dégage du chlorure d'éthyle, et en même temps l'acide chromique est transformé en oxyde de chrome, qui reste dissous, tandis que du chlorure de plomb est précipité. Du poids de ce chlorure desséché et pesé, on déduit la quantité d'oxyde de plomb. On peut aussi transformer le chlorure en sulfate, dont le poids fait connaître la quantité d'oxyde de plomb.

Le chromate de plomb que l'on rencontre dans la nature sous le nom de *plomb rouge*, peut être analysé de cette manière. Dans ce cas, il est nécessaire de réduire la substance à analyser en une poudre excessivement fine.

Quant au chromate de plomb du commerce, on peut très-bien le doser par l'acide oxalique, comme il a été expliqué au dosage de l'acide chromique (page 475 tome III, 1<sup>re</sup> partie), ou bien encore par la méthode volumétrique.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE PLOMB, DES OXYDES DU ZINC, DU COBALT, DU NICKEL, DU FER, DU MANGANÈSE, DES OXYDES TERREUX ET DES OXYDES AL-CALINS.

De tous les oxydes indiqués, l'oxyde de plomb pouvant seul être précipité par l'acide sulfhydrique, c'est sur cette propriété que s'appuie la méthode la meilleure et la plus ordinaire pour effectuer la séparation proposée. On acidifie par l'acide azotique la dissolution du composé, on étend d'eau et l'on fait passer le courant d'hydrogène sulfuré. On ne doit pas employer l'acide chlorhydrique pour acidifier la liqueur, car il pré-

cipiterait une partie du plomb à l'état de chlorure. Le précipité de sulfure de plomb est recueilli sur un filtre et lavé ; comme il renferme souvent du soufre provenant de la décomposition de l'acide sulfhydrique, on le transforme en sulfate en le traitant par l'acide azotique fumant ; vers la fin de l'opération, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, et on calcine peu à peu jusqu'au rouge de manière à chasser complètement l'excès d'acide. Il ne reste plus qu'à peser le sulfate de plomb.

On peut aussi, après dessiccation du sulfure, mélanger le résidu avec du soufre, et y déterminer la quantité de sulfure de plomb par la calcination dans une atmosphère de gaz hydrogène, au moyen de l'appareil de la page 20 (Tome III, 1<sup>re</sup> partie).

On peut encore séparer l'oxyde de plomb de la plupart des oxydes indiqués, en traitant la dissolution par l'acide sulfurique, en y ajoutant de l'alcool et en précipitant ainsi l'oxyde de plomb. Les sulfates des autres oxydes restent dissous dans l'eau, pourvu que la quantité d'alcool n'ait pas été trop considérable. On opère, dans ce cas, comme pour la séparation de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de cadmium (page 927), ou plutôt comme pour la séparation de la magnésie et de la chaux par l'acide sulfurique et l'alcool. On doit surtout employer cette méthode pour séparer l'oxyde de plomb de l'oxyde de zinc.

La séparation de l'oxyde de plomb et de la plupart des oxydes indiqués peut encore se faire en traitant par l'acide chlorhydrique la dissolution qui les contient ; on sépare ensuite par l'alcool concentré le chlorure de plomb des autres chlorures, qui sont presque tous solubles dans l'alcool.

Comme plusieurs bases faibles, telles que le sesquioxyde de fer, l'alumine, etc., sont précipitées complètement par le carbonate de baryte à la température ordinaire, on emploie aussi ce réactif pour les séparer de l'oxyde de plomb.

(M. H. ROSE.)

CHLORURE DE PLOMB. PbCl.

Pb.....	1294,50		74,49
Cl. ....	443,20		25,51
	1737,70		100,00

Le chlorure de plomb est blanc, à peine soluble dans l'eau ; il exige environ 33 fois son poids d'eau bouillante pour se dissoudre ; il est encore moins soluble dans l'eau froide : 1 partie de chlorure de plomb se dissout dans 135 parties d'eau froide.

Ce corps cristallise en prismes aciculaires hexaédriques ou en écailles micacées. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et bouillant ; il est insoluble dans l'alcool.

Le chlorure de plomb entre en fusion au-dessous du rouge, et se prend par le refroidissement en une masse grise, transparente, flexible, pou-

vant se couper au couteau, à laquelle les anciens chimistes avaient donné le nom de *plomb corné*. Il se volatilise à la chaleur rouge, et répand des vapeurs blanches abondantes.

Les alcalis et les carbonates alcalins le font d'abord passer à l'état d'oxychlorure, et le décomposent ensuite complètement.

Le chlorure de plomb absorbe le chlore en présence de l'eau et des chlorures alcalins; on obtient ainsi une liqueur jaune qui donne avec les alcalis un précipité d'acide plombique et qui paraît contenir en dissolution un perchlorure de plomb  $PbCl^2$ . (MM. SOBRERO ET SELMI.)

PRÉPARATION. — On peut obtenir le chlorure de plomb en dissolvant le plomb ou mieux l'oxyde de plomb dans l'acide chlorhydrique bouillant; il se forme aussi directement par l'action du chlore sur le plomb chauffé au rouge.

Le chlorure de plomb est préparé par double décomposition, en versant du sel marin dans une dissolution concentrée d'un sel de plomb.

On obtient le chlorure de plomb cristallisé en le faisant dissoudre à chaud dans l'acide azotique ou dans l'acide chlorhydrique, et en laissant refroidir lentement la liqueur.

#### OXYCHLORURES DE PLOMB.

L'oxychlorure de plomb, qui a pour formule  $PbCl, 7PbO$ , est connu sous les noms de *jaune minéral*, *jaune de Paris*, *jaune de Véron*, *jaune de Turner*, *jaune de Kessler*.

Ce composé possède une belle couleur d'un jaune d'or. Il est très-fusible, et passe au travers des creusets, quand il est fondu. Il peut cristalliser par le refroidissement en octaédres volumineux.

On l'obtient par les méthodes suivantes :

1° En fondant 1 partie de chlorure de plomb avec 6 ou 8 parties de litharge ou de massicot;

2° En fondant au rouge vif un mélange de 10 parties de litharge et 7 parties de sel ammoniac, ou de 4 parties de minium et 1 partie de sel ammoniac;

3° En décomposant le sel marin par la litharge en présence de l'eau; la litharge, délayée en consistance de bouillie avec le quart de son poids de sel marin, se transforme en un hydrate d'oxychlorure de plomb qui est blanc, et devient d'un très-beau jaune par la calcination.

Il existe dans la nature deux oxychlorures de plomb :  $PbO, PbCl$  et  $(PbO)^2, PbCl$ .

Lorsqu'on mêle des sous-sels de plomb avec des chlorures métalliques, on obtient un oxychlorure qui a pour formule  $(PbO)^2, PbCl$ .

Le chlorure et l'oxyde de plomb paraissent s'unir en toutes proportions par la voie sèche.

CHLOROSULFURE DE PLOMB.

On obtient une combinaison jaune rougeâtre de chlorure et de sulfure de plomb, quand on fait digérer du sulfure de plomb récemment précipité avec une dissolution de chlorure de plomb, ou quand on précipite, par une petite quantité d'acide sulfhydrique, une dissolution étendue et acide de chlorure de plomb. Ce précipité présente souvent une teinte d'un rouge vif qui parait due à la formation d'un persulfure de plomb très-peu stable; cette coloration se manifeste surtout lorsque la dissolution de plomb contient un corps oxydant, comme l'acide azotique, qui décompose l'acide sulfhydrique en mettant du soufre en liberté. La dissolution du chlorure de plomb dans l'acide chlorhydrique concentré n'est pas précipitée par l'acide sulfhydrique; quand on la sature de ce gaz et qu'on la verse dans une grande quantité d'eau, on voit se former un précipité rouge qui devient noir au bout de quelques instants.

BROMURE DE PLOMB. PbBr.

Ce composé ressemble au chlorure de plomb. Il est presque insoluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par le refroidissement en petites aiguilles blanches. Il n'absorbe pas de gaz ammoniac.

Le bromure de plomb, soumis à l'action de la chaleur, se fond en un liquide rouge qui devient jaune-citron en se solidifiant. Il se combine avec l'oxyde de plomb, et forme ainsi un composé PbBr, PbO, qui est blanc à l'état hydraté, et jaune à l'état anhydre.

Le bromure de plomb est obtenu par double décomposition, en versant du bromure de potassium dans un sel de plomb soluble.

IODURE DE PLOMB. Pbl.

Pb.....	1294,50	44,04
I.....	1586,00	55,06
	2880,50	100,00

On prépare ce corps par double décomposition, en précipitant un sel de plomb par l'iodure de potassium. Il est d'un beau jaune-citron; à peine soluble dans l'eau froide, il se dissout sensiblement dans l'eau bouillante qui le laisse déposer par le refroidissement en belles écailles hexagonales d'un jaune d'or.

Comme l'iodure d'argent, il serait décomposé par l'action des rayons solaires. (M. ROUSSIEU.)

On connaît plusieurs combinaisons d'iodure et d'oxyde de plomb: 1° le composé Pbl, PbO, HO, qui prend naissance lorsqu'on précipite par l'iodure de potassium un mélange d'acétate et de sous-acétate de plomb, en faisant bouillir le précipité avec de l'eau.



2° L'oxyiodure  $PbI, 2PbO, HO$ , qu'on obtient en précipitant, au contraire, l'iodure de potassium par l'acétate de plomb.

3° La combinaison  $PbI, 5PbO, HO$ , qui se forme quand on précipite l'iodure de potassium par l'acétate de plomb à 6 équivalents de base.

Ces trois sels sont d'un jaune pâle, pulvérulents et insolubles dans l'eau bouillante. Jusqu'à 200° environ, ils conservent leur équivalent d'eau.

(M. DENOT.)

4° Lorsqu'on traite une dissolution bouillante d'iodure de plomb par l'ammoniaque, il se sépare un quatrième composé  $PbI, 3PbO, 2HO$ .

(M. KUHN.)

L'iodure de plomb s'unit aussi au chlorure et au carbonate de plomb, et forme les composés  $PbI, 2PbCl$  et  $PbI, (PbO, CO_2)$ .

(M. POGGIALE.)

M. Domeyko a fait connaître une nouvelle espèce minéralogique formant des croûtes amorphes de 2 millimètres d'épaisseur sur la galène, et pouvant être représentée par la formule  $PbI, PbCl_2, 3PbO$ ; elle constitue donc un *oxychloroiodure de plomb*.

L'acide iodhydrique étendu dissout l'iodure de plomb à l'aide de la chaleur et laisse déposer des aiguilles blanches dont la composition est représentée par  $PbI, HI$ .

L'iodure de plomb se combine avec plusieurs iodures, et principalement avec les iodures alcalins, pour former des iodures doubles : la potasse caustique le dissout en le décomposant.

L'iodure double de plomb et de potassium  $2PbI, KI$ , est obtenu en dissolvant 2 équivalents d'iodure de plomb et 4 équivalent d'iodure de potassium dans l'eau bouillante. Le sel se dépose, par le refroidissement, en grandes lamelles hexagonales, jaunes, brillantes.

Quand on dissout ce composé dans une solution chaude d'iodure de potassium, il se dépose des aiguilles blanches, soyeuses, d'un nouveau sel double  $PbI, 2KI$ .

(M. BOULLAY, jeune.)

L'iodure de sodium et de plomb a pour formule  $NaI, 2PbI$ .

L'iodure de plomb forme avec le sel ammoniac une combinaison incolore représentée par  $(AzH_3, HCl), PbCl, 2HO$ ; elle est décomposée par l'eau qui dissout le sel ammoniac et laisse l'iodure de plomb.

L'iodure de plomb produit, avec le chlorhydrate d'ammoniaque, un autre sel double cristallisé en longues aiguilles jaunes, qu'on obtient en abandonnant à un refroidissement lent une dissolution bouillante d'acétate de plomb, d'iodure de potassium et de sel ammoniac. Ce composé a pour formule :  $(PbI)_2, (AzH_3, HCl)_3$ .

(M. VÖELCKEL.)

#### IODURE DE PLOMB BLEU.

Ce composé a été décrit par M. Berthémot. On l'obtient en précipitant une dissolution d'acétate de plomb tribasique par un mélange de biiodure de potassium et de carbonate de potasse contenant 1 équivalent

de biiodure pour 4 équivalents de carbonate de potasse. Cette combinaison bleue a pour formule :  $PbI_2(PbO, I)_2(PbO, CO_2)^4$ . (M. FILHOL.)

On obtient encore des combinaisons bleues contenant de l'iode et du plomb :

1° En arrosant de l'hydrate d'oxyde de plomb avec une dissolution alcoolique d'iode, en ajoutant au mélange quelques gouttes d'acétate de plomb, et en le chauffant à une douce chaleur jusqu'à ce que le composé soit devenu bleu ;

2° En broyant de l'oxyde de plomb, préparé par voie humide, avec le quart de son poids d'iode, et en faisant bouillir le mélange pour volatiliser l'excès d'iode ; il se forme d'abord un précipité rouge qui devient bleu par une ébullition prolongée.

#### FLUORURE DE PLOMB. $PbFI$ .

Ce corps est blanc, amorphe, presque insoluble dans l'eau et dans l'acide fluorhydrique : il se dissout dans les acides azotique et chlorhydrique. On l'obtient en précipitant l'acétate de plomb par l'acide fluorhydrique ou par un fluorure soluble. Le fluorure de plomb s'unit par voie de fusion avec les fluorures de sodium et de baryum.

Une étude du fluorure de plomb a permis de constater dans ce sel quelques propriétés nouvelles. (FREMY.)

Le fluorure de plomb, qui est amorphe au moment de sa précipitation, éprouve au bout d'un certain temps une modification moléculaire et devient alors cristallin. Pour l'obtenir à l'état de pureté, on doit le préparer en faisant agir directement de l'acide fluorhydrique en excès sur de l'oxyde de plomb hydraté : quand on le produit par double décomposition, il retient toujours une certaine quantité du sel qui a été employé pour le préparer.

Le fluorure de plomb est décomposé, sous l'influence d'une température rouge, par l'oxygène, l'hydrogène, le chlore et la vapeur de soufre.

On obtient un oxyfluorure de plomb en fondant du fluorure de plomb avec de l'oxyde de plomb, ou en traitant le fluorure de plomb par l'ammoniaque caustique. Ce composé est beaucoup plus soluble que le fluorure de plomb ; sa dissolution a une saveur astringente ; elle absorbe l'acide carbonique de l'air et laisse déposer un précipité de carbonate de plomb.

Le fluorure de plomb forme avec le chlorure de plomb un sel double qu'on prépare en précipitant une solution de chlorure de plomb par du fluorure de sodium, ou bien en mêlant de l'acétate de plomb avec une dissolution mixte de 2 parties de fluorure de sodium et de 3 parties de sel marin. Ce composé, dont la formule est  $PbFI, PbCl$ , se dissout légèrement dans l'eau et fond à une température élevée.

On connaît encore trois combinaisons de fluorure de plomb avec les fluorures de bore, de silicium et de titane.

Le sel double de bore et de plomb,  $PbFl, BoFl^2$ , est un corps cristallisé, d'une saveur douce, légèrement acide et astringente. L'eau et l'alcool lui font subir une décomposition partielle ; il se forme une dissolution acide et il reste une poudre blanche. On le prépare en ajoutant du carbonate de plomb à de l'acide hydrofluoborique jusqu'à ce qu'on aperçoive le précipité. La liqueur, évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, dépose de longs cristaux prismatiques.

Le fluorure double de silicium et de plomb  $3PbFl, 2SiFl^2$ , est un sel très-soluble, et se dessèche en une masse gommeuse qui se redissout complètement.

Quant au composé des deux fluorures de plomb et de titane, il se dissout aussi très-facilement dans l'eau, et se dépose, pendant l'évaporation, en petits cristaux incolores.

#### CYANURE DE PLOMB. $PbCy$ .

Le cyanure de plomb est un précipité blanc, amorphe, qu'on obtient en traitant un sel de plomb par le cyanure de potassium. Il ne se combine pas avec les cyanures alcalins ni avec les cyanures terreux ; mais il forme des cyanures doubles,  $PbCy, MCy$ , avec la plupart des autres métaux (fer, nickel, cobalt, zinc, or, etc.).

Lorsqu'on précipite une dissolution ammoniacale d'acétate de plomb par l'acide cyanhydrique, on obtient la combinaison  $PbCy, PbO, HO$ .

(M. KUGLER.)

#### SULFOCYANURE DE PLOMB. $PbCyS^2$ .

Quand on mêle une dissolution d'acétate de plomb avec une dissolution de sulfocyanure de potassium, au bout de quelque temps on voit apparaître dans la liqueur une foule de petits cristaux jaunes et brillants de sulfocyanure de plomb. Ils sont à peine solubles dans l'eau froide, et se décomposent quand on les traite par l'eau bouillante.

Le sulfocyanure de plomb se décompose sous l'influence de la chaleur : il se dégage du soufre, de l'azote et du sulfure de carbone ; il reste du sulfure de plomb d'un éclat métallique.

On obtient un oxysulfocyanure de plomb  $PbCyS^2, PbO, HO$ , sous la forme d'un précipité blanc, caséux, en traitant l'acétate de plomb basique ou l'acétate neutre mêlé d'ammoniaque par le sulfocyanure de potassium.

(M. LIEBIG.)

#### SULFURE DE PLOMB. $PbS$ .

Pb.....	1294,50	86,62
S.....	200,00	13,38
	<hr/>	<hr/>
	1494,50	100,00

Le sulfure de plomb, appelé ordinairement *galène*, est le minerai de

plomb le plus commun et presque le seul que l'on exploite pour en retirer le métal.

La galène est d'un gris bleuâtre métallique, très-éclatant ; elle est fragile. Ses formes cristallines dérivent du cube. Sa densité est égale à 7,583 ; elle est moins fusible que le plomb ; on ne peut la maintenir en fusion dans les creusets parce qu'elle les traverse. La galène se décompose en partie par la chaleur : une portion se réduit en vapeur, et il reste du sous-sulfure de plomb ; elle se volatilise plus facilement dans un courant de gaz.

L'hydrogène lui enlève son soufre sous l'influence de la chaleur ; la vapeur d'eau la décompose en formant de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré, et laisse du plomb métallique.

Le grillage transforme la galène en un mélange d'oxyde et de sulfate de plomb ; il se dégage de l'acide sulfureux.

L'acide azotique attaque facilement la galène, et la change en sulfate de plomb. Les autres acides n'exercent pas d'action sensible sur elle ; l'acide chlorhydrique la transforme cependant à la longue en chlorure de plomb. L'acide sulfurique concentré et bouillant produit, avec la galène, du sulfate de plomb et de l'acide sulfureux.

Plusieurs métaux, tels que le fer, le cuivre, le zinc, l'étain, décomposent la galène sous l'influence de la chaleur ; le fer en sépare le plomb à l'état de pureté.

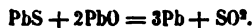
Le plomb chauffé avec la galène forme des sous-sulfures qui constituent en grande partie les *mattes plombeuses* des usines. Ces sous-sulfures peuvent être représentés par les formules  $Pb^4S$  et  $Pb^3S$ .

Les alcalis et les terres alcalines décomposent par voie sèche le sulfure de plomb, en éliminant du plomb pur, et forment une scorie de couleur grise qui contient du sulfate de plomb et un composé de sulfure de plomb et de sulfure alcalin.

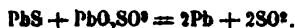
Le nitre, fondu en proportion convenable avec le sulfure de plomb, le décompose et donne du plomb métallique, qui provient de la réaction du sulfate de plomb, qui se forme d'abord, sur le sulfure non décomposé.

Plusieurs oxydes réagissent sur la galène par la voie sèche et en séparent du plomb ; ces oxydes se trouvent ramenés à l'état métallique ou bien au minimum d'oxydation : tels sont les oxydes de fer, de manganèse, de cuivre.

La litharge décompose facilement le sulfure de plomb, sous l'influence de la chaleur, et produit de l'acide sulfureux et du plomb métallique :



En chauffant au rouge un mélange de galène et de sulfate de plomb, on obtient aussi de l'acide sulfureux et du plomb métallique :



Ces deux dernières réactions servent de base à la métallurgie du plomb.

Sous l'influence du chlorure de phosphore, la galène se transforme d'abord en un produit rouge dû sans doute à une combinaison de chlorure et de sulfure de plomb, et qui finit par se convertir en chlorure de plomb blanc.

(M. WEBER.)

**PRÉPARATION.** — On obtient artificiellement le sulfure de plomb en faisant agir 1 partie de soufre sur 3 parties de plomb en grenailles ; ces deux corps se combinent avec une vive ignition. Le sulfure de plomb prend encore naissance lorsqu'on traite un sel de plomb par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure soluble. Le sulfure de plomb obtenu par la voie sèche se présente sous la forme d'une masse poreuse, grise, qui contient des traces d'hydrogène et qui prend une texture cristalline et un bel éclat métallique lorsqu'elle est chauffée en vase clos jusqu'au rouge blanc.

**ÉTAT NATUREL.** — La galène se trouve en filons, et quelquefois en amas dans les terrains primitifs. Elle apparaît ordinairement sous ce mode de gisement dans les terrains intermédiaires ou dans les premières couches des dépôts secondaires.

On distingue surtout deux variétés de galène : le sulfure lamellaire à grandes et à petites facettes et le sulfure compacte.

La galène à petites facettes est souvent plus riche en argent que celle dont les cristaux sont volumineux.

**USAGES.** — Le sulfure de plomb est surtout employé pour extraire le plomb métallique. Les potiers de terre s'en servent sous le nom d'*alquifoux*, pour vernir leurs poteries.

#### PERSULFURE DE PLOMB.

Lorsqu'on verse une dissolution de persulfure de potassium dans un sel de plomb, il se produit un précipité rouge-brun que l'on considère généralement comme un persulfure de plomb. Ce composé est très-peu stable ; il se décompose spontanément en protosulfure noir et en soufre.

#### PHOSPHURE DE PLOMB.

Le plomb a peu d'affinité pour le phosphore. Quand on distille dans une cornue de grès un mélange de charbon et de phosphate de plomb, ce sel est décomposé ; il se dégage de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, et, au lieu de phosphore de plomb, il reste dans la cornue du plomb ne contenant que des traces de phosphore : cette réaction est utilisée en Allemagne pour préparer le phosphore au moyen du phosphate de plomb.

Le phosphore paraît se combiner avec le plomb dans quelques circonstances. Quand on mêle à un sel de plomb du phosphore dissous dans l'éther ou qu'on y fait passer un courant d'hydrogène phosphoré, il se forme un précipité noir de phosphore de plomb.

Le phosphore de plomb est un peu plus blanc que le plomb ; il peut se couper au couteau, mais il se brise par le choc du marteau.

## ARSENIURE DE PLOMB.

Le plomb s'unit directement par voie sèche à l'arsenic, et peut en retenir les 20 centièmes environ de son poids. L'acide arsénieux, chauffé avec le plomb, produit de l'arséniure et de l'arséniate de plomb. Cet arséniure est cassant et d'une texture lamelleuse.

L'addition d'une très-petite quantité d'arsenic au plomb donne à ce métal la propriété de former aisément des gouttelettes arrondies quand il est fondu ; aussi introduit-on dans le plomb de chasse 1 ou 2 millièmes d'arsenic.

## SÉLÉNIURE DE PLOMB.

Le plomb et le sélénium se combinent avec dégagement de lumière, et produisent, par leur union, une masse poreuse, d'un gris clair, qui n'entre pas en fusion à la chaleur rouge. Elle est molle, et prend avec le poli, une couleur blanche argentine.

Le plomb pur se combine, à une température élevée, avec une petite quantité de sélénium de plomb, qui le rend plus blanc et diminue sa fusibilité et sa ductilité.

On rencontre le sélénium de plomb dans le Hartz, dans la galène cubique, conchoïde, des mines de cuivre, à Atwidaberg et à Fahlun.

Lorsqu'on précipite une dissolution de sélénocyanure de potassium par l'acétate de plomb, on obtient un dépôt jaune-citron ayant pour formule  $PbCySe$ . Ce corps est soluble dans l'eau bouillante qui le décompose en partie ; de belles aiguilles se séparent de la liqueur par le refroidissement.

(M. CROOKES.)

## TELLURURE DE PLOMB.

Le tellurure de plomb est un minéral qu'on trouve à Nagyag, dans la Pensylvanie, et dans la mine Savodinsky, dans l'Altaï. Il ressemble à la galène, avec un éclat plus argentin. On le représente par la formule  $PbTe$ .

## CARBURE DE PLOMB.

Le carbone se combine aisément avec le plomb au moment où ce dernier se réduit. Un mélange trituré d'oxyde de plomb et de charbon en poudre, calciné dans un creuset ouvert, donne une poudre noire de carbure de plomb.

Le cyanure de plomb chauffé en vase clos donne du carbure de plomb, et il se dégage de l'azote. Les résidus qui proviennent de la distillation sèche des sels de plomb à acides végétaux, consistent aussi en carbure de plomb parfois pyrophorique.

## BOROAZOTURE DE PLOMB.

La combinaison du plomb avec l'azoture de bore est obtenue en mêlant 3 équivalents de cyanure de plomb avec 2 équivalents d'acide borique anhydre. Le mélange est calciné au blanc dans un creuset bien couvert, puis, après l'avoir fait digérer avec l'acide azotique, on le lave et on le dessèche.

C'est un corps blanc pulvérulent, qui ne se dissout ni dans l'eau régale, ni dans les dissolvants alcalins. Il jouit d'une grande stabilité.

(M. BALMAIN.)

## ALLIAGES DE PLOMB.

Le plomb s'allie avec presque tous les métaux ; nous ne parlerons que des alliages qui sont employés dans l'industrie.

Le plomb donne facilement avec le zinc un alliage doué d'une certaine ductilité.

(M. GMELIN.)

En fondant un mélange composé de 1 partie de cadmium, 6 de plomb et 7 de bismuth, on obtient, d'après M. Wood, un alliage fondant vers 82° centigrades. La couleur de cet alliage est celle du platine ; il est très-ductile et a la dureté du bismuth.

Le tungstène s'allie au plomb ; 4 parties de plomb et 1 partie de tungstène forment un alliage d'un brun sale et foncé ayant peu d'éclat. Il est poreux et un peu malléable, mais il ne tarde pas à se réduire en paillettes.

Le molybdène en très-petite quantité rend le plomb plus blanc, tandis qu'une plus grande quantité de ce métal le rend noir et cassant.

(BERZELIUS.)

Le plomb forme avec l'étain différents alliages, qui sont moins brillants que l'étain, mais plus durs et plus fusibles que ce dernier métal. L'alliage composé de parties égales d'étain et de plomb sert à faire les soudures ; on lui a donné le nom de *soudure des plombiers*. Cet alliage est plus oxydable que chacun des métaux qui le constituent ; aussi l'emploie-t-on pour faire la *potée d'étain* (stannate de plomb), qui entre dans la composition des couvertes des faïences.

La fusibilité des alliages de plomb et d'étain varie beaucoup avec la proportion d'étain qu'ils contiennent :

L'alliage représenté par	Sn <sup>4</sup> Pb	fond à	194°
—	Sn <sup>4</sup> Pb	—	189
—	Sn <sup>3</sup> Pb	—	186
—	Sn <sup>2</sup> Pb	—	196
—	SnPb	—	241
—	SnPb <sup>2</sup>	—	289

On voit que l'alliage le plus fusible est celui dont la composition est comprise entre Sn<sup>4</sup>Pb et Sn<sup>3</sup>Pb.

(M. KUPFER.)

L'étain et ses alliages avec le plomb peuvent être ainsi classés quant à l'usage qu'on en fait pour la fabrication de différents objets :

1° L'étain pur, que l'on emploie pour la confection des menus ustensiles de cuisine;

2° L'alliage formé de 8 de plomb et de 92 d'étain, qui sert à fabriquer les robinets de fontaines, les plats, la vaisselle;

3° L'alliage contenant 20 de plomb et 80 d'étain, avec lequel on fabrique les cuillers, les flambeaux, les écritoires.

Lorsqu'on traite par l'acide acétique des alliages de plomb et d'étain, quelle que soit la proportion des deux métaux, on peut constater, contrairement à l'assertion de Proust, que le plomb entre toujours en dissolution en même temps que l'étain. Plus l'alliage est riche en plomb, plus il est attaqué rapidement par l'acide. Ce fait est très-important au point de vue de l'hygiène.

(M. A. PLEISCHL.)

M. Slater a fait connaître deux nouveaux alliages qui remplaceront, pense-t-il, le *britannia metal* et le *métal blanc*. Voici leur composition :

1° Étain.....	16 parties.	2° Étain.....	16 parties.
Zinc.....	3 —	Zinc.....	9 —
Plomb.....	4 —	Plomb.....	3 —

Un alliage de plomb et d'antimoine sert à la confection des caractères d'imprimerie. Il s'oxyde facilement quand on le chauffe au contact de l'air.

Les propriétés physiques de cet alliage sont d'une haute importance pour l'usage auquel on le destine. Il doit être très-fusible, pour qu'il puisse prendre avec précision la forme du moule; s'il est trop mou, il se déforme par l'action de la presse; lorsqu'il est trop dur, il coupe le papier. La proportion d'antimoine la plus convenable qu'il doit contenir est environ 18 p. 100. Du plomb renfermant 25 p. 100 d'antimoine devient déjà impropre à la fabrication des caractères d'imprimerie.

(M. STRENG.)

Le bismuth s'allie au plomb pour former une masse métallique gris foncé qui est malléable tant que la proportion de bismuth n'excède pas celle de plomb. Un alliage de 3 parties de plomb et de 2 de bismuth est dix fois plus tenace que le plomb pur.

(M. MUSCHENBROEK.)

Un alliage de 1 partie de plomb, 1 d'étain et 2 de bismuth est si fusible qu'il fond dans l'eau bouillante. Il change de volume par la chaleur d'une manière très-singulière.

(M. ERMAN.)

L'alliage formé de 8 parties de bismuth, 5 de plomb et de 3 d'étain, est également très-fusible; plongé rapidement dans l'eau froide et retiré aussitôt, il redevient assez chaud, au bout de quelques instants, pour brûler les doigts quand on le tient dans la main.

(NEWTON.)

AZOTATE DE PLOMB.  $PbO, AzO^4$ .

PbO.....	1394,50	.....	67,38
AzO <sup>4</sup> .....	675,00	.....	32,62
	<hr/>		<hr/>
	2069,50		100,00



On obtient l'azotate de plomb neutre en dissolvant dans l'acide azotique le plomb métallique, l'oxyde ou le carbonate de plomb.

L'azotate de plomb cristallise en octaèdres réguliers qui sont tantôt opaques, tantôt transparents et toujours anhydres; il est insoluble dans l'alcool, et se dissout dans 7 parties d'eau froide; il est plus soluble dans l'eau bouillante. Ses cristaux décrépitent quand on les jette sur des charbons ardents et en activent la combustion.

L'azotate de plomb est décomposé par la chaleur, dégage de l'oxygène et de l'acide hypo-azotique, et laisse un résidu d'oxyde de plomb. L'azotate de plomb sert, dans les laboratoires, à préparer l'acide hypo-azotique.

Il existe deux sous-azotates de plomb bien définis : l'un est bibasique,  $(\text{PbO})^2, \text{AzO}^3, \text{HO}$ , et l'autre est quadribasique,  $(\text{PbO})^4, \text{AzO}^5, 3\text{HO}$ . Le premier s'obtient facilement en faisant bouillir l'azotate neutre de plomb avec de l'oxyde ou du carbonate de plomb, et en abandonnant la liqueur au refroidissement; il se dépose en cristaux incolores et volumineux qui sont très-peu solubles dans l'eau froide.

L'azotate quadribasique est obtenu sous la forme d'un précipité blanc lorsqu'on traite l'azotate neutre ou le sel bibasique par un excès d'ammoniacal. Mis en contact avec un grand excès d'ammoniacal, ce sel se transforme en hydrate de protoxyde de plomb. (M. GERHARDT.)

On a signalé deux autres azotates basiques,  $(\text{PbO})^3, \text{AzO}^5$ , et  $(\text{PbO})^6, \text{AzO}^5$ , obtenus également en faisant agir l'ammoniacal sur l'azotate neutre de plomb.

#### HYPO-AZOTATES ET AZOTITES DE PLOMB.

Proust a reconnu le premier que le plomb se dissout en quantité considérable dans une dissolution chaude d'azotate de plomb. Ce chimiste pensait que les sels qui se produisent dans cette réaction étaient formés par une base moins oxygénée que le protoxyde de plomb; mais M. Chevreul a démontré que la dissolution du plomb est réellement due à la désoxydation partielle de l'acide azotique; il a décrit et analysé avec soin deux sels qui prennent naissance dans l'action de l'azotate de plomb sur le plomb.

Berzelius arriva de son côté aux mêmes conséquences que M. Chevreul.

Enfin M. Péligot a prouvé, il y a quelques années, que l'acide hypo-azotique peut, comme l'acide azoteux, s'unir à l'oxyde de plomb, et il a fait connaître les propriétés de ces nouveaux sels.

Lorsqu'on fait digérer, à une température de 60 à 80°, 63 parties de plomb métallique dans une dissolution très-étendue qui contient 100 parties d'azotate de plomb, quantités qui correspondent à des équivalents égaux de sel et de métal, il ne se dégage aucun gaz; la liqueur se colore peu à peu, le plomb s'y dissout entièrement, et lorsqu'on abandonne la dissolution à un refroidissement lent, il se dépose de belles paillettes

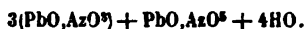
jaunes qui ont pour formule :  $(\text{PbO})^4, \text{AzO}^4, \text{HO}$ . L'équation suivante rend compte de cette réaction :  $\text{PbO}, \text{AzO}^5 + \text{Pb} + \text{HO} = (\text{PbO})^3, \text{AzO}^4, \text{HO}$ .

Lorsque la proportion de plomb qu'on ajoute à l'azotate est plus considérable, on obtient un sel rouge orangé, beaucoup moins soluble que le sel jaune, et qui a pour formule :  $(\text{PbO})^7, (\text{AzO}^4)^2, 3\text{HO}$ . Ce sel orangé se produit constamment quand on dissout 3 équivalents de plomb dans 2 équivalents d'azotate de plomb. On le forme même directement, en faisant bouillir avec de l'oxyde de plomb le sel jaune, c'est-à-dire l'hypo-azotate bibasique  $(\text{PbO})^2, \text{AzO}^4, \text{HO}$ . (M. PÉLIGOT.)

L'ébullition prolongée de l'azotate de plomb avec plus de 2 ou de 3 équivalents de plomb fournit un sel rose qui a pour formule :  $(\text{PbO})^4, \text{AzO}^3, \text{HO}$ . (M. CHEVREUL.)

Cet azotite quadribasique, dissous dans l'eau et traité par l'acide carbonique, cède à cet acide les trois quarts de sa base, et donne l'azotite de plomb neutre  $\text{PbO}, \text{AzO}^3, \text{HO}$ , qui cristallise par l'évaporation dans le vide sous la forme de prismes jaunes très-altérables, isomorphes avec ceux de l'azotate de plomb, d'après M. Nicklès.

M. Gomès le considère comme composé de 1 équivalent d'azotate de plomb et de 3 équivalents d'azotite; il lui donne la formule :



M. Lang a préparé un azotite de plomb jaune, soluble dans l'eau, inaltérable à l'air, et renfermant un équivalent d'eau de cristallisation, en précipitant l'azotite d'argent par le chlorure de plomb, d'après le procédé de M. Mitscherlich.

En mélangeant de l'azotate de plomb avec un grand excès d'azotite de potasse, le même chimiste a obtenu des prismes longs et minces du sel double  $(\text{PbO}, \text{AzO}^3), (\text{KO}, \text{AzO}^3), \text{HO}$ .

De son côté, M. Stampe est arrivé à produire l'azotite double de plomb et de potasse,  $4(\text{PbO}, \text{AzO}^3), 3(\text{KO}, \text{AzO}^3), 3\text{HO}$ , sous forme de prismes oranges, en évaporant la solution d'azotite ou plus simplement d'acétate de plomb avec un excès d'azotite de potasse; ces cristaux sont monocliniques, inaltérables à l'air et solubles dans l'eau et dans l'alcool.

En résumé, on peut obtenir, en faisant réagir le plomb sur l'azotate de plomb, en présence de l'eau, les sels suivants :

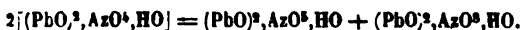
- 1° Un hypo-azotate de plomb bibasique  $(\text{PbO})^2, \text{AzO}^4, \text{HO}$ ;
- 2° Un autre hypo-azotate beaucoup plus basique  $(\text{PbO})^7, (\text{AzO}^4)^2, 3\text{HO}$ ;
- 3° Un azotite quadribasique  $(\text{PbO})^4, \text{AzO}^3, \text{HO}$ , qui donne avec l'acide carbonique un azotite neutre,  $\text{PbO}, \text{AzO}^3$ .

On connaît deux autres azotites de plomb : l'un représenté par  $(\text{PbO})^2, \text{AzO}^3, \text{HO}$ , se produit quand on fait bouillir avec du plomb l'hypo-azotate bibasique; l'autre, dont la formule est  $(\text{PbO})^3, \text{AzO}^3$ , est préparé en maintenant à l'ébullition pendant plusieurs heures une dissolution du composé  $(\text{PbO})^7, (\text{AzO}^4)^2, 3\text{HO}$  avec du plomb métallique. (M. BROMÉIS.)

Les deux premiers sels se produisent souvent ensemble lorsqu'on fait

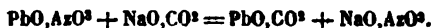
dissoudre du plomb dans de l'azotate de plomb; mais il est facile de les séparer, en se fondant sur la propriété que présente le sel jaune, c'est-à-dire l'hypo-azotate bibasique, d'être beaucoup moins soluble que le sel rouge.

Lorsqu'on cherche à transporter l'acide hypo-azotique de l'oxyde de plomb à une base alcaline, on le dédouble aussitôt en acide azoteux et en acide azotique qui s'unissent à l'alcali. Ce mode de décomposition permet de supposer que les sels précédents sont des combinaisons doubles formées par les acides azoteux et azotique avec l'oxyde de plomb. En effet :



Cependant on pourrait admettre également que l'acide hypo-azotique existe dans les sels de plomb, et qu'il ne se décompose qu'au moment où l'on cherche à le combiner avec un alcali.

Les azotites de plomb, et surtout l'azotite neutre, peuvent servir à obtenir les azotites alcalins en les décomposant par les carbonates solubles :



Pendant la dissolution du plomb dans l'azotate de plomb, il se dégage quelquefois du bioxyde d'azote; ce gaz provient de la décomposition partielle des hypo-azotates ou de l'azotite de plomb et de leur transformation en azotate.

#### PERCHLORATE DE PLOMB.

Le perchlorate de plomb  $\text{PbO}, \text{ClO}^7$ , cristallise en aiguilles prismatiques solubles dans l'eau. On l'obtient en dissolvant l'oxyde de plomb dans l'acide perchlorique étendu et en évaporant la liqueur.

(M. SERULLAS.)

Par l'ébullition, avec du carbonate de plomb, d'une dissolution concentrée du sel précédent, M. Marignac a obtenu un sel basique représenté par la formule  $2\text{PbO}, \text{ClO}^7, 2\text{HO}$ .

#### CHLORATE DE PLOMB. $\text{PbO}, \text{ClO}^5, \text{HO}$ .

On prépare le chlorate de plomb en dissolvant l'oxyde de plomb dans l'acide chlorique. Il cristallise en prismes rhomboédriques, tronqués au sommet, et se dissout facilement dans l'eau ou dans l'alcool. A la température de  $130^\circ$ , il perd son eau de cristallisation, et il se décompose tout à coup avec effervescence à  $230^\circ$  : du chlore et de l'oxygène se dégagent, et il reste un mélange de chlorure de plomb et d'acide plombique, qui se change lui-même, par la calcination, en oxychlorure  $\text{PbCl}, 2\text{PbO}$ .

(MM. WOECHTER, MARIGNAC.)

#### CHLORITE ET HYPOCHLORITE DE PLOMB.

Le chlorite de plomb  $\text{PbO}, \text{ClO}^3$ , est obtenu en mêlant une solution de baryte ou de chlorite de chaux avec une solution d'azotate neutre de

plomb. La température doit être maintenue à 50 ou 60°, et le sel se précipite sous forme de belles lames ou de paillettes jaunes, qu'on recueille sur un filtre pour les laver à l'eau chaude. (M. MILLON.)

Les eaux-mères fournissent encore deux autres composés : le sel double  $2(\text{PbO}, \text{ClO}^3), \text{PbCl}$ , en petits cristaux jaunâtres et déliés, et la combinaison  $3(\text{PbO}, \text{ClO}^3), 2\text{PbCl}$ . (M. SCHIEL.)

On prépare l'hypochlorite de plomb  $\text{PbO}, \text{ClO}$ , en neutralisant le chlorure de chaux par l'acide azotique et en mêlant la liqueur avec de l'azotate de plomb : il se précipite du chlorure de plomb, et l'hypochlorite reste dissous. Ce sel détruit les couleurs végétales et se décompose promptement : l'oxyde de plomb se dépose à l'état d'acide plombique, tandis que l'acide hypochloreux abandonne son chlore, qui se dégage. (BERZELIUS.)

BROMATE DE PLOMB.  $\text{PbO}, \text{BrO}^3, \text{HO}$ .

On prépare le bromate de plomb en dissolvant de la céruse dans l'acide bromique étendu et chauffé; par l'évaporation, le sel cristallise en petits prismes brillants, isomorphes avec le bromate de strontiane. Il exige, pour se dissoudre, 75 parties d'eau, à la température ordinaire. A 180°, il commence à se dégager du brome et de l'oxygène. Si la température devient encore plus élevée, le sel se décompose avec explosion. (BERZELIUS.)

## PERIODATE DE PLOMB.

Lorsqu'on précipite une dissolution d'azotate de plomb par la solution du periodate basique de soude dans une petite quantité d'acide azotique, on obtient une poudre blanche de periodate de plomb basique, décomposable par l'acide sulfurique étendu. (M. BENCKISEER.)

IODATE DE PLOMB.  $\text{PbO}, \text{IO}^3$ .

L'iodate de plomb forme une poudre blanche insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide. On le prépare par double décomposition. Sous l'influence de la chaleur, cette poudre abandonne de l'iode, de l'oxygène, et laisse de l'oxyde et de l'iodure de plomb. (BERZELIUS.)

SULFATE DE PLOMB.  $\text{PbO}, \text{SO}^3$ .

$\text{PbO}$ .....	1394,50	.....	73,60
$\text{SO}^3$ .....	500,00	.....	26,40
	<hr/>		<hr/>
	1894,50		100,00

Le sulfate de plomb est blanc, pulvérulent, insipide, toujours anhydre, presque complètement insoluble dans l'eau, mais assez soluble dans les acides pour que l'on tienne compte de cette solubilité, lorsqu'on dose le plomb dans les analyses à l'état de sulfate. L'acide chlorhydrique le dé-

compose et donne naissance à de l'acide sulfurique libre et à du chlorure de plomb.

L'acide sulfurique dissout le sulfate de plomb en quantité d'autant plus grande qu'il est plus concentré :

L'acide sulfurique de 1,724 de densité dissout 1/180 de sulfate de plomb ;

L'acide sulfurique de 1,791 de densité dissout 1/86 de sulfate de plomb ;

L'acide sulfurique de 1,885 de densité dissout 1/46 de sulfate de plomb.

(M. ANTHON.)

L'acide azotique dissout à froid 1/172 de ce sel.

Le sulfate de plomb n'est pas décomposé par la chaleur ; c'est le seul sulfate métallique proprement dit qui présente cette propriété. Calciné au rouge blanc dans des vases de grès ou dans des tubes de porcelaine, il éprouve une décomposition partielle qu'il faut attribuer à la silice (acide silicique) qui tend à s'unir à l'oxyde de plomb, et qui élimine l'acide sulfurique.

Le sulfate de plomb est décomposé par tous les sels ammoniacaux ; il se forme du sulfate d'ammoniaque, tandis que l'acide du sel ammoniacal s'unit à l'oxyde de plomb. C'est à cette double décomposition qu'il faut attribuer la solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate, le chlorhydrate, le tartrate, le citrate d'ammoniaque, etc. (M. L. SMITH.) Une dissolution d'acétate d'ammoniaque dissout 1/47 de son poids de sulfate de plomb.

(M. BISCHOF.)

Le charbon, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, réduisent le sulfate de plomb à une température peu élevée, et forment, suivant les proportions employées, du sous-sulfure, de l'oxyde ou du plomb métallique.

Le sulfate de plomb est transformé en plomb métallique et en acide sulfureux par le sulfure de plomb :  $PbO,SO^3 + PbS = 2Pb + 2SO^2$ .

D'après M. H. Rose, on arrive à une réduction complète du sulfate de plomb en le faisant fondre avec du cyanure de potassium.

Le fer et le zinc, chauffés avec le sulfate de plomb, en présence de l'eau pure, ou mieux de l'eau acidulée par un acide, réduisent complètement le sulfate de plomb :  $PbO,SO^3 + Zn = Pb + ZnO,SO^3$ . Le plomb ainsi préparé ne retient pas d'argent, et peut servir pour la coupellation.

On peut retirer le plomb que contient le sulfate de plomb en le mélangeant avec de l'eau et 1/10<sup>e</sup> de son poids de sel marin en le laissant en contact avec du zinc ; la masse devient grise et se transforme en un mélange de plomb métallique et de sulfate de zinc qu'on enlève par les lavages.

(MM. TROMMSDORF ET HERMANN.)

Le sulfate de plomb, chauffé avec une dissolution de carbonate de soude, se change rapidement en carbonate de plomb (céruse), et en sulfate de soude. La même réaction s'opère par voie sèche.

Le sulfate de plomb se dissout à froid dans une solution concentrée d'hyposulfite de soude ; à chaud, la dissolution est plus rapide ; mais à l'ébullition il se sépare un peu de sulfure de plomb. Cette dissolution est

due à une double décomposition ; il se forme du sulfate de soude et de l'hyposulfite de plomb qui, en se combinant avec l'hyposulfite de soude, donne lieu à un sel double soluble.

(M. J. LÖWE.)

Le sulfate de plomb se décompose, en présence de l'eau, par le contact prolongé de certaines matières organiques, comme le bois, et passe à l'état de sulfure de plomb.

Le plomb s'altère rapidement quand il est en contact avec le plâtre ; il se forme alors du sulfate de plomb : aussi doit-on éviter le contact du plâtre avec le plomb dans les diverses applications de ce métal.

Le sulfate de plomb forme, avec le sulfate d'ammoniaque, un composé cristallisé,  $(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^3), (\text{PbO}, \text{SO}^3)$ , qu'on obtient en précipitant l'acétate de plomb par un excès d'acide sulfurique et en saturant l'excès d'acide par l'ammoniaque. Le précipité se redissout et la liqueur laisse déposer le sel double par l'évaporation.

**ÉTAT NATUREL. — PRÉPARATION.** — Le sulfate de plomb existe dans la nature ; on le trouve cristallisé en octaèdres. Il se produit quelquefois, dans les chambres de plomb qui servent à la fabrication de l'acide sulfurique, des cristaux de sulfate de plomb semblables aux cristaux de sulfate de plomb natif.

(M. KUHLMANN.)

On prépare le sulfate de plomb par double décomposition, en traitant un sel de plomb par l'acide sulfurique ou par un sulfate soluble. On en produit de grandes quantités dans les fabriques de toiles peintes où l'on prépare de l'acétate d'alumine en décomposant l'alun ou le sulfate d'alumine par l'acétate de plomb.

Le sulfate de plomb des fabriques de toiles peintes pourrait être employé dans l'industrie ; en le chauffant avec du sable et une petite quantité de charbon, on forme une fritte qui peut entrer facilement dans la composition du cristal.

M. Kraf propose de rendre au sulfate de plomb sa valeur primitive, en le faisant repasser à l'état d'acétate, par une ébullition, dans le moins d'eau possible, de 100 parties de sulfate et de 84 d'acétate de baryte.

M. E. Becquerel, a proposé l'emploi du sulfate de plomb dans les piles voltaïques de grande résistance et de longue durée, en s'appuyant sur la propriété que possède ce corps, d'acquies de la compacité et de durcir lorsqu'on l'a délayé à l'état de pâte avec une dissolution saturée de chlorure de sodium.

### HYPOSULFATES DE PLOMB.

1° *Sel neutre*,  $\text{PbO}, \text{S}^2\text{O}^5$ . — Le meilleur moyen de l'obtenir est de dissoudre du carbonate de plomb dans l'acide hyposulfurique. Pendant l'évaporation spontanée, le sel se dépose en grands cristaux inaltérables à l'air et se dissolvant facilement dans l'eau.

2° *Sous-sels*. — Quand on mêle une dissolution de sel neutre avec une quantité d'ammoniaque suffisante pour précipiter tout le plomb, on obtient un dépôt de petits cristaux confus, capillaires, dont la formule est

$(\text{PbO})_2, \text{S}^2\text{O}^3$ . Lorsqu'on verse de l'ammoniaque sur ce précipité, il se transforme en une poudre fine, qui est un sous-sel différent du précédent. (M. HEEREN.)

#### SULFITE ET HYPOSULFITE DE PLOMB.

Le sulfite de plomb est un corps insoluble qui se transforme en un mélange de sulfate et de sulfure de plomb quand on le chauffe jusqu'au rouge. L'acide azotique concentré le convertit en sulfate de plomb. Les acides chlorhydrique et sulfurique en dégagent de l'acide sulfureux.

On prépare l'hyposulfite de plomb, en versant goutte à goutte une dissolution d'un sel de plomb, dans une dissolution d'hyposulfite de potasse.

Le sel sec se présente sous la forme d'une poudre farineuse blanche. Chauffé au delà de  $200^\circ$ , il devient gris et brûle comme de l'amadou au contact de l'air. (M. HERSGHEL.)

Ce corps forme avec les hyposulfites alcalins des sels doubles dont la composition est représentée par la formule générale :  $(\text{PbO}, \text{S}^2\text{O}^3)$ ,  $(2\text{MO}, \text{S}^2\text{O}^3)$ . On les prépare en versant goutte à goutte de l'acétate de plomb dans un hyposulfite alcalin, jusqu'à ce que le précipité cesse de se redissoudre.

L'hyposulfite de plomb se combine également aux sels de baryte, de strontiane et de chaux.

#### TRITHIONATE ET TÉTRATHIONATE DE PLOMB.

Le trithionate et le tétrathionate de plomb sont solubles dans l'eau ; car, d'après M. Langlois, une solution de trithionate de potasse neutre ne fournit pas de précipité avec les sels de plomb et de l'hyposulfite de plomb traité par l'iode en présence de l'eau donne naissance à du tétrathionate de plomb.

#### PENTATHIONATE DE PLOMB. $\text{PbO}, \text{S}^2\text{O}^5, 4\text{HO}$ .

Lorsqu'on précipite la dissolution de pentathionate de baryte par l'acétate de plomb, en ayant soin d'ajouter un peu d'ammoniaque, il se forme un dépôt volumineux qui lavé et desséché se change en une poudre blanche :  $\text{PbO}, \text{S}^2\text{O}^5, 4\text{HO}$ .

#### SÉLÉNIATE ET SÉLÉNITE DE PLOMB. $\text{PbO}, \text{SeO}^3 - \text{PbO}, \text{SeO}^2$ .

Le séléniate de protoxyde de plomb est blanc, pulvérulent et insoluble dans l'eau.

Le sélénite de plomb forme une poudre blanche et pesante, qui gagne promptement le fond du vase, quand on mêle l'acide sélénieux avec une dissolution d'un sel de plomb. Il est légèrement soluble dans l'eau, mais il ne se dissout pas dans un excès d'acide.

Le *sélénite* de plomb fondu donne une masse jaunâtre, transparente, qui redevient blanche et opaque quand elle refroidit. Au rouge blanc, le sel entre en ébullition, et produit un sublimé d'acide arsénieux ; au bout de quelque temps, l'ébullition s'arrête ; il s'est alors formé un sous-sel, demi-transparent et dont la cassure est à gros cristaux.

(BERZELIUS.)

TELLURATES ET TELLURITE DE PLOMB.

L'acide tellurique et l'oxyde de plomb forment ensemble plusieurs sels à différents degrés de saturation :

1° Le *sel neutre*  $PbO, TeO^3$ , précipité blanc, peu soluble dans l'eau ;

2° Les *sels acides* à 2 et à 4 équivalents d'acide, qu'on prépare aussi par précipitation ; mais qui se redissolvent en grande partie pendant le lavage.

Le quadritellurate est dissous faiblement par l'acide acétique, après l'évaporation duquel il reste sous la forme d'une terre blanche. Quand on le fait chauffer, il ne subit aucune altération, et il se dissout encore dans l'acide azotique étendu.

3° On obtient un *sous-tellurate* en précipitant le tellurate de potasse par l'acétate de plomb. Il est blanc, volumineux, difficile à laver et presque insoluble dans l'eau.

Le tellurite de plomb  $PbO, TeO^2$ , est blanc et volumineux. Le sous-sel précipité par l'acétate de plomb est demi-transparent, difficile à filtrer et presque insoluble.

CARBONATE DE PLOMB.  $PbO, CO^2$ .

PbO.....	1394,50	.....	83,52
CO <sup>2</sup> .....	275,00	..	16,48
	<u>1669,50</u>		<u>100,00</u>

Le carbonate de plomb est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'acide carbonique ; il est décomposé par la chaleur, dégage de l'acide carbonique et laisse un résidu de protoxyde de plomb. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air à une température insuffisante pour fondre le protoxyde de plomb, on le transforme en une espèce de minium appelée *mine orange*, d'une couleur très-vive et plus claire que celle du minium ordinaire.

Le carbonate de plomb se combine en plusieurs proportions avec l'oxyde de plomb hydraté. Une lame de plomb qu'on abandonne dans de l'eau distillée, à l'abri de l'air, se recouvre d'un dépôt blanc dont la composition est représentée par  $(PbO, HO), (PbO, CO^2)$ .

Le carbonate de plomb se combine avec le sulfate, le bromure et le chlorure de plomb. Cette dernière combinaison a pour formule



$PbCl, PbO, CO^2$  ; on l'a trouvée à l'état cristallisé dans le règne minéral. Le carbonate de plomb enlève complètement le chlorure de plomb à sa dissolution aqueuse.

Il se combine encore avec le carbonate de soude, et forme un corps qu'on obtient sous forme de précipité blanc, en versant goutte à goutte de l'azotate de plomb dans une solution de carbonate de soude.

(M. SVANBERG.)

USAGES. — Le carbonate de plomb est employé en peinture, et porte les noms de *blanc de plomb*, de *céruse* et de *blanc d'argent* ; il forme la base de toutes les peintures à l'huile. On le mélange dans ce cas avec des huiles siccatives, telles que l'huile de lin.

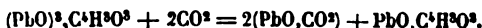
La céruse broyée avec une petite quantité d'huile constitue le *mastic des vitriers* ; mais, le plus souvent, les vitriers remplacent la céruse par la craie dans la composition de leur mastic. Un mélange à parties égales de céruse, de minium et d'huile de lin, forme un mastic qui acquiert à la longue la dureté de la pierre.

Le blanc de plomb reçoit, d'après M. Cobley, une grande amélioration, couvre mieux, change moins de nuance et sèche plus vite, lorsqu'on le mêle avec du borax.

C'est avec de la céruse, et souvent aussi, par économie, avec le sulfate de plomb, qu'on donne aux cartes de visite l'apparence de l'émail ou de la porcelaine.

#### FABRICATION DE LA CÉRUSE.

On prépare la céruse à Clichy, dans la fabrique de M. Roard, par une méthode, due à M. Thenard, qui consiste à faire arriver un courant d'acide carbonique dans une dissolution de sous-acétate de plomb. La réaction est représentée par la formule suivante :



L'acétate neutre de plomb qui reste dans la liqueur est mis en ébullition avec un excès de litharge, et transformé en acétate de plomb tribasique qui peut de nouveau servir à la préparation de la céruse.

On donne le nom de *procédé hollandais* à un mode de fabrication de la céruse qui a été importé de Hollande en France, et qui est surtout employé dans les environs de Lille et de Valenciennes.

Pour produire la céruse par ce procédé, on introduit dans des pots A (fig. 36) de grès vernis à l'intérieur, une petite quantité de vinaigre de basse qualité C (vinaigre de bière, etc.).

Les pots portent dans leur intérieur un rebord B sur lequel vient re-

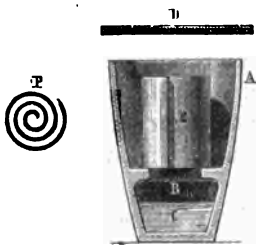


Fig. 36.

poser une feuille mince de plomb, roulée en spirale P. On les range les uns à côté des autres dans de grandes cases de bois, et on les recouvre de disques de plomb D. Ces pots sont placés sur une couche épaisse de fumier de cheval, et l'on dispose ainsi alternativement sur une hauteur de 5 à 6 mètres des lits de fumier et des rangées de pots (fig. 37).

Bientôt le fumier entre en fermentation : la température s'élève graduellement, et peut atteindre jusqu'à 100° ; il se dégage des quantités considérables d'acide carbonique. Des courants d'air sont ménagés avec

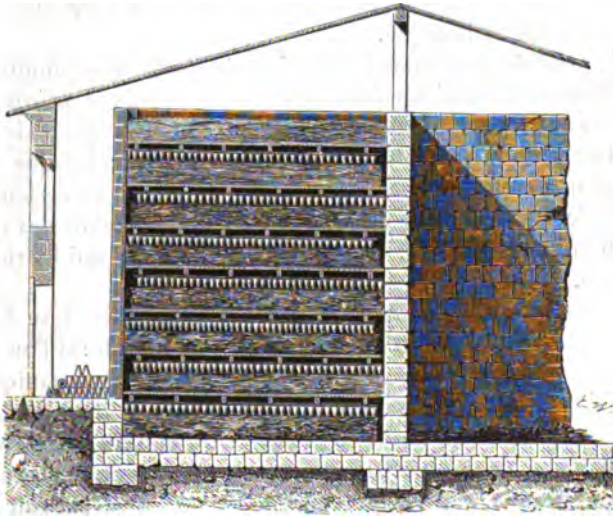


Fig. 37.

soin dans les angles des cases, et les lames de plomb se trouvent bientôt exposées à l'action de l'air et de l'acide carbonique, sous l'influence des vapeurs de vinaigre qui se dégagent des pots en raison de l'élévation de température de la masse.

Le métal absorbe l'oxygène de l'air et l'acide carbonique du fumier, sous l'influence de l'acide acétique ; et, au bout de quelques semaines, les feuilles de plomb sont presque complètement transformées en céruse.

On détache facilement les écailles de céruse, par le choc, ou en ployant plusieurs fois les lames de plomb sur elles-mêmes. On broie la céruse, soit à sec, soit avec de l'eau : on en fait une pâte molle, homogène, qu'on dessèche d'abord en l'introduisant dans de petits pots de terre très-poreuse et en la portant ensuite dans une étuve.

En Angleterre, on fabrique quelquefois la céruse en faisant arriver un courant d'acide carbonique sur de la litharge humectée avec une dissolution très-faible d'acétate neutre de plomb. Cette litharge est placée dans des auges de schiste ; elle est mise continuellement en mouvement

par des râteaux, et reçoit un courant d'acide carbonique produit par la combustion du coke. Sous l'influence de cette faible proportion d'acétate de plomb, la litharge absorbe avec rapidité l'acide carbonique, et se trouve en quelques heures entièrement transformée en céruse.

La théorie de la fabrication de la céruse est très-simple ; et l'on peut dire que tous les procédés de fabrication reviennent à décomposer par l'acide carbonique un sous-acétate de plomb.

Dans le procédé de M. Thenard, on précipite directement par l'acide carbonique l'acétate de plomb tribasique, qui passe à l'état de sel neutre, et peut, après avoir redissous une nouvelle quantité d'oxyde de plomb, le céder de nouveau, et un nombre de fois en quelque sorte illimité, à de l'acide carbonique.

Dans le procédé hollandais, l'oxygène de l'oxyde de plomb contenu dans la céruse est fourni par l'air, et l'acide carbonique provient du fumier. Pour le prouver, il suffit de supprimer les courants d'air dans les cases ; il ne se forme pas alors de traces de céruse ; lorsque ces courants sont mal ménagés, la transformation du plomb en carbonate n'est que partielle. On a reconnu également qu'il ne se produit pas de céruse lorsqu'on enlève le fumier : c'est donc cette matière qui fournit l'acide carbonique.

On démontre aussi que, dans le procédé hollandais, il se forme à la surface des lames de plomb du sous-acétate de plomb : si l'on cherche, en effet, à remplacer l'acide acétique par un autre acide organique qui ne produise pas un sel basique avec l'oxyde de plomb, il ne se fait pas de céruse : ainsi l'acide formique en présence du plomb, de l'air et de l'acide carbonique, ne produit pas de carbonate de plomb. (PÉLUSSE.) Il faut donc admettre que, dans le procédé hollandais, il se produit un sous-acétate de plomb qui cède, comme dans le procédé de M. Thenard, une partie de sa base à l'acide carbonique, reprend ensuite une nouvelle quantité d'oxyde, qu'il cède de nouveau à l'acide carbonique, et que le même phénomène se reproduit jusqu'à ce que tout le plomb soit attaqué. A la fin de l'opération, l'acide acétique se trouve dans la céruse à l'état d'acétate neutre ; aussi a-t-on signalé une petite quantité de ce sel dans la céruse hollandaise non lavée.

M. Barreswil a constaté que le carbonate de plomb neutre anhydre, mis en contact avec l'acétate de plomb basique, se transforme aussitôt en carbonate basique hydraté. Ce fait complète la théorie précédente et explique comment l'acide carbonique peut décomposer le sous-acétate et ne pas attaquer le carbonate de plomb basique : sous l'influence de l'oxygène de l'air et de l'acide acétique, le plomb s'oxyde et se transforme en acétate basique que l'acide carbonique décompose en acétate neutre et en carbonate *maintenu* ou *ramené* à l'état de sel basique (céruse) par la présence du sous-acétate en excès.

La céruse ne consiste pas exclusivement en carbonate de plomb ; elle contient presque toujours de l'hydrate de plomb. La céruse pré-

parée par le procédé hollandais a pour formule :  $(\text{PbO}, \text{CO}^2)^2, \text{PbO}, \text{HO}$ .  
(M. LINK.)

Une céruse de très-belle qualité, fabriquée en Hollande par Stratinger, était représentée par  $(\text{PbO}, \text{CO}^2)^2, \text{PbO}, \text{HO}$ . (M. MULDER.)

Les céruses du commerce sont souvent mêlées à du sulfate de baryte, du sulfate de plomb, de la craie ou du plâtre.

On reconnaît la présence des deux premiers sels et du plâtre en traitant la céruse par l'acide azotique étendu, qui dissout le carbonate de plomb et laisse les sulfates sous la forme d'une poudre insoluble.

Pour constater la présence du carbonate de chaux, on dissout la céruse dans un acide, et l'on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le plomb; la dissolution, filtrée, forme avec l'oxalate d'ammoniaque, un précipité blanc d'oxalate de chaux.

La céruse pure doit se dissoudre entièrement dans l'acide acétique.

Le *blanc de Venise*, le *blanc de Hambourg* et le *blanc de Hollande*, sont des mélanges en proportions variables de céruse et de sulfate de baryte.

**ÉTAT NATUREL.** — Le carbonate de plomb natif accompagne fréquemment la galène. Ce sel est blanc, transparent; son éclat est diamantaire, son reflet nacré; il possède la double réfraction. Il cristallise en prismes tétraédres. Quelquefois le carbonate de plomb est noir à sa surface: cette couleur est due, tantôt à une matière bitumineuse, tantôt à du deutoxyde de cuivre, et le plus souvent à de la galène.

#### PHOSPHATE NEUTRE DE PLOMB. $(\text{PbO})^2, \text{HO}, \text{PbO}^2$ .

L'acide phosphorique et l'oxyde de plomb peuvent se combiner en plusieurs proportions; on donne le nom de phosphate neutre au sel qui contient 1 équivalent d'acide, 2 équivalents d'oxyde de plomb et 1 équivalent d'eau basique.

Ce sel est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique et dans les alcalis fixes, très-peu soluble dans l'acide acétique. L'ammoniaque le transforme en phosphate basique  $(\text{PbO})^2, \text{PbO}^2$ . Il fond assez facilement au chalumeau, et cristallise par le refroidissement en polyèdres bien déterminés qui servent à caractériser le phosphate de plomb dans les essais au chalumeau.

Chauffé avec un excès de charbon, le phosphate de plomb se réduit complètement, dégage de l'oxyde de carbone et du phosphore, et donne du plomb métallique.

#### CHLOROPHOSPHATE DE PLOMB.

On trouve dans la nature un chlorophosphate de plomb formé de 1 équivalent de chlorure de plomb, et de 3 équivalents de phosphate de plomb tribasique. (M. WÖHLER.)

Ce minéral est transparent, vert et quelquefois jaunâtre: il cristallise en prismes hexaédres. Sa densité est 6,95.

On obtient un composé cristallin insoluble dans l'eau, et représenté par  $\text{PbCl}_2(\text{PbO})_2, \text{HO}, \text{PhO}^5$ , quand on verse du phosphate de soude dans une dissolution bouillante de chlorure de plomb. Si l'on opère de la même manière avec l'azotate de plomb, il se forme un précipité dont la composition correspond à la formule  $(\text{PbO}, \text{AzO}^5), [(\text{PbO})_3, \text{PhO}^5], \text{Aq}$ ; ce sel double se dissout dans l'acide azotique et se dépose de cette dissolution sous forme de cristaux. (M. GERHARDT.)

M. Heintz a préparé deux chlorophosphates de plomb différents du précédent :

1° Le composé  $\text{PbCl}_2(3\text{PbO}, \text{PhO}^5)_3, \text{HO}$ , en versant une solution bouillante de chlorure de plomb dans une solution également bouillante de phosphate de soude de manière qu'il y ait un excès de ce dernier sel. En faisant bouillir encore pendant quelque temps, le sel se précipite. Il se dissout facilement dans l'acide azotique et fond au chalumeau en une perle qui cristallise par le refroidissement.

2° Le chlorophosphate  $\text{PbCl}_2(3\text{PbO}, \text{PhO}^5)_3$ , obtenu en versant, au contraire, le phosphate de soude bouillant dans la solution de chlorure de plomb, de façon que celui-ci soit en excès.

#### PYROPHOSPHATE DE PLOMB. $2\text{PbO}, \text{PhO}^5, \text{HO}$ .

Une dissolution d'acétate de plomb, précipitée par du pyrophosphate de soude, donne un dépôt blanc amorphe qui, desséché à  $100^\circ$ , a pour formule  $2\text{PbO}, \text{PhO}^5, \text{HO}$ . Ce corps est très-soluble dans l'acide azotique, la potasse et le pyrophosphate de soude; il est insoluble dans l'ammoniac, l'acide acétique et l'acide sulfurique. (M. SCHWARZENBERG.)

En faisant bouillir le sel précédent avec un excès de pyrophosphate de soude, on obtient un composé granulé, insoluble dans l'eau, dont la composition est représentée par  $(\text{PbO}, \text{NaO}), \text{PhO}^5$ . (M. GERHARDT.)

#### MÉTAPHOSPHATES DE PLOMB.

On prépare le métaphosphate de plomb par décomposition réciproque de l'acétate de plomb et du métaphosphate de soude vitreux, découvert par M. Graham. La dissolution du métaphosphate de soude cristallisé de MM. Fleitmann et Henneberg, traitée par l'azotate de plomb, donne également de petits cristaux du sel en question,  $\text{PbO}, \text{PhO}^5, \text{HO}$ .

Lorsqu'on mélange les dissolutions d'azotate de plomb et du métaphosphate  $2\text{NaO}, 2\text{PhO}^5$ , de M. Fleitmann, il se sépare peu à peu des cristaux très-nets, si, toutefois, les liqueurs sont étendues. Ces cristaux ont pour formule :  $2\text{PbO}, 2\text{PhO}^5$ ; arrosés avec une dissolution de sel ammoniac, ils se transforment en un sel double :  $\text{PbO}, (\text{AzH}^3, \text{HO}), 2\text{PhO}^5$ .

#### PHOSPHITE DE PLOMB. $(\text{PbO})_2, \text{PhO}^3, \text{HO}$ .

Le phosphite de plomb est un sel blanc, en poudre, qui précipite lorsqu'on traite un phosphite alcalin par l'acétate de plomb. Il est légèr-

ment soluble dans l'acide phosphoreux. L'acide azotique le dissout à froid, sans que l'acide phosphoreux soit transformé en acide phosphorique. Soumis à la distillation, il donne de l'hydrogène, de l'hydrogène phosphoré et du phosphore, avec un résidu de phosphate de plomb. L'ammoniaque dissout une partie de son acide phosphoreux et laisse un sel basique  $4\text{PbO}, \text{PbO}^3, 2\text{HO}$ . (M. H. ROSE.)

Lorsqu'on dissout dans l'eau le perchlorure de phosphore, en neutralisant la liqueur par l'ammoniaque, et la versant dans une dissolution bouillante de chlorure de plomb, il se forme un précipité volumineux,  $\text{PbCl}, (\text{PbO})^2, \text{PbO}^3$ , que l'eau bouillante décompose en chlorure et phosphite de plomb. (BERZELIUS.)

#### HYPOPHOSPHITE DE PLOMB. $\text{PbO}, \text{PbO}, 2\text{HO}$ .

L'hypophosphite de plomb cristallise en prismes rectangulaires, ou légèrement rhomboédriques, souvent réunis en larges lames. On le prépare, d'après M. Wurtz, en faisant digérer du carbonate de plomb fraîchement préparé avec de l'acide hypophosphoreux, et évaporant. On peut le précipiter complètement en paillettes nacrées, en versant de l'alcool dans sa dissolution aqueuse. L'eau froide le dissout faiblement. La chaleur le décompose en hydrogène phosphoré et en phosphate de plomb, qui reste comme résidu.

#### ARSÉNIATE DE PLOMB. $(\text{PbO})^3, \text{AsO}^3$ .

Ce composé se présente sous la forme d'un précipité blanc, insoluble dans l'eau et soluble dans les acides azotique et chlorhydrique. Il est fusible au rouge blanc sans décomposition et donne un verre jaunâtre.

L'arséniate de plomb tribasique,  $(\text{PbO})^3, \text{AsO}^3$ , est obtenu en traitant l'arséniate neutre par l'ammoniaque caustique ou en précipitant l'acétate de plomb par l'arséniate neutre de soude; dans ce dernier cas, de l'acide acétique reste à l'état de liberté dans la liqueur.

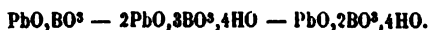
Le chlorure de plomb forme avec l'arséniate de plomb tribasique un composé analogue au chlorophosphate de plomb; il a pour formule  $\text{PbCl}, [(\text{PbO})^3, \text{AsO}^3]$ ; on le rencontre dans le règne minéral cristallisé en prismes hexaèdres.

Il existe deux *arsénites de plomb*:  $\text{PbO}, \text{AsO}^3$  et  $(\text{PbO})^2, \text{AsO}^3$ , qui sont des précipités blancs, insolubles dans l'eau.

En traitant la dissolution de l'acétate basique de plomb par une solution bouillante d'acide arsénieux on obtiendrait, d'après M. Kühn, un troisième arsénite de plomb  $(\text{PbO})^3, \text{AsO}^3$ .

#### BORATES DE PLOMB.

L'acide borique se combine en plusieurs proportions avec l'oxyde de plomb. Les sels suivants ont été analysés:



Le sesquiborate est le précipité blanc qu'on obtient en traitant une dissolution bouillante d'azotate de plomb par un grand excès de bionate de soude.

D'après M. H. Rose, les précipités qui se forment lorsqu'on mêle les dissolutions de borate neutre de soude et d'azotate de plomb, seraient des sels basiques, formés par la combinaison du borate neutre avec l'oxyde de plomb hydraté. Par le lavage, ces composés perdraient une partie de leur acide borique. En mêlant des dissolutions froides et renfermant une égale quantité des deux sels constituants, on obtiendrait le composé  $PbO, HO, 3(PbO, BO^3, HO), HO$ , qui deviendrait une fois lavé :  $PbO, HO, (PbO, BO^3, HO)$ . Avec des liqueurs chaudes, il se formerait le sel  $PbO, HO, (PbO, BO^3, HO)$ , et par le lavage,  $5(PbO, HO), 3(PbO^3, HO)$ .

Suivant le même chimiste, des dissolutions froides d'azotate de plomb et de bionate de soude donnent le précipité  $(PbO, 2BO^3, HO)$ ,  $8(PbO, BO^3, HO)$ , lequel se transforme sous l'action de l'eau en borate neutre  $PbO, BO^3, HO$ . Avec des dissolutions froides très-étendues, on obtiendrait le composé  $4(PbO, HO), 5(PbO, BO^3, HO)$ . Des solutions chaudes concentrées fournissent le composé  $PbO, HO, 5(PbO, BO^3, HO)$ , qui lavé à l'eau chaude devient  $PbO, HO, 3(PbO, BO^3, HO)$ . Des dissolutions chaudes très-étendues donneraient enfin le sel basique  $PbO, HO, (PbO, BO^3, HO)$ .

Le borate neutre de plomb se combine à équivalents égaux avec l'azotate et le chlorure de plomb. (M. HERAPATH.)

#### SILICATE DE PLOMB.

Le silicate de plomb entre dans la composition du cristal, du strass, des couvertes de faïence et de poteries communes, etc. Il fond à une température peu élevée; sa fusibilité augmente avec la proportion d'oxyde de plomb qu'il contient.

Quand la silice est en excès, le silicate de plomb est incolore; il prend une teinte jaune, et devient même jaune-brun, lorsque l'oxyde de plomb prédomine.

#### ALUMINATE DE PLOMB (PLOMB GOMME).

On donne le nom de *plomb gomme* à un minéral assez rare, qui contient de l'alumine et de l'oxyde de plomb hydraté, et que l'on considère comme un aluminat de plomb.

#### CHROMATE NEUTRE DE PLOMB. $PbO, CrO^3$ .

PbO.....	1391,50	68,93
CrO <sup>3</sup> .....	628,50	31,07
	<hr/>	<hr/>
	2020,00	100,00

Ce sel est d'un beau jaune; il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans les acides et facilement réduit par le charbon et les matières organiques.

La chaleur ne transforme pas, comme quelques chimistes l'avaient indiqué, le chromate de plomb en un mélange de sesquioxyde de chrome et d'oxyde de plomb; il paraît se former plutôt dans cette calcination un chromate basique de sesquioxyde de chrome et de protoxyde de plomb.

(M. MARCHAND.)

**ÉTAT NATUREL.** — Le chromate de plomb existe dans la nature; c'est en faisant l'analyse de ce minéral que Vauquelin a découvert le chrome.

Le chromate de plomb naturel, *plomb rouge*, vient en grande partie de la Sibérie. Ce corps est d'un beau rouge orangé; sa poussière est jaune; il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. Sa densité est 6,63. Sa formule est  $PbO, CrO^3$ .

**PRÉPARATION.** — On prépare le chromate neutre de plomb, par double décomposition, en précipitant le chromate neutre de potasse par l'azotate ou l'acétate neutre de plomb. La nuance du précipité varie avec l'état de neutralité des sels employés, et même avec la température à laquelle se fait la précipitation. Dans la préparation du chromate de plomb, il faut opérer avec des liqueurs étendues, pour éviter la production d'un composé soyeux, qui est probablement un sel double.

Le chromate de potasse donne dans les sels de plomb basiques des précipités qui sont d'autant plus rouges qu'ils contiennent une plus grande quantité d'oxyde de plomb.

**USAGES.** — Le chromate de plomb est employé en grande quantité dans la peinture à l'huile comme couleur jaune, et dans la fabrication des toiles peintes. On s'en sert dans les laboratoires pour l'analyse de certaines matières organiques sulfurées; le chromate de plomb abandonne de l'oxygène à ces matières; il se forme de l'eau, de l'acide carbonique et du sulfate de plomb.

Le chromate de plomb du commerce est souvent mélangé à une certaine quantité de sulfate de chaux qui paraît rehausser son éclat.

La composition connue sous le nom de *jaune de Cologne* contient 25 pour 100 de chromate de plomb, 15 de sulfate de plomb et 60 de sulfate de chaux.

#### CHROMATE DE PLOMB BIBASIQUE $(PbO)^2, CrO^3$ .

Le chromate de plomb bibasique est rouge; il suffit d'une faible proportion de potasse pour communiquer une teinte orangée au chromate neutre de plomb.

Le procédé suivant permet de préparer le chromate de plomb bibasique avec une couleur rouge très-foncée.

On introduit par petites fractions du chromate neutre de plomb dans de l'azotate de potasse maintenu en fusion à une température d'un rouge sombre; une partie de l'acide chromique se porte alors sur la potasse du nitre, et il se forme du chromate de plomb basique.

On retire le mélange du feu, et l'on attend que le sous-chromate de plomb ait gâgné le fond du creuset. Après avoir décanté la masse saline



fondue, et laissé refroidir le sel de plomb, on le lave à plusieurs reprises. Si ce lavage n'était pas fait avec rapidité, le sous-chromate de plomb prendrait une teinte jaune. Il faut aussi avoir la précaution de chauffer le mélange de nitre et de chromate neutre de plomb à une température modérée ; sinon, le sel basique deviendrait brun.

Le chromate de plomb bibasique peut être mêlé à une proportion considérable de céruse, sans que sa couleur rouge s'affaiblisse d'une manière bien sensible. (MM. LIEBIG ET WÖHLER.)

Ce sel peut encore être obtenu en petits cristaux rouges, en exposant à l'action ménagée de l'acide carbonique une dissolution d'oxyde et de chromate de plomb dans la potasse caustique.

#### URANATES DE PLOMB.

Lorsqu'on calcine à l'air libre, jusqu'à destruction de l'acide oxalique, l'oxalate double de peroxyde d'uranium et d'oxyde de plomb, il reste comme résidu une poudre brune d'urate de plomb  $PbO, U^2O^3$ .

On a signalé une autre combinaison du sesquioxyde d'uranium et de l'oxyde de plomb ; elle prend naissance quand on traite une solution d'azotate d'uranium par un excès d'azotate de plomb, en ayant soin de ne pas précipiter la totalité de l'uranium. Ce corps a pour formule  $PbO, 2U^2O^3$ , il forme une poudre jaune hydratée, qui devient d'un rouge brun par la calcination. (BERZELIUS.)

#### TUNGSTATES ET MÉTATUNGSTATES DE PLOMB.

On rencontre dans la nature l'acide tungstique combiné à l'oxyde de plomb. Ce composé se présente alors en cristaux octaédriques demi-transparents, d'un jaune tirant sur le brun. Préparé artificiellement, il forme une poudre blanche et renferme 2 équivalents d'acide et 1 équivalent de base.

Le tungstate acide d'ammoniaque précipite la dissolution d'un sel de plomb et donne un sel blanc en poudre que M. Lotz représente par la formule  $3PbO, 7TuO^3, 10HO$ .

Lorsqu'on mélange des solutions concentrées de métatungstate d'ammoniaque et d'azotate de plomb, la liqueur se prend, par le refroidissement, en un magma de cristaux solubles dans une grande quantité d'eau, et qui se déposent en aiguilles soyeuses. Ce métatungstate de plomb a probablement pour formule :  $PbO, 4TuO^3, 6HO$ . (M. Lotz.)

M. Scheibler a aussi préparé un métatungstate de plomb,  $PbO, 4TuO^3, 5HO$ , en précipitant le métatungstate de soude par l'acétate de plomb. Ce sel est insoluble dans l'acide métatungstique.

#### MOLYBDATE DE PLOMB. $PbO, MoO^3$ .

Le molybdate de plomb est une poudre insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique et dans les alcalis concentrés. On le rencontre dans

la nature à l'état cristallisé et sous le nom de *plomb molybdaté*. Sa forme primitive est l'octaèdre rectangulaire ; mais souvent il se présente en tables rectangulaires d'un jaune clair ou orangé. Sur des charbons ardents, il décrépète et finit par se fondre en une masse jaunâtre.

On trouve dans le commerce, et particulièrement en Prusse et en Bohême, du molybdate de plomb natif presque pur en petits cristaux, qui peuvent servir à la préparation des autres combinaisons du molybdène.

MM. Svanberg et Struve préparent le molybdate de plomb,  $PbO, Mbo^3$ , en traitant une dissolution de trimolybdate de potasse par l'azotate de plomb.

#### VANADATES DE PLOMB.

Le sel neutre,  $PbO, VO^3$ , se précipite à l'état de masse gélatineuse de couleur jaune, qui se contracte au bout de quelques heures et devient blanche. On le prépare en traitant une dissolution d'acétate de plomb par un vanadate acide. Ce sel est très-fusible, et devient d'un jaune rougâtre par la fusion. L'acide azotique froid ou tiède le dissout sans se colorer ; mais par l'ébullition, il laisse déposer une masse brune, qui consiste en un sel de plomb, à grand excès d'acide vanadique.

Le bivanadate de plomb,  $PbO, 2VO^3$ , est un sel d'un beau rouge, qui se précipite d'une solution d'azotate de plomb lorsqu'on y verse du bivanadate de potasse.

Les carbonates alcalins ne décomposent pas le vanadate neutre, même à l'ébullition ; ils transforment le sel acide en sel neutre.

L'acide sulfurique et les sulfhydrates ne décomposent qu'incomplètement le vanadate de plomb.

M. Damour a analysé un minéral plombifère provenant des mines de la Plata, et a été conduit à le considérer comme un vanadate basique  $2PbO, VO^3$  ; il lui a donné le nom de *descloizite*.

Le minéral de Zimapan (Mexique) forme une masse cristalline blanche analysée par Berzelius et représentée par la formule  $PbO, PbCl + 2(2PbO, VO^3)$ .

Ce corps a aussi été trouvé à Wanlockhead (Écosse) et à Beresow (Sibérie).

La *déchénite* est encore un vanadate de plomb qu'on rencontre dans la nature en masses concrétionnées.

#### ANTIMONIATE DE PLOMB.

Ce composé, préparé par double décomposition, est un précipité blanc, caillebotté, complètement insoluble dans l'eau. Soumis à l'action de la chaleur, il se déshydrate et devient jaune. On peut l'obtenir en combinant directement l'acide antimonique et l'oxyde de plomb par voie de fusion.

L'antimoniate de plomb, connu sous le nom de *jaune de Naples*, est employé comme couleur à l'huile et comme couleur vitrifiable.

ESPÈCES MINÉRALES CONTENANT DU PLOMB.

MINÉRAUX OXYGÉNÉS.....	{	Massicot. — Très-rare. Minium. — Très-rare. Oxychlorure. Aluminate. — Très-rare.
MINÉRAUX SULFURÉS, SÉLÉNIÉS ET TELLURÉS.	{	Sulfure simple, ou galène. Sulfures doubles. Sulfures multiples. Sulfate. Séléniure simple. Séléniures doubles. Tellurures simples. Tellurures complexes.
MINÉRAUX PHOSPHORÉS ET ARSÉNIÉS.....	{	Chlorophosphates. Chloro-arséniates. Arséniure.
MINÉRAUX CARBONÉS.....	{	Carbonate. Sulfato-carbonates. Chlorocarbonate.
MINÉRAUX A ACIDES MÉTALLIQUES.....	{	Chromate simple. Chromate cuivreux. Vanadate. Tungstate. Molybdate.

MÉTALLURGIE DU PLOMB.

Le plomb est un métal dont l'extraction remonte à la plus haute antiquité. Ses espèces minérales sont très-nombreuses; mais les minerais exploitables peuvent être divisés en deux classes seulement : *minerais sulfurés*; *minerais oxydés*.

Les premiers contiennent le plomb à l'état de sulfure ou galène; les seconds renferment l'oxyde de plomb combiné avec différents acides, carbonique, sulfurique, phosphorique, arsénique, molybdique, etc.

La galène est le minerai de plomb le plus répandu; on l'exploite à peu près dans tous les pays et dans presque tous les terrains des étages géologiques; les minerais oxydés se présentent fréquemment à la partie supérieure des gisements de galène, produits évidents de l'altération du sulfure par les agents atmosphériques. (M. Rivot.)

MINÉRAIS SULFURÉS.

Le minerai dont on retire le plomb en général est le sulfure de plomb (*galène*). La galène est souvent mêlée ou combinée avec des minerais d'argent; dans ce cas, pendant la réduction du minerai, tout l'argent

passé dans le plomb, et on le sépare ensuite par des procédés qui seront décrits plus loin.

Les gangues ou les minerais qui sont le plus souvent mêlés à la galène sont le quartz, le sulfate de baryte, le spath fluor, la pyrite pure ou arsenicale et la blende.

Avant d'entrer dans les détails de la métallurgie du plomb, nous rappellerons quelques-unes des propriétés du sulfure, du sulfate et de l'oxyde de plomb :

1° Le sulfure de plomb, grillé au contact de l'air, se transforme en sulfate de plomb qui est indécomposable par la chaleur :  $PbS + O^2 = PbO, SO^2$ .

2° Trois équivalents de sulfate de plomb et un équivalent de sulfure produisent, sous l'influence de la chaleur, de l'oxyde de plomb et de l'acide sulfureux :  $3(PbO, SO^2) + PbS = 4PbO + 4SO^2$ .

3° Le sulfure de plomb est décomposé, à l'aide de la chaleur, par le sulfate de plomb, et donne de l'acide sulfureux et du plomb métallique :  $PbO, SO^2 + PbS = 2Pb + 2SO^2$ .

4° L'oxyde de plomb est réduit par le sulfure de plomb :  $PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2$ .

5° Le sulfure de plomb en excès, chauffé avec du sulfate de plomb, forme un sous-sulfure de plomb qui, porté à une température modérée, se transforme en plomb métallique et en protosulfure de plomb.

6° Le sulfure de plomb est décomposé par le fer à une température élevée, et donne du sulfure de fer et du plomb métallique.

7° L'oxyde de plomb est réduit par le charbon et donne du plomb métallique.

Les faits que nous venons de rappeler simplifient beaucoup la théorie de la métallurgie du plomb. On voit, en effet, que l'on peut retirer le plomb de la galène : 1° en la grillant et en faisant réagir le sulfate et l'oxyde de plomb sur le sulfure ; 2° en réduisant par le charbon l'oxyde de plomb provenant du grillage ; 3° en décomposant le sulfure de plomb par le fer.

Les galènes plus ou moins argentifères sont traitées par deux méthodes bien différentes ; dans l'une on opère dans des fours à réverbère, dans l'autre on emploie des fours à tuyère, ou fours à manche. Chacune d'elles présente de nombreuses variétés, qui dépendent de la nature et de la richesse des minerais, aussi bien que des circonstances particulières dans lesquelles les usines sont placées.

#### TRAITEMENT DES GALÈNES AU FOUR À RÉVERBÈRE.

On doit distinguer deux variétés, on peut même dire deux méthodes différentes de traitement au réverbère des galènes riches en plomb :

1° *Traitement par réactions*, dans lequel on obtient la majeure partie du plomb sans faire intervenir aucun réactif autre que l'oxygène encore libre, contenu dans les flammes du four.

2° *Traitement par le fer*, dans lequel on enlève le soufre au plomb par le fer métallique.

1° *Traitement de la galène par réactions au four à réverbère.*

La galène est d'abord séparée mécaniquement de la gangue qu'elle contient ; on obtient alors du minerai en gros morceaux, et de la galène en poudre qui porte le nom de *schlich*.

Elle est soumise ensuite à un grillage qui la transforme partiellement en oxyde et en sulfate de plomb ; ces deux corps sont mélangés autant que possible avec du sulfure non grillé, afin de produire du plomb métallique, comme l'expriment les équations que nous avons posées ci-dessus.

La réduction s'exécute dans un four à réverbère dont nous donnons le dessin (*fig. 38*).

Lorsque le bassin se trouve suffisamment plein, on fait la première coulée en enlevant un tampon d'argile qui laisse arriver dans un bassin de réception G le mélange de plomb et de mattes.

Les mattes sont principalement formées de sous-sulfure de plomb.

D'après M. Rivot, elles contiennent de l'oxyde de plomb libre ou combiné avec de l'acide sulfurique et de la silice prise à la sole ; une petite quantité de sulfure de plomb s'y trouve entourée de matières oxydées fondues, il n'y est pas dissous, et ne se trouve pas mouillé par eux, ce qui empêche l'intimité du contact et explique l'absence de réaction de ces corps les uns sur les autres.

Ces mattes sont plus légères que le plomb, et se réunissent à la surface du bain métallique ; on les enlève et on les reporte dans le four à réverbère, où elles se transforment par l'action de la chaleur en plomb métallique et en protosulfure de plomb.

Dans la première partie de l'opération que nous venons de décrire, on retire plus de la moitié du plomb contenu dans la galène ; on procède ensuite à l'opération qui porte le nom de *ressuage*. Cette opération s'exécute encore dans le four à réverbère, mais en présence d'une certaine quantité de charbon que l'on ajoute à la masse : elle a pour but de produire une nouvelle proportion de sulfate et, par suite, de plomb métallique, et surtout de réduire au moyen du charbon l'oxyde de plomb qui s'est formé.

Au lieu du charbon, on peut employer la chaux ; elle refroidit beaucoup les matières, leur enlève leur fusibilité et les ramène à l'état simplement spongieux, qui permet de produire encore les réactions entre le sulfure et les combinaisons oxydées par un brassage peu prolongé. Elle agit aussi chimiquement sur le sulfate, sur le silicate et sur le sulfure ; aux deux premiers, elle enlève une partie de leur acide ; au sulfure elle prend du soufre, en produisant du plomb métallique et du sulfate de chaux.

D'après ces observations, l'emploi de la chaux est plus avantageux

dans le ressuage des oxysulfures, quand ces matières contiennent encore beaucoup de sulfures de plomb ; celui du charbon doit être préféré

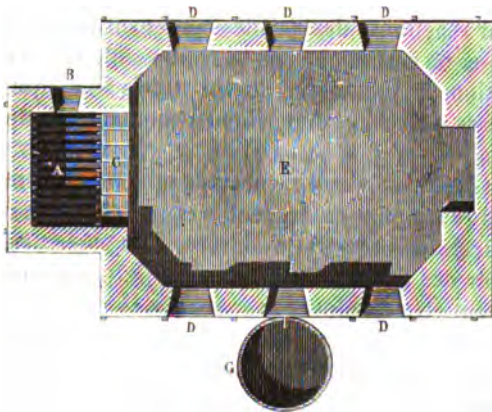
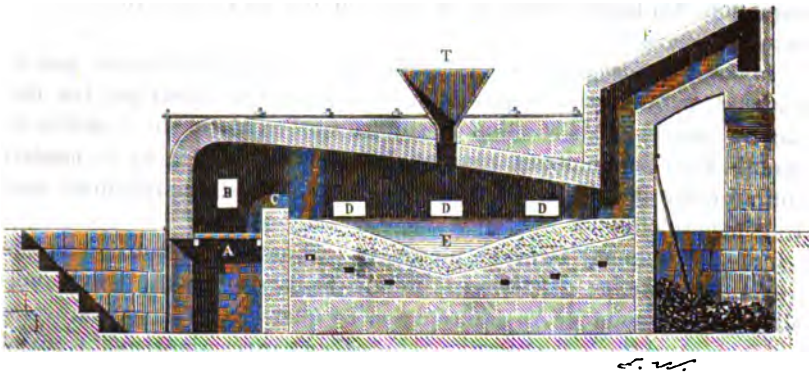


Fig. 38.

quand les crasses contiennent plus de sulfate, de silicate et d'oxyde de plomb que de sulfure.

La chaux doit encore être préférée pour les galènes argentifères ; le charbon ne peut être employé que dans le ressuage des minerais exempts d'argent. (M. RIVOR.)

En Angleterre, le traitement de la galène s'exécute aussi dans des fours à réverbère ; on ajoute seulement au minerai du fluorure de calcium qui peut déterminer la fusion des sulfates de chaux et de baryte contenus dans la gangue, et faciliter la réduction du sulfate de plomb.

(M. BERTHIER.)

Le traitement de la galène au *fourneau écossais* (sorte de fourneau à manche extrêmement bas) est fondé sur le même principe. On emploie un combustible poreux qui est ordinairement la tourbe ; le courant d'air

qui traverse le fourneau est très-oxydant. L'oxyde et le sulfate formés réagissent sur le sulfure, et produisent du plomb qui se sépare par liquation. On facilite souvent la réaction par un grillage préalable du minerai.

*Influence des gangues.* — Les galènes très-riches, renfermant peu de gangues, peuvent seules être traitées dans les réverbères par les méthodes fondées sur la réaction du sulfure sur l'oxyde et sur le sulfate de plomb. Pour les minerais pauvres, les gangues empêchent le contact intime entre le sulfure et les composés oxydés, et les réactions sont très-incomplètes.

Dans un minerai riche en plomb, le carbonate de chaux en faible quantité facilite les réactions; le sulfate de baryte est une gangue nuisible au seul point de vue mécanique. Le quartz, l'argile, les silicates rendent très-difficile l'application du procédé par réactions, même quand ils ne se trouvent dans le minerai qu'en proportion de 5 à 6 pour 100. Dans ce cas, le traitement par le fer est préférable. On peut traiter au réverbère et par réactions, des galènes contenant jusqu'à 15 pour 100 de blende; celle-ci ne complique pas le traitement, elle n'est nuisible que par la formation de l'oxyde et du sulfate de zinc, qui se comportent comme matières inertes, et empêchent le contact intime entre les composés du plomb.

Les pyrites de fer et d'arsenic accompagnent fréquemment la galène argentifère. Si le mélange de ces matières est intime, la méthode ne leur est plus applicable; si les divers sulfures sont assez nettement séparés, on peut obtenir des schlichs assez purs par le triage et les criblages, et la méthode peut être employée avec succès.

Le sulfure d'antimoine est, dans quelques gisements, mélangé avec la galène en quantité considérable; dans ce cas, les minerais ne peuvent être traités avec économie au four à réverbère.

La présence du cuivre pyriteux et du cuivre gris dans les galènes, indique la richesse des filons en argent, et pour cette raison on évite avec soin de pousser très-loin la séparation des gangues terreuses par la préparation mécanique. Il est par conséquent très-rare qu'on puisse traiter au réverbère les minerais de plomb renfermant du cuivre.

Si le minerai renferme du fer carbonaté, comme il y a rarement mélange intime de la galène et de ce composé, il est presque toujours possible d'amener les minerais à une richesse assez grande pour être traités au réverbère.

(M. Bivot.)

### 2° Traitement par le fer métallique.

Le fer métallique peut être employé comme désulfurant de la galène en fusion, ou bien on peut le faire servir à la réduction du silicate et du sulfate de plomb, après avoir commencé l'opération dans le même four, par un grillage à peu près complet.

*Méthode viennoise. — Emploi du fer comme désulfurant. —* Le four employé est disposé à peu près comme ceux du traitement par réactions ; mais un peu plus petit, car la température doit être plus élevée. On y introduit le minerai avec 34 ou 35 pour 100 de fonte de fer en grenailles ; on chauffe rapidement jusqu'au moment où la galène s'agglomère, et on brasse le mélange pour faire agir le fer sur toutes les parties de la charge ; quatre heures après toute la masse est en fusion parfaite, et le plomb métallique occupe le fond du four ; au-dessus, se trouve une matle formée par des sulfures de plomb et de fer ; à la partie supérieure se trouve une scorie assez riche en plomb.

Le métal est coulé dans un bassin extérieur qu'il remplit complètement, et la matle, puis la scorie se déversent sur le sol.

On purifie le plomb du bassin en produisant un bouillonnement de quelques instants à l'aide de branches de bois vert plongées jusqu'au fond du bassin.

On peut se rendre facilement compte des actions chimiques qui déterminent la production du plomb métallique.

Les flammes du réverbère oxydent partiellement le sulfure de plomb, et produisent de l'oxyde et du sulfate. Le fer métallique commence son action au moment où la température est assez élevée pour que la matière prenne l'état pâteux ; il décompose toutes les combinaisons du plomb, et donne naissance au sulfure de fer qui constitue la matle par sa combinaison avec une partie du sulfure de plomb. Quant à la scorie supérieure, elle résulte de l'action des gangues siliceuses sur l'oxyde de plomb et l'oxyde de fer.

La méthode n'est pas applicable aux minerais argentifères ni aux galènes pauvres en plomb.

*Emploi du fer après grillage. —* Le fer peut être employé dans les réverbères d'une manière toute différente, comme réductif du silicate et du sulfate de plomb, après un grillage presque complet de la galène. Cette méthode a été appliquée par MM. Phillips et Rivot au traitement des sulfates de plomb artificiels ; elle n'est pas économique.

Le minerai est réduit en sable fin et jeté dans un four au rouge sombre. On chauffe très-modérément pendant douze heures environ. Quand on juge l'oxydation complète, on jette sur la sole 1,5 pour 100 de menu charbon et 12 pour 100 de sable quartzeux ; puis on chauffe rapidement jusqu'au rouge cerise. Quand la fusion est parfaite, on jette de la ferraille ou de la fonte, et on obtient ainsi le plomb métallique dans la partie inférieure du four.

Le grillage a converti le sulfure en oxyde de plomb ; le charbon ensuite, puis le fer ont réduit cet oxyde. (M. Rivot.)

#### TRAITEMENT DES GALÈNES AU FOUR A MANCHE.

Le traitement dans les fours à manche est appliqué à des minerais très-divers ; aux galènes argentifères à gangues non siliceuses, pauvres en



plomb, qu'on ne peut amener, par la préparation mécanique, à la teneur élevée nécessaire pour les réactions au réverbère ; aux galènes à gangues quartzieuses ou argileuses, pauvres ou riches en plomb et en argent. Sur le continent européen la plupart des usines emploient les fours à manche. Au contraire, en Angleterre, une grande partie du plomb est obtenue au réverbère ; en Écosse et en Amérique, on emploie une méthode mixte.

Le traitement de la galène au four à manche présente deux types, qui constituent deux méthodes fondamentales très-différentes :

1° La fusion directe de la galène avec du fer métallique employé comme désulfurant ;

2° La fonte des minerais préalablement grillés, avec ou sans addition de fer.

#### *Réduction de la galène par le fer métallique.*

Cette méthode comprend les opérations suivantes :

1° *Fonte des minerais dans un four à manche très-élevé.* — On ajoute, comme désulfurant et comme fondant, de la vieille fonte en morceaux et des scories de forge très-fusibles et peu siliceuses. Les matières fondues se réunissent dans le creuset, où elles se séparent d'après l'ordre de leurs densités ; les scories passent progressivement sous la poitrine du four dans l'avant-creuset, et coulent par-dessus la brasque sur le sol de l'usine ; on reçoit dans le bassin extérieur les trois produits fondus : le plomb, la matte et la scorie. La scorie et la matte sont enlevées, et le plomb est coulé dans des lingotières. On obtient ainsi un plomb argentifère qui porte le nom de *plomb d'œuvre*, et que l'on traite par divers procédés de coupellation qui seront décrits en parlant de la métallurgie de l'argent.

2° *Grillage des mattes en grands tas et à l'air libre.* — Les mattes sont cassées au marteau et grillées pendant cinq à six semaines. L'opération terminée, elles contiennent encore une certaine quantité de sulfures, de l'oxyde de plomb, du sulfate et surtout de l'oxyde de fer.

3° *Fonte des résidus.* — On fond dans un four à manche, analogue à celui qui sert pour les minerais : les mattes grillées, les fumées, les fonds de coupelle, les scories riches, les débris de fours, et généralement tous les résidus plombeux des diverses opérations. On ne doit obtenir que du plomb d'œuvre assez pur et des scories pauvres, qui peuvent être jetées sans perte sensible.

L'opération est conduite avec lenteur ; les réactions chimiques sont très-complexes.

Le produit de cette troisième opération est un plomb aigre et dur, dont la dureté est surtout due à la présence de l'antimoine. Pour transformer ce plomb aigre en métal pur et ductile, M. Richardson a proposé une méthode très-simple, généralement suivie en Angleterre, en Espagne et en France. Elle consiste à fondre le plomb dur dans une

chaudière en fonte, murée dans un four en brique, et à y faire passer un courant d'air surchauffé. L'antimoine s'oxyde en même temps qu'une certaine quantité de plomb et se rend à la surface du bain sous forme de pellicule ou d'écume terreuse qui est enlevée à mesure qu'elle se rassemble. On obtient facilement par ce moyen jusqu'à 95 pour 100 de plomb mou et ductile.

Le mélange d'oxyde d'antimoine et d'oxyde de plomb, réduit de nouveau par les méthodes ordinaires dans un four réducteur, fournit un plomb extrêmement aigre et dur, qui est purifié à son tour comme il vient d'être indiqué.

Cette réduction est rendue bien plus facile par l'addition d'une petite quantité de sel de soude.

*Influence des gangues.* — Les gangues les plus favorables pour le traitement sont celles qui peuvent former des scories fusibles ; ce sont le quartz et l'argile.

Le sulfate de baryte est assez difficile à séparer mécaniquement, mais il n'est pas très-nuisible. Le spath fluor est plutôt utile que nuisible, parce qu'il facilite la fusion des gangues quartzzeuses et argileuses.

Les gangues métalliques ont en général une influence très-fâcheuse sur l'opération : la pyrite de fer nécessite une plus grande quantité de fonte ; la blende oblige de chauffer plus fort, de produire une sublimation du plomb et de l'argent, d'augmenter la consommation de la fonte et enfin de produire des fumées, des scories et de la matte, contenant de l'oxyde ou du sulfure de zinc. Quand le sulfure d'antimoine existe dans la galène en proportion sensible, il rend impossible son traitement direct par le fer.

La pyrite arsenicale est plus nuisible encore que la pyrite ordinaire.

Le fer carbonaté et les pyrites cuivreuses en petites proportions n'empêchent pas l'emploi de la méthode. Le premier est même la seule des gangues terreuses ou métalliques dont la présence soit utile jusqu'à un certain point.

(M. Rivot.)

#### *Traitement de la galène par la fonte des minerais après grillage.*

Cette méthode donne le plomb d'œuvre en deux opérations :

1° Grillage des minerais dans un four à réverbère jusqu'à la fonte complète de la matière. L'opération donne un seul produit principal, les minerais grillés ; on obtient comme produits secondaires des fumées riches en plomb, recueillies par la condensation. Dans la première période, une partie du soufre est expulsée, et il se forme des sulfates de plomb et de chaux. Dans la seconde période, pendant la fusion, l'argile et le quartz décomposent les sulfates, et forment des scories bien fondues, composées de silicates de plomb, de baryte, d'alumine et de chaux.

2° Fonte au four à manche des minerais grillés, auxquels on ajoute des fondants pour les gangues terreuses, ainsi que tous les résidus

plombeux des diverses opérations, et quelquefois de la ferraille, de la fonte ou des minerais de fer ; ces réactifs sont destinés à réduire le sulfure de plomb qui n'a pas été oxydé par le grillage. On obtient deux produits fondus : le plomb d'œuvre et les scories. Ces dernières sont jetées le plus ordinairement.

L'addition du fer n'est pas nécessaire quand les minerais contiennent des pyrites qui donnent de l'oxyde de fer par le grillage.

*Influence des gangues métalliques.* — Le fer carbonaté est une gangue très-utile, toutes les fois qu'il n'est pas en mélange intime avec la galène. La présence de pyrites de fer a pour effet de rendre le grillage plus difficile et plus long ; mais elle dispense de l'emploi des minerais de fer comme réductifs. Les pyrites arsenicales sont, au contraire, très-nuisibles, de même que le sulfure d'antimoine. Des mouches de cuivre gris ou de cuivre pyriteux ne peuvent avoir aucune influence notable. Si les minerais contiennent de la blende, ils ne peuvent être traités économiquement par cette méthode. (M. Rivot.)

#### MINERAIS OXYDÉS.

Les combinaisons de l'oxyde de plomb avec les acides doivent être considérées plutôt comme minéraux que comme minerais de plomb. On les soumet aux mêmes procédés métallurgiques que la galène. Nous ne dirons que quelques mots sur le traitement du carbonate et du sulfate, dont le premier est le plus abondant des minerais de plomb oxydés. Quant au traitement métallurgique du sulfate, il offre un certain intérêt à cause de la quantité de sulfates artificiels produits par l'industrie, et dont on n'a pas tiré jusqu'ici un parti assez avantageux.

#### CARBONATES DE PLOMB.

Le carbonate de plomb existe en masses considérables dans un certain nombre de localités, tantôt seul, tantôt mélangé à de la galène.

Il y a deux méthodes générales de traitement des minerais carbonatés purs et argentifères.

Dans la première, on emploie le four à réverbère pour réduire les minerais.

La seconde traite directement le carbonate au four à manche.

Quant aux minerais mélangés de galène, leur traitement constitue une troisième méthode particulière.

#### *Traitement des minerais au four à réverbère.*

Cette méthode n'est applicable qu'aux minerais riches en plomb ; elle comprend deux opérations distinctes :

1° La réduction des minerais au moyen du charbon, qui donne trois produits : le plomb d'œuvre, des crasses agglomérées ou fondues, renfermant encore de l'oxyde de plomb, des fumées plus ou moins argentifères.

La fonte au four à manche des crasses du réverbère et de tous les résidus plombeux, auxquels on ajoute des fondants convenables et des scories riches. L'opération donne encore du plomb d'œuvre, des scories et des fumées qu'on peut jeter sans perte sensible.

*Influence des gangues.* — Les gangues les plus ordinaires des minerais carbonatés sont : le quartz, l'argile, le carbonate de chaux, l'oxyde de fer et la calamine ; les minerais qui proviennent de l'altération à l'air des sulfures contiennent, en outre, des sulfates de plomb, de chaux et de baryte.

L'argile et le quartz n'empêchent pas la réduction de l'oxyde de plomb par le charbon, à basse température.

Le calcaire perd son acide carbonique dans la réduction au réverbère, et la chaux produite s'oppose à l'agglomération des crasses. Au four à manche, la chaux est plutôt utile que nuisible. Il en est de même des sulfates de chaux et de baryte.

L'oxyde de fer se comporte à peu près comme la chaux.

La calamine est très-nuisible, à cause de l'oxyde de zinc qui passe dans les scories et les fumées, et rend leur traitement assez difficile.

#### *Traitement des minerais carbonatés au four à manche.*

Cette seconde méthode est beaucoup plus générale et plus simple. On traite directement les minerais au four à manche, en même temps que les résidus plombeux de l'opération elle-même. La fonte des minerais n'a pas besoin d'être complétée, comme dans la première méthode, par une opération spéciale destinée à retirer le plomb et l'argent que contiennent encore les divers produits secondaires. Le combustible solide et les gaz sont les seuls réactifs qu'on puisse employer. Le plomb d'œuvre obtenu ainsi est très-pur. Les scories peuvent être rejetées ; mais les fumées sont assez riches en argent ; on doit donc les mouler en briques, et les passer avec le minerai au four à manche.

*Influence des gangues.* — Le minerai traité par cette méthode contient toujours des gangues terreuses ; on n'a donc à considérer spécialement que le sulfate de baryte et la calamine.

Le premier est utile s'il ne se présente qu'en petite quantité, mais nuisible dans le cas contraire. La calamine est plus nuisible encore.

#### *Traitement des minerais contenant du plomb carbonaté et de la galène.*

Cette méthode assez peu importante comprend deux opérations principales.

La première est une fonte oxydante dans un réverbère ; elle donne comme produit une scorie plombeuse qui contient en suspension le sulfure de plomb.

La seconde est la réduction du silicate et du sulfure dans un four à manche très-élevé ; on ajoute comme fondant et comme réductif des

scories de forge en grand excès : on obtient du plomb métallique, des scories pauvres, une matte et des fumées plombeuses, d'une importance très-secondaire.

#### SULFATES DE PLOMB.

On peut avoir à traiter des sulfates de plomb naturels ou des sulfates artificiels. Les minerais contiennent des gangues terreuses, argile, quartz ou sulfate de baryte ; ils ne peuvent pas être enrichis par la préparation mécanique, et leur teneur en plomb est en général peu élevée. Les sulfates artificiels sont, au contraire, très-purs. Jusqu'à présent on n'a pas appliqué une méthode économique, permettant d'extraire la totalité du plomb des sulfates naturels ou artificiels.

Dans le traitement de ces sulfates, on peut employer le four à réverbère ou le four à manche.

Dans le premier cas, on dessèche le sulfate sur la sole d'un four à réverbère ; on le réduit, également au réverbère, soit par le fer métallique, soit par le charbon, et enfin on fait fondre les résidus riches en plomb donnés par la seconde opération.

Dans la réduction au four à manche, on décompose d'abord le sulfate de plomb au réverbère, ce qui l'agglomère et le transforme en silicate ; puis, on fond au four à manche le minerai ainsi préparé, et l'on obtient du plomb d'œuvre et des scories pauvres. (M. Rivot.)

#### ESSAI DES MINERAIS DE PLOMB.

La facilité avec laquelle le plomb se volatilise à une haute température indique la nécessité de conduire l'essai des minerais à une chaleur modérée. Un fourneau à vent ordinaire est ce qui convient le mieux dans ce cas. On ne devra employer que de bon coke cassé en morceaux de la grosseur d'un œuf.

1° MINERAIS SULFURÉS. — L'essai de la galène peut se faire de différentes manières ; voici comment on procède ordinairement pour un essai commercial :

*Emploi d'un flux alcalin.* — On se sert d'un creuset de terre qui doit rester découvert jusqu'à ce que son contenu soit amené à l'état de fusion parfaite.

Après avoir pulvérisé le minerai, on le mélange intimement avec trois fois son poids de carbonate de soude et 10 pour 100 de charbon de bois en poudre fine ; on chauffe graduellement, et, lorsque la matière est devenue bien liquide, on sort le creuset du feu, on le tape doucement pour rassembler le plomb, et après l'avoir laissé refroidir on le casse, et on trouve au fond le culot qu'on nettoie et qu'on pèse. Au lieu du carbonate de soude, on peut employer de la potasse perlasse, ou bien se servir seulement de flux noir ; dans ce dernier cas, il faut un peu plus de temps pour opérer la fusion. Avec ce mode d'essai on obtient de 74 à 76 de plomb pour 100 de galène pure.

Suivant d'anciennes méthodes, on chassait préalablement le soufre par grillage, et on réduisait ensuite l'oxyde de plomb en le traitant par un égal poids de flux noir ; mais, en raison de l'extrême fusibilité du mélange, ce genre d'opérer exige beaucoup de soins et donne tout au plus 70 pour 100 de plomb.

*Emploi du fer métallique.* — Le minerai mélangé avec deux fois son poids de carbonate de soude est introduit dans un creuset de terre d'une capacité double, puis on y insère, la tête en bas, 3 ou 4 clous dits *pointes de Paris* et l'on tasse la matière tout autour. Par-dessus, on ajoute une légère couche de borax avec un peu de sel commun, et l'on place enfin le creuset dans le fourneau en chauffant graduellement jusqu'au rouge. Au bout de dix minutes, la chaleur s'élève au rouge brillant, et la matière en fusion présente une surface unie ; c'est alors qu'on sort le creuset et qu'on retire les clous ; on tape le creuset et on le casse après l'avoir laissé refroidir, ou bien on en verse le contenu dans une lingotière.

*Emploi d'un creuset en fer.* — Au lieu d'ajouter du fer, il vaut mieux faire l'essai dans un creuset de ce métal. On porte le creuset au rouge sombre et l'on y verse avec une cuiller en cuivre un mélange intime composé de minerai en poudre, d'un égal poids de carbonate de soude, de moitié poids de potasse perlasse et de quart de poids de tartre brut. On verse par-dessus une légère couche de borax et l'on active le feu du fourneau. Au bout de huit à dix minutes la fusion est complète ; on retire un instant le creuset, dont on agite vivement les matières avec une petite spatule en fer, et on lui fait atteindre la température du rouge brillant. L'opération est alors terminée et permet d'obtenir, avec de la galène pure, 84 pour 100 de plomb métallique parfaitement ductile, malléable et ne contenant aucun atome de fer.

*Emploi d'une capsule en fer.* — Dans quelques usines du pays de Galles, on procède d'une manière un peu différente. Ainsi, au lieu d'employer un creuset de fer et d'ajouter du carbonate de soude, de la potasse, du tartre et du borax, on fond tout simplement le minerai dans une capsule plate en fer sans addition d'aucun flux. (M. Rivor.)

Il est souvent important de déterminer la quantité d'argent que contient une galène ; on peut faire cet essai de deux manières différentes :

1° En scorifiant la galène avec de la litharge et en coupellant ensuite le plomb obtenu : ce procédé est très-exact.

2° En coupellant directement la galène.

La coupellation directe de la galène ne peut être exécutée que lorsque le sulfure de plomb ne renferme au plus que 2 ou 3 centièmes de matières étrangères. On commence par pulvériser avec soin la galène ; on l'enveloppe dans une feuille de plomb pauvre. On prend 2 parties de plomb contre 1 partie de galène ; on porte la masse dans la coupelle lorsqu'elle est chaude : l'air doit être donné avec précaution. Ce procédé

présente toujours une perte, en argent, égale au vingtième du poids du bouton obtenu.

(M. BERTHIER.)

2<sup>e</sup> MINÉRAIS OXYDÉS. — L'essai des minerais qui ne contiennent ni soufre ni arsenic est une opération facile, pourvu qu'on ait soin d'employer à la réduction du métal une quantité suffisante de matière carbonatée, en même temps qu'on ajoute un flux destiné à favoriser la formation d'une scorie fusible.

On mélange 25 grammes du minerai avec 38 grammes de carbonate de soude et 2,5 à 4 grammes de charbon de bois en poudre fine, suivant la richesse de l'échantillon, et l'on introduit le tout dans un creuset de terre en recouvrant la surface d'une légère couche de sel commun. On chauffe en ayant soin de régler la température de manière à ce qu'elle ne dépasse pas le rouge sombre pendant le phénomène de la réduction. Au moment de terminer, elle est portée au rouge brillant afin de rendre la scorie suffisamment fluide. Le culot de plomb qu'on trouve au fond du creuset après refroidissement est battu au marteau sur une enclume et broyé ensuite pour en détacher les particules de scories adhérentes.

Au lieu d'employer du carbonate de soude et du charbon de bois en poudre, on peut mélanger le minerai avec une fois et demie son poids de flux noir, et mettre par-dessus une légère couche de borax.

On réussit également bien en ajoutant au minerai son poids de carbonate de soude avec moitié de tartre brut et en recouvrant de borax comme ci-dessus.

Quant aux sulfates de plomb, on les réduit facilement en les mettant dans un creuset de terre avec du carbonate de soude et du tartre brut.

Lorsque le minerai contient du phosphore ou de l'arsenic, on le traite dans un creuset en fer avec un mélange particulier de carbonate de soude, de potasse perlasse, de tartre, de sel et de borax fondu.

(M. PHILLIPS.)

On peut évaluer à 150,000 tonnes environ la production annuelle du plomb et des litharges. Dans ce nombre l'Angleterre figure au moins pour 70,000 tonnes et l'Espagne pour 34,000 ; les États-Unis produisent environ 17,000 tonnes.

La valeur commerciale du plomb et des litharges est très-variable ; pour le plomb, on peut adopter le chiffre de 500 francs la tonne. Les prix des litharges sont généralement plus élevés : les litharges rouges sont vendues à Paris 700 à 800 francs la tonne ; la jaune est payée de 650 à 720 francs.

(M. RIVOT.)

#### PLOMB DE CHASSE.

On donne au plomb la propriété de se réduire en petits grains sphéri-

ques en l'alliant à une certaine quantité d'arsenic : 1 millième d'arsenic suffit pour lui faire acquérir cette propriété curieuse.

Le plomb étant allié à l'arsenic et maintenu en fusion, on le prend avec une écumoire et on le laisse tomber d'une grande hauteur dans l'eau en le faisant filtrer à travers une passoire.

La passoire doit être garnie intérieurement d'une substance poreuse qui s'applique exactement sur ses parois, et qui, faisant l'office d'un filtre, s'oppose à ce que le plomb passe trop vite ; la matière que l'on emploie est la *crasse* qui se forme à la surface des bains de plomb.

Les ouvriers se laissent guider, pour la quantité d'arsenic qu'ils doivent ajouter au plomb, par la forme que prennent les grains en tombant.

Si les grains sont *lenticulaires*, c'est que la proportion d'arsenic est trop forte ; si la quantité d'arsenic est beaucoup trop faible, les grains sont très-allongés et *font la queue*.

Les passoires ont des trous de différents calibres qui déterminent la grosseur des grains.

La température du bain métallique doit varier avec la grosseur des grains que l'on veut obtenir. Pour les plus gros, elle doit être telle, qu'un tuyau de paille que l'on plonge dans le bain ne roussisse pas.

La hauteur de la chute varie aussi avec la grosseur des grains. Il faut une hauteur de 50 mètres environ pour les plus gros grains.

Lorsque le plomb est granulé, on le passe dans des cribles dont les mailles correspondent aux trous des passoires ; on régularise ainsi la grosseur des grains ; on sépare, à l'aide d'un triage, les grains qui ne sont pas réguliers, et on leur donne un beau poli en les faisant tourner dans des tonneaux où l'on a introduit une certaine quantité de plom-bagine.



## CUIVRE.

ÉQUIVALENT : Cu = 396,60 (1).

---

Le cuivre est connu de toute antiquité. A l'état natif, il est quelquefois cristallisé sous différentes formes qui dérivent du cube; mais le plus souvent il est en masses amorphes, en fragments, en feuillets ou en grains. Le cuivre existe dans la nature surtout à l'état de sulfure, plus rarement à l'état d'oxyde ou de carbonate.

Le cuivre est d'un rouge brun très-éclatant; il acquiert une odeur désagréable par le frottement entre les doigts; il est très-malléable et très-ductile: le cuivre occupe le troisième rang parmi les métaux pour la malléabilité, et le cinquième pour la ductilité; il est plus dur que l'or et que l'argent et donne de la dureté à ces métaux en s'alliant avec eux. Après le fer, c'est le plus tenace de tous les métaux: un fil de cuivre de 2 millimètres de diamètre ne se rompt que sous un poids de 137 kilogrammes.

La densité du cuivre fondu s'élève à 8,921, quand on a soin de le fondre sous une couche de sel marin de manière à éviter les effets de *rochage* qui paraissent dus, comme pour l'argent, à une absorption d'oxygène. La densité du cuivre étiré en fils fins ou fortement martelé est 8,952.

(MM. SCHEERER ET MARCHAND.)

Le cuivre entre en fusion à la température de 27° du pyromètre, ce qui correspond environ à 788° centigrades. Il cristallise par le refroidissement en rhomboèdres, tandis que par voie humide il cristallise en cubes.

Le cuivre porté à une température très-élevée se volatilise sensiblement et produit des vapeurs qui donnent à la flamme une belle couleur verte; il n'est pas cependant très-volatil: maintenu pendant longtemps à la température d'un four à porcelaine, il ne perd que 1/2 pour 100 de son poids.

(M. BERTHIER.)

Le cuivre a peu d'affinité pour l'oxygène; il se conserve indéfiniment sans altération dans l'air et l'oxygène secs. Mais lorsqu'il reste exposé à l'air humide, il se recouvre d'une couche verte que l'on nomme improprement *vert-de-gris*, et qui est un hydrocarbonate de cuivre.

Quand on chauffe le cuivre au contact de l'air, à une température peu élevée, il se forme à la surface du métal une couche rougeâtre de protoxyde de cuivre. Si l'on prolonge l'action de l'oxygène, le protoxyde de cuivre se change en deutoxyde, qui est noir.

(1) Ce nombre avait été indiqué par MM. Erdmann et Marchand. Dans une note récemment publiée par MM. Millon et Commalle, ces deux derniers chimistes fixent l'équivalent du cuivre seulement à 394,55.

Le cuivre ne décompose l'eau qu'avec une extrême lenteur, et seulement à une température très-élevée; il ne la décompose pas à froid, même sous l'influence des acides les plus énergiques.

L'acide azotique, même quand il est étendu et froid, attaque aisément le cuivre, et produit de l'azotate de deutoxyde de cuivre et du deutoxyde d'azote.

L'acide sulfurique étendu n'agit pas sur le cuivre; mais si l'acide est concentré, et qu'on élève la température, il se forme du sulfate de cuivre et de l'acide sulfureux. Lorsqu'on mouille des feuilles de cuivre avec de l'acide sulfurique étendu, et qu'on les expose à l'air, il se produit du sulfate de cuivre. Nous rappellerons que Gay-Lussac a proposé d'analyser l'air atmosphérique au moyen d'une lame de cuivre humectée d'acide sulfurique étendu.

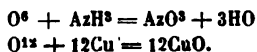
L'acide chlorhydrique attaque le cuivre assez difficilement, et seulement lorsque ce métal est divisé; il se produit du protochlorure de cuivre.

L'eau régale dissout rapidement le cuivre.

Les acides organiques déterminent en peu de temps l'oxydation du cuivre; les huiles grasses et les graisses agissent de la même manière.

L'ammoniaque dissout le cuivre sous l'influence de l'oxygène de l'air; il se forme du deutoxyde de cuivre, qui entre en dissolution, tandis qu'une partie de l'ammoniaque se transforme en acide azoteux.

Lorsqu'on emploie de l'ammoniaque concentrée, le rapport de la quantité d'oxyde de cuivre à celle de l'acide azoteux qui prend naissance peut être regardé comme constant. La proportion d'oxygène qui se fixe sur le cuivre est précisément double de celle qui se fixe sur l'ammoniaque :



(MM. BERTHELOT ET PÉAN DE SAINT-GILLES.)

On peut fondre du nitre dans un vase de cuivre sans l'attaquer sensiblement; cependant, à une température rouge, le cuivre est oxydé par le nitre.

Les dissolutions concentrées de sel marin n'attaquent pas sensiblement le cuivre; mais celles qui sont étendues le dissolvent au contraire très-rapidement. Aussi les feuilles de cuivre qui servent au doublage des navires sont-elles promptement attaquées par l'eau de mer.

Le soufre, le phosphore, l'arsenic, le chlore, le brome et la plupart des métaux s'unissent directement au cuivre. Quelques-unes de ces combinaisons se font avec dégagement de chaleur et de lumière. Une très-petite quantité de phosphore ou d'arsenic suffit pour blanchir le cuivre, et le rendre dur et cassant.

Le carbone ne s'unit pas en proportions définies avec le cuivre. Ce métal, tenu pendant longtemps en fusion dans un creuset brasqué, n'augmente pas sensiblement de poids.

## PRÉPARATION DU CUIVRE PUR.

Le cuivre du commerce n'est pas parfaitement pur; il contient ordinairement de l'arsenic, du fer et du zinc. Pour le purifier on l'attaque par l'acide sulfurique du commerce, étendu de la moitié de son volume d'eau. Au bout de quinze à vingt minutes d'ébullition, tout l'arsenic contenu dans l'acide est précipité; en continuant l'ébullition, le cuivre se dissout et l'arsenic reste insoluble.

Lorsque le dégagement d'acide sulfureux est terminé, on verse de l'eau bouillante sur le résidu, et on chauffe pour dissoudre tout le sulfate de cuivre; quand le sulfate de cuivre s'est séparé, on décante, on évapore à sec pour chasser l'excès d'acide sulfurique, et le sulfate de cuivre est repris par l'eau chaude d'où il se dépose cristallisé.

Le sel n'est pas pur et peut contenir du fer et du zinc. On en forme une solution acide dans laquelle on introduit les électrodes en platine d'une pile réglée de manière à obtenir un dépôt en lames flexibles et homogènes. Le sel de cuivre doit être en grand excès dans la liqueur.

Le procédé suivant permet du reste de déceler l'existence dans le cuivre de simples traces de fer :

On enferme des feuilles de cuivre avec une solution de sel cuivrique additionnée d'un grand excès d'ammoniaque, dans un flacon bouché à l'émeri qu'on remplit exactement. Si le cuivre et la solution cuivrique sont purs, la liqueur se décolore simplement et il ne se forme pas de dépôt. Pour peu que le fer se trouve dans le métal ou la solution, il se précipite et se retrouve dans un dépôt jaune formé surtout par du protoxyde de cuivre.

(MM. MILLON ET COMMAILLE.)

Pour obtenir le cuivre dans un état de pureté parfaite on peut encore plonger dans la dissolution d'un de ses sels une lame de fer bien découpée; le cuivre se dépose sur la lame, on le sépare de la liqueur par décantation, puis on le fait digérer pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique, qui enlève les dernières traces de fer. Après l'avoir lavé pendant longtemps, on le dessèche et on le fait fondre ensuite dans un creuset avec du borax, auquel on a ajouté un peu d'oxyde de cuivre; on obtient de la sorte un culot de cuivre métallique.

On peut enfin se procurer du cuivre chimiquement pur en réduisant son oxyde par l'hydrogène à une température inférieure au rouge, mais alors il est en poudre très-divisée; tandis que la réduction de son chlorure au moyen du même gaz et à la température rouge, donne un métal d'une belle couleur rouge et quelquefois cristallisé.

M. H. Schiff a indiqué un procédé qui permet d'obtenir le cuivre en poudre extrêmement fine. On mélange une certaine quantité d'une solution saturée de sulfate de cuivre avec du même sel de cuivre en poudre grossière et du zinc métallique en grenailles, et l'on agite continuellement et fortement : la dissolution cuivrique est décomposée par le zinc

qui se change en sulfate, et met le cuivre à nu, sous la forme d'une poudre fine très-divisée.

M. Low emploie une dissolution saturée de sulfate de cuivre additionnée de son volume d'acide chlorhydrique, et il y plonge une lame de zinc. L'hydrogène se dégage avec effervescence, et en même temps il se dépose du cuivre en éponge qui se transforme en poudre très-fine par la simple agitation. On lave ensuite à l'eau chaude et on fait sécher dans un courant d'hydrogène.

M. Stolba prépare le cuivre en poudre en faisant bouillir pendant dix à quinze minutes une dissolution d'oxyde de cuivre ammoniacal avec du glucose et de la potasse en quantité suffisante pour produire un précipité abondant.

COMBINAISONS DU CUIVRE AVEC L'OXYGÈNE.

Le cuivre se combine avec l'oxygène dans les rapports suivants :

Protoxyde de cuivre.....	Cu <sup>2</sup> O;
Deutoxyde de cuivre.....	CuO;
Oxyde intermédiaire.....	Cu <sup>2</sup> O <sup>2</sup> = (Cu <sup>2</sup> O) <sup>2</sup> ,CaO;
Peroxyde de cuivre.....	CaO <sup>2</sup> ;
Acide cuivrique.....	Non analysé.

PROTOXYDE DE CUIVRE. Cu<sup>2</sup>O.

Cu <sup>2</sup> .....	193,20	.....	88,80
O.....	100,00	.....	11,20
	<hr/>		<hr/>
	893,20		100,00

Le protoxyde de cuivre anhydre est d'un rouge rosé, inaltérable à l'air et très-fusible; chauffé au contact de l'air, il se change rapidement en deutoxyde. Les acides étendus le décomposent en cuivre métallique et en deutoxyde de cuivre; l'acide azotique forme, avec le protoxyde de cuivre, de l'azotate de cuivre, en dégageant des vapeurs rutilantes. L'acide chlorhydrique concentré le dissout sans le décomposer.

Cet oxyde est soluble dans l'ammoniaque : si cette dissolution est faite à l'abri de l'air, elle est incolore; mais elle bleuit sous l'influence de la plus petite quantité d'oxygène, et le protoxyde de cuivre se change en deutoxyde; si l'on introduit une lame de cuivre dans la dissolution bleue, la liqueur redevient incolore, parce que le cuivre enlève au deutoxyde la moitié de son oxygène et le ramène à l'état de protoxyde.

Le protoxyde de cuivre donne avec les fondants un verre d'un beau rouge-rubis, qui passe rapidement au vert, si l'on continue à chauffer au contact de l'air. Cette dernière teinte est due au bioxyde de cuivre qui prend naissance. Le protoxyde de cuivre peut se combiner avec l'eau, et former un hydrate jaune qui a pour formule (Cu<sup>2</sup>O)<sup>2</sup>,HO. Cet hydrate ne renfermerait jamais moins de  $\frac{1}{4}$  pour 100 de deutoxyde de cuivre, suivant MM. Milton et Commaille.

A l'état d'hydrate, le protoxyde de cuivre se dissout dans les acides et forme des sels de protoxyde de cuivre.

**ÉTAT NATUREL.** — Le protoxyde de cuivre se rencontre dans la nature; on lui donne le nom d'*oxydule de cuivre*. Il est d'un rouge cochenille, et quelquefois d'un gris métalloïde, d'un éclat vitreux, le plus souvent opaque, quelquefois translucide et même transparent. Il cristallise sous des formes qui dérivent de l'octaèdre régulier. Sa densité est 5,60. On le trouve à Chessy (Rhône) et dans les monts Altaï.

**PRÉPARATION.** — On peut préparer le protoxyde de cuivre par différentes méthodes :

1° En chauffant au rouge sombre une lame de cuivre, au contact de l'air; il se forme à la surface de ce métal une couche épaisse de protoxyde que l'on détache facilement en plongeant le cuivre dans l'eau froide lorsqu'il est encore rouge. Le protoxyde de cuivre préparé par cette méthode est toujours mêlé de deutoxyde.

2° On produit du protoxyde de cuivre en calcinant au rouge, dans un creuset couvert, un mélange de carbonate de soude sec et de protochlorure de cuivre; il se forme du chlorure de sodium, que l'on enlève par des lavages, et du protoxyde de cuivre. (MM. LIEBIG ET WÖHLER.)

3° On prépare encore le protoxyde de cuivre anhydre et cristallisé, en faisant bouillir de l'acétate de cuivre avec du sucre, qui réagit sur le deutoxyde de cuivre et le réduit à l'état de protoxyde. Le beau composé violet que l'on obtient ainsi, ne serait pas, d'après MM. Millon et Commaille, du protoxyde pur, mais il renfermerait toujours 2,745 pour 100 de deutoxyde de cuivre, avec interposition de 1/2 pour 100 de matière organique, analogue au sucre ou au caramel.

L'acétate de cuivre peut être remplacé par un mélange de sulfate de cuivre et de soude caustique en quantité suffisante pour redissoudre le précipité bleu qui s'est d'abord formé. Le tartrate double de cuivre et de potasse laisse aussi déposer du protoxyde de cuivre, lorsqu'on le fait bouillir avec du glucose; on obtient d'abord un précipité de protoxyde de cuivre hydraté qui se déshydrate promptement par l'ébullition.

Cette réaction serait la seule qui fournirait de l'oxydule de cuivre anhydre presque pur, suivant MM. Millon et Commaille.

4° En calcinant 5 parties de deutoxyde de cuivre avec 4 parties de limaille de cuivre, on obtient du protoxyde de cuivre.

5° On prépare du protoxyde de cuivre d'un très-beau rouge en fondant un mélange de 100 parties de sulfate de cuivre cristallisé et de 57 parties de carbonate de soude, et chauffant au rouge blanc pendant vingt minutes le produit de cette opération réduit en poudre et mêlé avec 25 parties de limaille de cuivre fine.

(M. MALAGUTI.)

6° On peut aussi chauffer au rouge blanc, dans un creuset fermé, un mélange de 6 parties de sulfate de cuivre anhydre et de 7 parties 1/4 de limaille de cuivre. Il se dégage de l'acide sulfureux, et il reste du pro-

loxyde de cuivre sous la forme d'une masse grenue, d'un rouge brun.  
(M. ULLGREN.)

7° L'hydrate de protoxyde de cuivre est préparé en décomposant le protochlorure de cuivre par la potasse.

8° Ou obtient enfin le protoxyde de cuivre sous la forme d'une belle poudre rouge, en chauffant dans une capsule en porcelaine le mélange suivant :

Sulfate de cuivre.....	30 gr.
Sel de Seignette.....	45
Sucre de canne.....	60
Eau distillée.....	360

Quand la dissolution est opérée, on ajoute 45 grammes de soude caustique ; on fait bouillir en agitant de temps à autre et en remplaçant l'eau qui s'est évaporée. Quand, de bleu qu'il était d'abord, le liquide est devenu incolore, ce qui demande environ une heure d'ébullition, le protoxyde est formé et déposé ; on décante, on lave à l'eau d'abord, puis à l'alcool, et on fait sécher. Le produit de l'opération pèse environ 8 grammes.  
(M. BÖTTGER.)

DEUTOXYDE DE CUIVRE. CuO.

Cu.....	396,60	79,86
O.....	100,00	20,14
	<hr/>	
	496,60	100,00

Le deutoxyde de cuivre est d'un brun foncé, presque noir ; il condense facilement l'humidité de l'air ; porté à la température du rouge vif, il se décompose partiellement et se transforme en oxyde de cuivre intermédiaire.

L'hydrogène le réduit facilement et avec incandescence par une faible élévation de température.

Chauffé avec les matières organiques, il les brûle et les transforme complètement en acide carbonique et en eau ; c'est à cause de cette propriété qu'on emploie l'oxyde de cuivre pour faire l'analyse élémentaire des matières organiques.

Quand on chauffe un mélange de 2 équivalents de deutoxyde de cuivre et de 3 équivalents de soufre, il se dégage 1 équivalent d'acide sulfureux et il reste 2 équivalents de sulfure. Si le mélange contient 7 équivalents d'oxyde de cuivre et 1 équivalent de soufre, il ne se forme pas d'acide sulfureux ; on obtient 3 équivalents de protoxyde de cuivre et 1 équivalent de sulfate de deutoxyde.  
(M. JORDAN.)

Le deutoxyde de cuivre colore les fondants en vert ; on utilise cette propriété dans la fabrication des verres colorés.

Il se dissout facilement dans les acides, même après avoir été calciné ; la dissolution a ordinairement une couleur bleue ; avec l'acide chlorhydrique elle est vert-émeraude, mais elle devient bleue quand on ajoute de l'eau.

Il peut se combiner par voie sèche avec les alcalis ; le résultat de cette combinaison est une masse bleue ou verte que l'eau décompose. En fondant du deutoxyde de cuivre dans un creuset d'argent, avec quatre ou cinq fois son poids de potasse, abandonnant la masse à un refroidissement lent, et la traitant par l'eau qui dissout la potasse, on obtient des tétraèdres de deutoxyde de cuivre, doués de l'éclat métallique.

(M. BECQUEREL.)

Le deutoxyde de cuivre forme avec l'eau un hydrate qui a pour formule :  $\text{CuO},\text{HO}$ , et que l'on obtient en versant un excès de potasse ou de soude caustique dans un sel de cuivre.

Cet hydrate a une couleur bleue ; il est très-peu stable, une légère ébullition suffit pour le décomposer et le transformer en oxyde brun anhydre. Il se dissout en grande quantité dans l'ammoniaque, surtout à la faveur d'un sel ammoniacal, et particulièrement du carbonate d'ammoniaque, en produisant une liqueur d'un beau bleu que l'on nomme *bleu céleste*.

On a obtenu une combinaison définie de deutoxyde de cuivre, d'ammoniaque et d'eau, représentée par la formule  $\text{CuO},(\text{AzH}^3)^2,4\text{HO}$ , en traitant du chromate de cuivre basique par un grand excès d'ammoniaque. Ce composé se présente sous la forme de longues aiguilles prismatiques bleues, déliquescentes, qui se décomposent facilement sous l'influence de l'air et de l'eau. (MM. MALAGUTI ET SARZEAUD.)

Une autre combinaison d'oxyde de cuivre et d'ammoniaque a pour formule :  $(\text{CuO})^2,(\text{AzH}^3)^2,6\text{HO}$ . (M. KANE.)

Les dissolutions concentrées et froides de potasse ou de soude peuvent dissoudre l'hydrate de deutoxyde de cuivre ; elles forment une liqueur bleue, qui se décompose par la chaleur et laisse déposer de l'oxyde anhydre.

ÉTAT NATUREL. — PRÉPARATION. — Le deutoxyde de cuivre se trouve dans la nature ; on lui donne le nom de *cuivre oxydé noir*. Il se présente en masses grenues noires, tachant les doigts. Ce minéral n'est jamais très-abondant.

On prépare en général le deutoxyde de cuivre destiné aux analyses organiques, en calcinant l'azotate de cuivre ; il se présente alors sous la forme d'une poudre noire d'une grande ténuité. Ainsi préparé, il renferme souvent du chlore. Pour le débarrasser de cet élément si gênant dans une analyse élémentaire, on l'introduit dans un tube à combustion et on le calcine dans un courant d'air humide. Lorsque le gaz qui s'échappe du tube ne rougit plus le papier de tournesol, l'oxyde peut être considéré comme exempt de chlore. (M. ERLERMETER.)

On le produit aussi : 1° en grillant dans un moufle de la tournure ou des lames de cuivre ; 2° en distillant l'acétate de cuivre et en chauffant à l'air le résidu de cette distillation.

D'après M. Standfort, on obtiendrait le deutoxyde de cuivre à l'état de pureté en desséchant dans une capsule en porcelaine un mélange de

**2 parties de sulfate de cuivre cristallisé et de 3 parties de carbonate de soude, calcinant dans un creuset et jetant dans de l'eau le produit qui est ensuite lavé sur un filtre.**

**OXYDE DE CUIVRE INTERMÉDIAIRE. (Cu<sup>2</sup>O)<sup>2</sup>,CuO.**

Cet oxyde a été préparé en calcinant au rouge vif le deutoxyde de cuivre, qui perd ainsi les 8/100 de son poids.

(MM. FAVRE ET MAUMENÉ.)

L'oxyde de cuivre intermédiaire ne forme pas de sels particuliers; traité par les acides, il donne des mélanges de sels de protoxyde et de deutoxyde de cuivre.

**PEROXYDE DE CUIVRE. CuO<sup>2</sup>.**

Cet oxyde a été obtenu en arrosant d'eau oxygénée l'hydrate de deutoxyde de cuivre, jusqu'à ce que la couleur bleue du deutoxyde se soit changée en jaune verdâtre foncé. On lave alors rapidement avec de l'eau distillée, puis on dessèche dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

(M. THENARD.)

Le peroxyde de cuivre est un corps d'un brun jaune, très-peu stable; la chaleur de l'eau bouillante suffit pour le décomposer; les acides le transforment en sels de deutoxyde de cuivre et en oxygène, ou en eau oxygénée; jeté sur des charbons ardents, il se décompose en produisant une petite détonation et en donnant du cuivre métallique.

**ACIDE CUIVRIQUE (1).**

La composition de l'acide cuivrique n'est pas encore établie d'une manière certaine; mais il parait prouvé qu'il existe une combinaison de cuivre et d'oxygène plus oxygénée que le deutoxyde de cuivre, et qui jouit de la propriété de se combiner avec les alcalis pour former des sels.

On a obtenu du cuivrate de potasse, en chauffant au rouge du cuivre avec un mélange de potasse et de nitre, ou en dissolvant de l'hydrate de deutoxyde de cuivre dans un hypochlorite alcalin.

Le cuivrate de potasse est très-peu stable; une faible chaleur le décompose en potasse, en oxygène et en deutoxyde de cuivre qui se précipite à l'état anhydre.

Quand on précipite à la température de 0° une dissolution d'azotate de cuivre par de l'hypochlorite de chaux contenant un excès de chaux hydratée, on obtient, au bout de vingt-quatre heures, des grains cristallins de cuivrate de chaux, d'une couleur très-foncée, qu'on peut laver avec de l'eau de chaux froide, et qui donnent une poudre rose. Le cuivrate de chaux est très-instable; on ne peut le sécher, même dans le vide, sans qu'il se décompose. La composition de l'acide cuivrique, déduite de l'analyse du cuivrate de chaux, correspond à la formule Cu<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

(M. GRUM.)

(1) Pelouze, *Annales de chimie et de physique*.



### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE CUIVRE.

*Potasse.* — Précipité jaune brun d'hydrate de protoxyde de cuivre, insoluble dans un excès de réactif.

*Ammoniaque.* — Précipité soluble dans un excès d'ammoniaque. Si la réaction se fait à l'abri de l'air, la liqueur est incolore; elle devient bleue par le contact de l'air.

*Carbonate de potasse ou de soude.* — Précipité jaune de carbonate de protoxyde de cuivre.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc qui devient rapidement rouge brun au contact de l'air.

*Sulphhydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

*Acide sulfhydrique.* — Précipité brun.

Les sels de protoxyde de cuivre sont peu stables, et se changent rapidement en sels de deutoxyde, en absorbant de l'oxygène ou en abandonnant du cuivre métallique. Ces sels sont ordinairement incolores ou légèrement jaunâtres. Le fer et le zinc les décomposent et en éliminent du cuivre métallique.

### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE DEUTOXYDE DE CUIVRE.

*Potasse et soude.* — Précipité bleu d'hydrate de deutoxyde de cuivre, insoluble dans un excès d'alcali. Le précipité bleu se déshydrate par l'ébullition et devient noir.

*Ammoniaque.* — Précipité verdâtre, soluble dans un excès d'ammoniaque et donnant immédiatement une liqueur d'un très-beau bleu. Cette dissolution ammoniacale est précipitée, au bout d'un certain temps, par un excès de potasse.

*Carbonate de potasse.* — Précipité bleu de carbonate de cuivre, devenant noir par l'ébullition.

*Carbonate d'ammoniaque.* — Précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif.

*Acide oxalique.* — Précipité bleu verdâtre clair d'oxalate de cuivre.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité rouge brun marron.

*Cyanoferride de potassium.* — Précipité jaune vert.

*Tannin.* — Précipité gris.

*Sulphhydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir, insoluble dans l'ammoniaque et dans un excès de réactif.

*Acide sulfhydrique.* — Précipité noir.

*Iodure de potassium.* — Précipité blanc.

*Chromate de potasse.* — Précipité rouge brun.

*Zinc.* — Précipité de cuivre sous la forme d'un enduit noir, qui prend l'éclat métallique sous le brunissoir.

*Fer.* — Précipité de cuivre avec la couleur rouge qui lui est propre.

Les sels de deutoxyde de cuivre sont bleus ou verts; ils sont toujours

verts lorsqu'ils contiennent un excès d'acide; les sels neutres insolubles sont bleus; les sous-sels sont verts ou bruns.

D'après MM. Millon et Commaille, les sels de cuivre seraient généralement bleus à l'état de pureté parfaite; la teinte verte qu'ils possèdent quelquefois serait habituellement due au fer, et il suffirait d'une trace de ce corps pour leur communiquer cette couleur.

Les sels neutres de cuivre rougissent le papier de tournesol; en présence de certaines matières organiques, et surtout de l'acide tartrique, ils cessent d'être précipités par la potasse; la liqueur prend une très-belle teinte bleue.

Le meilleur réactif pour reconnaître le cuivre, même en présence des substances organiques, est le cyanoferrure de potassium, qui forme dans les sels de cuivre un précipité brun rougeâtre. On peut aussi constater la présence de traces de cuivre dans une dissolution en y plongeant une lame de fer poli qui se recouvre d'une couche de cuivre facile à reconnaître à sa couleur rouge. Lorsque cette couche est trop faible pour être visible, on trempe la lame de fer dans une dissolution de sel ammoniac, et on l'expose à la flamme d'une lampe à alcool, qui prend alors une belle couleur verte caractéristique.

Lorsqu'on mêle un sel de cuivre avec une dissolution étendue d'acide phosphoreux, ou qu'on y fait passer de l'acide sulfureux, le cuivre se réduit peu à peu, et se sépare en petites paillettes d'une belle couleur rouge.

Tous les sels de cuivre sont vénéneux; pour combattre leur action sur l'économie animale, on emploie la limaille de fer, qui détermine la précipitation du cuivre à l'état métallique. (M. X. EDWARDS.)

Pour reconnaître le cuivre dans les cas d'empoisonnement, on doit calciner les matières animales suspectes avec de l'acide sulfurique, reprendre les cendres par les acides sulfurique, azotique ou l'eau régale, et chercher à constater la présence du cuivre dans les liqueurs acides au moyen des réactifs ordinaires.

Ce que nous venons de dire pour le cuivre s'applique à la recherche de tous les métaux fixes, tels que le plomb, l'étain, le bismuth, etc.

#### DOSAGE DU CUIVRE ET DU BIOXYDE DE CUIVRE.

Le cuivre est toujours dosé à l'état de bioxyde. Lorsqu'une substance contient du protoxyde de cuivre, on la traite par l'acide azotique pour y transformer le protoxyde en bioxyde de cuivre, et, de la quantité de ce dernier, on déduit celle du protoxyde de cuivre contenu dans la substance soumise à l'analyse.

Le réactif que l'on emploie ordinairement dans les analyses pour précipiter le cuivre de ses dissolutions est la potasse; le bioxyde se précipite d'abord à l'état d'hydrate, et se transforme par l'ébullition en oxyde brun, anhydre, qui est lavé à l'eau bouillante, séché et pesé.

Il faut avoir soin de peser le bioxyde de cuivre lorsqu'il est encore

chaud ; sans cette précaution, il condense une certaine quantité d'humidité qui augmente son poids. Dans les analyses où la rigoureuse exactitude est nécessaire, on doit, après que l'oxyde de cuivre a été calciné, le traiter par l'eau chaude qui en sépare une quantité excessivement petite de potasse. On le dessèche ensuite de nouveau, on le calcine et on le pèse.

Il faut aussi toujours employer un léger excès de potasse, parce que, sans cela, l'oxyde précipité ne serait pas pur, et contiendrait une petite quantité d'un sel basique de cuivre.

Lorsque l'oxyde de cuivre est maintenu en dissolution dans une liqueur par un excès d'ammoniaque, il peut en être complètement précipité par l'ébullition avec de la potasse hydratée ; mais il est nécessaire de filtrer et de laver immédiatement le bioxyde précipité. Si on laisse le tout pendant trop longtemps en contact avec le liquide ammoniacal, ce dernier dissout de nouveau une portion de l'oxyde de cuivre et prend une couleur bleuâtre.

Le carbonate de potasse ne doit pas être employé pour précipiter le bioxyde de cuivre ; il reste alors, en effet, un peu d'oxyde de cuivre en dissolution, et il faut, pour l'obtenir, évaporer la liqueur à sec et calciner légèrement le résidu de la dessiccation.

On peut aussi, dans une dissolution neutre, précipiter le bioxyde de cuivre par l'acide oxalique, en lavant le dépôt d'oxalate de cuivre avec de l'eau additionnée d'acide oxalique. Par la calcination dans un creuset de porcelaine fermé, on obtient le cuivre à l'état métallique ; mais comme le métal pourrait s'oxyder légèrement pendant le refroidissement, on doit, après l'avoir calciné dans le creuset de porcelaine, recommencer cette opération dans une atmosphère d'hydrogène, l'y laisser refroidir et peser ensuite.

Le bioxalate de potasse ne précipite pas l'oxyde de cuivre aussi complètement que l'acide oxalique. Quant aux oxalates neutres alcalins, un excès de ces combinaisons salines redissout complètement le précipité d'oxyde de cuivre qui s'était d'abord formé. (M. H. ROSE.)

Le cuivre est souvent précipité à l'état de sulfure par l'acide sulfhydrique ; on lave alors le sulfure avec de l'eau contenant de l'acide sulfhydrique, pour éviter sa sulfatation ; on le redissout dans l'acide azotique et l'on précipite l'oxyde de cuivre par la potasse. On ne peut déduire immédiatement de la quantité de sulfure de cuivre desséché, celle de l'oxyde de cuivre, car, par la dessiccation au contact de l'air, ce sulfure s'oxyde légèrement. Au lieu de le dissoudre dans l'acide azotique, M. Rivot a proposé de le mélanger avec un peu de soufre en poudre et de calciner fortement le mélange dans un creuset de porcelaine fermé : on obtient un sulfure de cuivre dont la composition correspond assez exactement à la formule  $\text{Cu}^2\text{S}$  et dont on peut déduire la quantité de l'oxyde de cuivre et celle du cuivre. La quantité de sulfure de cuivre ainsi obtenue est un peu trop forte ; mais on détermine très-exactement la

quantité de sulfure  $\text{Cu}^2\text{S}$  en opérant la calcination dans une atmosphère d'hydrogène.

Dans les dissolutions neutres ou ammoniacales de bioxyde de cuivre, le sulfure d'ammonium peut être employé comme réactif de ce composé. Mais dans ce cas, le sulfure de cuivre qui se dépose, n'est pas entièrement insoluble dans le sulfure d'ammonium, surtout si ce dernier est d'une couleur jaunâtre.

Les sulfures de potassium et de sodium précipitent le cuivre à l'état de sulfure plus complètement que le sulfure d'ammonium.

Au lieu d'employer l'acide sulfhydrique, on a proposé de précipiter l'oxyde de cuivre de ses dissolutions à l'état de sulfure en les faisant bouillir avec de l'hyposulfite de soude. Mais il faut alors faire grande attention à la quantité d'hyposulfite que l'on emploie : si elle est trop forte, une portion du cuivre n'est pas précipitée, mais passe à l'état de protoxyde qui se combine avec l'hyposulfite; si l'excès du réactif est trop considérable, il peut même arriver qu'il ne se précipite pas de sulfure de cuivre par l'ébullition.

L'oxyde de cuivre peut très-bien, au contraire, être précipité de ses dissolutions à l'état de sulfocyanure; il faut alors que la liqueur ne soit pas d'une acidité trop prononcée. On ajoute une dissolution aqueuse d'acide sulfureux et on laisse réagir le tout à la température ordinaire. On traite alors par le sulfocyanure de potassium, en continuant d'en ajouter tant qu'il se produit un précipité blanc. Après un repos de quelques instants, la liqueur est filtrée et le précipité lavé, desséché à  $100^\circ$  et enfin pesé : du poids du sulfocyanure de cuivre anhydre, on déduit la quantité d'oxyde de cuivre. (M. Rivot.)

On a proposé de précipiter le cuivre de ses dissolutions à l'état d'iodure  $\text{Cu}^2\text{I}$ ; mais on n'obtient ainsi que des résultats inexacts, parce qu'il reste toujours une quantité assez considérable d'iodure de cuivre en dissolution.

La méthode analytique (1) que nous allons faire connaître permet de doser rapidement et avec une grande exactitude le cuivre dans ses alliages; elle s'applique également à l'analyse des minerais de cuivre et de tous les sels de cuivre, tels que le sulfate, l'azotate, etc.

Le dosage du cuivre par voie humide est fondé : 1° sur la propriété que possèdent les sels de cuivre de se dissoudre dans l'ammoniaque en formant une liqueur d'un bleu très-intense; 2° sur la précipitation de cette liqueur ammoniacale par les sulfures solubles, et sa décoloration complète, lorsqu'il ne reste plus de cuivre en dissolution.

On comprend donc qu'ayant à analyser un sel de cuivre, en le faisant dissoudre dans un excès d'ammoniaque, précipitant cette liqueur ammoniacale par une dissolution titrée de sulfure de sodium, et s'arrêtant au moment où la liqueur est décolorée, on détermine facilement la quantité de cuivre qui se trouve dans le sel.

(1) Pelouze, *Annales de chimie et de physique*.

Ce mode d'analyse peut être employé en présence d'un certain nombre de métaux étrangers, tels que le plomb, l'étain, le zinc, le cadmium, le fer, l'antimoine; car, en supposant une liqueur ammoniacale dans laquelle ces métaux se trouveraient, soit en dissolution, soit à l'état de précipité insoluble, l'expérience a démontré que le sulfure alcalin porte d'abord son action sur le cuivre, et qu'au moment où la liqueur, de bleue qu'elle était d'abord, se trouve décolorée, la quantité de liqueur normale ajoutée est proportionnelle à la quantité même de cuivre qui existait en dissolution : les métaux étrangers ne réagissent sur le sulfure alcalin que lorsque le cuivre est complètement précipité.

Parmi les métaux qui peuvent être unis au cuivre, quatre seulement s'opposent à l'exécution de ce procédé de dosage : ce sont l'argent, le mercure, le cobalt et le nickel; et encore l'un d'eux, l'argent, pourrait être facilement éliminé par l'acide chlorhydrique.

En résumé, le dosage du cuivre par voie humide revient à dissoudre le sel de cuivre dans un excès d'ammoniaque, et à verser dans cette dissolution un sulfure alcalin titré, jusqu'à ce que la liqueur se trouve complètement décolorée; la quantité de liqueur titrée que l'on ajoute pour produire la décoloration fait connaître la proportion de cuivre qui se trouvait en dissolution.

Nous dirons maintenant comment l'expérience doit être exécutée, en parlant d'abord de la préparation de la dissolution titrée de sulfure de sodium.

On pèse 1 gramme de cuivre pur; on le dissout dans 5 ou 6 grammes d'acide azotique; on ajoute à la liqueur 40 à 50 centimètres cubes d'ammoniaque caustique concentrée, on porte le tout à une légère ébullition, et l'on verse peu à peu dans le matras une dissolution de sulfure de sodium mesurée dans une burette dont chaque centimètre cube est divisé en 10 parties. Le cuivre se dépose à l'état d'oxysulfure  $\text{CuO}, 5\text{CuS}$ . Dès que la liqueur cesse d'être colorée, ce qu'on reconnaît facilement en laissant le précipité se déposer pendant quelques instants et en lavant les parois du bailon avec une pissette remplie d'ammoniaque, on lit sur la burette le nombre de centimètres cubes employés à la décoloration de la dissolution ammoniacale, soit 30 centimètres cubes. Si un alliage ou un minerai essayé sous le poids de 1 gramme donne une dissolution azotique ou régale dont la décoloration, dans un excès d'ammoniaque chaude, exige 15 divisions de la même liqueur sulfureuse, 100 parties de cet alliage ou de ce minerai contiendront 50 parties de cuivre.

Pour analyser un minerai de cuivre par cette méthode, on le réduit en poudre; on en pèse 1 gramme et on le dissout dans un excès d'eau régale; lorsqu'il est complètement attaqué, et que la plus grande partie de l'acide a été chassée par la chaleur, on laisse refroidir pendant quelques instants le matras, et l'on y verse un excès considérable d'ammoniaque,

Les matières insolubles et celles qui ont été précipitées par l'ammo-

niaque (silice, alumine, oxyde de plomb, oxyde d'antimoine, oxyde de fer, etc.) restent en suspension dans la liqueur; il est inutile de les séparer par la filtration, car elles n'empêchent pas d'apprécier la décoloration, et d'ailleurs elles n'agissent sur le sulfure de sodium que lorsque le cuivre a été complètement précipité.

Il est facile de prouver que l'étain, le plomb, le fer, le zinc, le cadmium et l'antimoine, ne peuvent agir sur le sulfure de sodium qu'après le cuivre. On reconnaît, en effet, que s'il faut 30 centimètres cubes de liqueur normale pour décolorer 1 gramme de cuivre pur dissous dans l'acide azotique et traité ensuite par l'ammoniaque, il faut aussi 30 centimètres cubes de sulfure de sodium pour décolorer la même quantité de dissolution de cuivre mélangée à des sels d'étain, de plomb, de zinc, etc. On reconnaît également que si l'on fait chauffer pendant quelques instants les sulfures des métaux précédents, par exemple le sulfure de zinc, avec l'azotate de cuivre ammoniacal, la dissolution se décolore, le cuivre se précipite et le zinc entre en dissolution : cette expérience prouve nettement que le zinc ne peut se sulfurer avant le cuivre, et que, par conséquent, sa présence n'influe pas sur l'exactitude du procédé de dosage par voie humide.

Lorsque l'alliage à essayer contient de l'étain, ce métal reste en suspension dans l'ammoniaque à l'état d'acide stannique, qui se dépose avec une grande lenteur et empêche de reconnaître le terme exact de la décoloration : on a remarqué que l'addition d'une petite quantité d'azotate de plomb facilite le dépôt de l'acide stannique.

Dans ce mode d'essai, la présence du zinc, même en très-petite quantité, se reconnaît facilement.

En effet, dès que le cuivre est précipité de la liqueur ammoniacale chaude, le sulfure de sodium produit un dépôt blanc de sulfure de zinc, et la quantité de liqueur sulfureuse qu'il faut employer pour opérer la précipitation complète du zinc est proportionnelle à la quantité de zinc qui se trouve dans la dissolution; on peut même apprécier ainsi approximativement la proportion de ce métal qui se trouve dans l'alliage.

La présence du fer dans un essai de cuivre par la voie humide ne devient nuisible qu'autant que sa proportion est considérable, ce qui est toujours le cas le plus rare : on filtre alors la liqueur ammoniacale, on lave le précipité d'hydrate de peroxyde de fer, on concentre ensuite les liqueurs et les eaux de lavage réunies, et l'on opère comme il vient d'être dit.

Pour apprécier la proportion de cuivre existant dans un sel qui contient du fer au minimum, comme cela arrive souvent pour le sulfate de cuivre du commerce, il faut avoir soin de peroxyder le fer avec l'acide azotique; sans cette précaution, le protoxyde de fer éliminé par l'ammoniaque enlèverait de l'oxygène au deutoxyde de cuivre; l'analyse serait inexacte, parce que le cuivre se précipiterait à l'état de protosulfure  $\text{Cu}^{\text{S}}$ .

(PELOUZE.)

On a proposé de doser le cuivre par un procédé qui consiste à dissoudre ce métal dans un acide, à sursaturer la liqueur par l'ammoniaque, et à comparer la teinte de cette dissolution à celle que donne un poids connu de cuivre pur dissous dans l'ammoniaque. Cette méthode, simple en apparence, est cependant inexacte. En effet, il est facile de s'assurer par l'expérience que l'on ne peut distinguer nettement deux dissolutions dont l'une, par exemple, contient 10 milligrammes, et l'autre 11 milligrammes de cuivre. Ce procédé ne comporte donc pas une exactitude de 10 centièmes.

Le cuivre peut être séparé complètement de ses dissolutions à l'état métallique au moyen du fer ou du zinc, mais mieux avec le zinc, car le fer contient toujours de petites quantités de carbone. La dissolution ne doit contenir que de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide chlorhydrique, mais non de l'acide azotique. Le zinc doit être pur et se dissoudre entièrement dans les acides étendus sans laisser de résidu. On met la dissolution de cuivre dans une capsule de platine tarée, et on introduit un petit morceau de zinc, en ajoutant assez d'acide chlorhydrique, si la liqueur est neutre, pour qu'il se produise un dégagement d'hydrogène de moyenne intensité. Pendant l'opération, on recouvre la capsule avec un verre de montre. Lorsque tout le zinc est dissous, on décante la liqueur claire, qui ne doit plus se colorer en brun par l'action de l'acide sulfhydrique. Le cuivre de la capsule est lavé immédiatement à l'eau chaude, desséché à 100° et pesé. — Ce mode de dosage du cuivre est très-rapide et d'une exécution facile : il donne des résultats très-exacts, et mérite d'être recommandé.

La méthode qui a été indiquée par M. Fuchs pour la détermination du sesquioxyde de fer au moyen du cuivre métallique (page 92), peut aussi servir à trouver la proportion de cuivre contenue dans les combinaisons de ce métal : en effet, par l'action du cuivre, son bioxyde est transformé en protoxyde; il se dissout donc autant de cuivre que la substance en contenait.

M. Levol a apporté à cette méthode une légère modification. Ce chimiste conseille d'introduire la dissolution de la matière à analyser dans un flacon muni d'un bouchon à l'émeri, de la sursaturer par l'ammoniaque, d'ajouter de l'eau bouillie pour remplir le flacon, et de fermer ce flacon après y avoir introduit une lame de cuivre pur pesée d'avance. On abandonne le tout au repos, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue incolore; on enlève la lame de cuivre que l'on pèse après l'avoir rapidement lavée et desséchée. La perte de poids subie par cette lame indique la proportion de cuivre contenue dans la substance soumise à l'analyse. — Des expériences positives ont démontré que les résultats obtenus par ce procédé ne sont pas très-exacts et que la quantité de cuivre qu'il indique est trop forte.

Lorsque l'oxyde de cuivre est en dissolution dans l'acide azotique, sans être accompagné d'aucune autre substance fixe, il suffit d'évaporer

le tout jusqu'à siccité et de calciner la masse après dessiccation; il reste comme résidu de l'oxyde de cuivre complètement pur dont on détermine le poids. On opérerait encore de la même façon, si la dissolution qui contient l'oxyde de cuivre, ne renfermait en outre que des substances organiques.

Il existe encore plusieurs méthodes d'analyse volumétrique très-convenables pour doser le cuivre d'une combinaison; nous citerons en particulier les suivantes :

La dissolution, qui ne doit pas contenir d'acide azotique, est additionnée d'un excès de zinc ou de fer, qui précipite le cuivre. On lave avec soin le précipité, et, au lieu de le dessécher et d'en déterminer le poids, on le dissout dans une solution acide de sesquichlorure de fer. La dissolution s'opère rapidement : 1 équivalent de sesquichlorure de fer donne 2 équivalents de protochlorure, ou de protoxyde de fer que l'on détermine par l'hypermanganate de potasse. (M. FLEITMANN.)

La méthode volumétrique de M. Parkes consiste à titrer le cuivre en solution ammoniacale au moyen du cyanure de potassium. On ajoute simplement la solution titrée de cyanure à la solution ammoniacale de cuivre jusqu'à disparition de la couleur bleue, ou plus exactement jusqu'à l'apparition d'une légère nuance d'un violet rosé que l'on détruit avec une goutte de la solution titrée. Il faut 2 équivalents de cyanogène pour décolorer une liqueur ammoniacale renfermant 1 équivalent de cuivre.

On peut aussi, d'après M. Brown, réduire d'abord la solution de cuivre à l'aide du sulfite de soude, chasser ensuite tout l'acide sulfureux par l'ébullition après avoir ajouté de l'acide chlorhydrique; après refroidissement, on ajoute de l'empois d'amidon et l'on titre avec de l'iodure de potassium renfermant un peu d'iode libre, jusqu'à persistance de la couleur bleue. La réduction préalable du bioxyde de cuivre est nécessaire, car ce corps décompose l'iodure de potassium en mettant de l'iode en liberté, tandis que le protoxyde s'empare de tout l'iode, soit libre, soit combiné avec le potassium.

Si le cuivre se trouve à l'état métallique dans une combinaison, on le dissout dans l'acide azotique ou dans l'eau régale. La liqueur contient de l'oxyde de cuivre que l'on précipite par les procédés indiqués : du poids de l'oxyde, on déduit la quantité de cuivre métallique.

(M. H. ROSE.)

Récemment, M. Flajolot a fait connaître une méthode de dosage du cuivre qui repose sur la décoloration des dissolutions ammoniacales de cuivre par le ferrocyanure de potassium. Il est très-facile de saisir le terme de la réaction, car il ne se forme pas de précipité, et la liqueur décolorée prend, par une nouvelle addition de ferrocyanure, une coloration rose persistante. Il faut éviter d'opérer à une température supérieure à 40° pour obtenir des résultats concordants.

La dissolution de ferrocyanure contient 15 grammes de ce sel pour



50 centimètres cubes d'eau ; mais il faut en déterminer le titre avant chaque essai, au moyen d'une quantité pesée de cuivre métallique précipité par la pile. 1 équivalent de cuivre neutralise 2 équivalents de ferrocyanure ; de sorte qu'à 1 gramme de métal correspondent  $4^{\text{r}}, 12$  de ce sel. L'essai est entaché d'erreur lorsque la liqueur cuivrique contient en même temps d'autres métaux dont les oxydes sont solubles dans l'ammoniaque (zinc, cobalt, nickel). Dans ce cas, il faut d'abord éloigner ces métaux étrangers. M. Flajolot procède de la manière suivante : on dissout le minerai dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique. A la dissolution filtrée et bouillante on ajoute de l'hyposulfite de soude ; le sulfure de cuivre précipité est lavé promptement et redissous dans l'eau régale. Cette dissolution, sursaturée d'ammoniaque, est employée pour le dosage du cuivre.

Le précipité de sulfure de cuivre peut contenir des sulfures d'antimoine ou d'arsenic, qui ne nuisent pas au résultat de l'analyse ; mais le fer, le cobalt, le nickel, le plomb, s'en trouvent séparés.

L'emploi du ferrocyanure, dans le dosage du cuivre, avait déjà été recommandé par M. Galetti.

M. Schwarz et M. F. Mohr ont proposé deux méthodes pour doser le cuivre par le permanganate de potasse.

Dans ces deux méthodes, on commence d'abord par transformer en tartrate double de cuivre et de potasse, le cuivre dissous dans un acide, et on le précipite ensuite par le glycose à l'état de protoxyde que l'on sépare par filtration et qui est lavé avec soin.

Une fois ce protoxyde obtenu, M. Schwarz le traite par une dissolution de perchlorure de fer additionnée d'acide chlorhydrique ; le protoxyde de cuivre se transforme en perchlorure, en faisant passer une partie du perchlorure de fer à l'état de protochlorure qu'on dose par le permanganate, et dont la proportion fait connaître la quantité de cuivre qui a réagi.

De son côté, M. F. Mohr dissout le protoxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique en ajoutant du chlorure de sodium à la liqueur ; il se forme alors un chlorure double de sodium et de cuivre, soluble dans l'eau ; et, s'appuyant sur la propriété que possèdent les sels de protoxyde de cuivre de se transformer en sel de deutoxyde sous l'influence du permanganate de potasse, M. F. Mohr dose la quantité de cuivre contenue dans la liqueur avec une dissolution de ce dernier sel titrée préalablement par un poids connu de cuivre.

M. C. Mohr a aussi présenté une méthode de dosage du cuivre par le permanganate, méthode fondée sur ce fait que le fer précipite le cuivre de ses dissolutions salines. La dissolution à analyser est introduite dans un flacon bouché à l'émeri avec un quart de son poids de sel marin et quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On ajoute une certaine quantité de fils de fer bien décapés. La réaction commence immédiatement et est accélérée si l'on abandonne le mélange à une température de 25

à 30°. Au bout d'une heure ou deux, tout le cuivre est précipité. Il faut éviter de rendre la liqueur trop acide, de peur de dissoudre une portion du fer. Il est à remarquer aussi que si l'on chauffe au delà de 30°, le fer dissous se précipite en partie à l'état de sel basique. Le dosage du sel de fer dissous n'offre aucune difficulté.

Nous citerons encore le procédé suivant dû à M. Terreil, pour doser le cuivre par le permanganate de potasse.

Le cuivre, l'alliage ou la matière cuivreuse est dissoute dans un acide : si l'acide employé est l'acide azotique, on le chasse complètement de la liqueur, en chauffant avec de l'acide sulfurique concentré, qui transforme les azotates en sulfates. Cette liqueur est ensuite rendue ammoniacale ; et, si dans cette opération il se formait des précipités d'oxydes métalliques insolubles dans l'ammoniaque, on les séparerait par filtration. On fait bouillir la liqueur avec du sulfite de soude ou tout autre sulfite alcalin jusqu'à ce qu'elle se décolore, et après avoir ajouté un léger excès d'acide chlorhydrique, on fait bouillir de nouveau pour chasser l'acide sulfureux. Il ne reste plus alors qu'à traiter la liqueur étendue d'eau par du permanganate de potasse qu'on a préalablement titré avec un poids connu de cuivre pur.

#### SÉPARATION DE L'OXYDE DE CUIVRE ET DE L'OXYDE DE PLOMB.

La meilleure manière de séparer l'oxyde de cuivre de l'oxyde de plomb consiste à traiter la dissolution par l'acide sulfurique étendu et l'alcool. On filtre pour séparer le sulfate de plomb précipité, on chauffe légèrement la liqueur filtrée pour chasser l'alcool et on y précipite l'oxyde de cuivre par l'acide sulfhydrique.

On emploie souvent le carbonate d'ammoniaque pour effectuer la séparation des deux oxydes indiqués. Cependant les résultats ne sont pas aussi exacts que ceux de la méthode précédente ; le carbonate de plomb précipité contient, en effet, toujours un peu d'oxyde de cuivre qui le colore en vert.

On sépare encore l'oxyde de cuivre de l'oxyde de plomb en transformant les deux oxydes en chlorures au moyen de l'acide chlorhydrique, et en les séparant par l'alcool concentré dans lequel le chlorure de plomb est insoluble. Dans la liqueur alcoolique, on ne peut pas précipiter l'oxyde de cuivre par la potasse d'une manière complète. Il faut évaporer à sec, dissoudre dans beaucoup d'eau le bichlorure de cuivre qui reste comme résidu, et précipiter, dans cette dissolution, le cuivre à l'état de sulfure par l'acide sulfhydrique.

D'après MM. Haidlen et Fresenius, on peut séparer le bioxyde de cuivre de l'oxyde de plomb au moyen du cyanure de potassium qui, en grand excès, dissout l'oxyde de cuivre. Si la dissolution contient une grande quantité d'acide libre, on la neutralise en partie par le carbonate de potasse. Le cyanure double de cuivre et de potassium est transformé

en bichlorure de cuivre, en faisant bouillir sa dissolution avec de l'acide chlorhydrique additionné d'acide azotique, et on précipite ce sel par la potasse hydratée.

On a proposé récemment de séparer l'oxyde de cuivre de l'oxyde de plomb par le chlore gazeux. Lorsque la dissolution est acide, on la neutralise par un carbonate alcalin, on ajoute de l'acétate de soude, on fait chauffer, et, pendant que la liqueur est encore chaude, on y fait passer un courant de chlore. Le plomb est ainsi complètement précipité à l'état d'oxyde puce de plomb; mais il est toujours mélangé d'une quantité considérable d'oxyde de cuivre.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DU BIOXYDE DE CUIVRE ET DE L'OXYDE DE BISMUTH.

La méthode la plus exacte pour séparer le bioxyde de cuivre de l'oxyde de bismuth consiste à additionner d'acide chlorhydrique la dissolution azotique des deux oxydes, et à précipiter le bismuth à l'état d'oxychlorure, en ajoutant une grande quantité d'eau. Si la dissolution est très-acide, on doit l'évaporer au bain-marie pour la concentrer et pour en séparer une portion de l'acide avant d'y ajouter de l'eau. Dans la liqueur filtrée, on détermine le cuivre au moyen de l'acide sulfhydrique.

Si la dissolution contient de l'acide sulfurique, on ne peut pas bien déterminer le bismuth à l'état d'oxychlorure. Il faut alors réduire au moyen du cyanure de potassium l'oxychlorure de bismuth en bismuth métallique.

(M. H. ROSE.)

Autrefois, on séparait le bioxyde de cuivre de l'oxyde de bismuth en précipitant ces deux oxydes par le carbonate d'ammoniaque. En laissant digérer le précipité dans un endroit chaud avec un excès de carbonate, l'oxyde de cuivre se dissout en totalité. On le précipite ensuite au moyen de la potasse, en chauffant légèrement, afin de décomposer le carbonate d'ammoniaque.

D'après M. Schneider, cette méthode ne donne de bons résultats que si, après avoir décanté avec soin la liqueur, on dissout dans l'acide azotique l'oxyde de bismuth précipité, pour le séparer de nouveau au moyen du carbonate d'ammoniaque, et lorsqu'on répète cette opération plusieurs fois.

On peut aussi séparer l'oxyde de cuivre de l'oxyde de bismuth au moyen du cyanure de potassium, en opérant comme pour la séparation du bioxyde de cuivre et de l'oxyde de plomb.

(MM. FRESSENIUS ET HÄIDLIN.)

Pour analyser un alliage de cuivre et de bismuth, la méthode que l'on doit préférer consiste à chauffer l'alliage dans un courant de chlore; le chlorure de bismuth se volatilise, on le recueille dans un récipient plein d'eau. Le chlorure de cuivre, qui est moins volatil, reste dans le tube; on le dissout dans de l'acide azotique étendu d'eau, de manière à faire

passer le protochlorure de cuivre à l'état de bichlorure, et l'on précipite la dissolution par la potasse ou l'acide sulfhydrique.

## SÉPARATION DU CUIVRE ET DE L'ANTIMOINE.

On sépare le cuivre de l'antimoine par les mêmes méthodes qui nous ont déjà servi pour la séparation de l'antimoine, du cadmium, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse. Cependant, la séparation n'est pas complète lorsqu'on opère au moyen du sulfure d'ammonium ou même du sulfure de sodium.

Lorsque la combinaison du bioxyde de cuivre et de l'acide antimonique ou de l'oxyde d'antimoine ne peut pas être dissoute par les acides, et lorsqu'on ne peut pas la décomposer en la faisant fondre avec du carbonate de soude et du soufre, on transforme cette combinaison, par l'hydrogène, en un alliage que l'on traite par le chlore. La réduction par l'hydrogène s'effectue dans une boule de verre à laquelle on a soudé un tube de verre de chaque côté. Lorsque la réduction est terminée, on recourbe à angle droit un de ces tubes et on l'adapte à un appareil à chlore pour décomposer l'alliage produit.

On décompose de cette manière le produit métallurgique appelé *cuivre micacé* que contiennent quelques espèces de cuivre, et notamment le cuivre de Goslar. Ce produit métallurgique est une combinaison d'oxyde de cuivre, d'oxyde d'antimoine et d'oxyde de nickel.

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'OXYDE DE CUIVRE ET DE L'ACIDE TITANIQUE.

Comme les oxydes du bismuth et du plomb, l'oxyde de cuivre est séparé de l'acide titanique par les procédés qui ont été décrits à la séparation de l'acide titanique et de l'oxyde de cadmium (page 833).

On peut aussi avantageusement employer l'acide tartrique et le sulfure d'ammonium, en opérant comme il a été dit lors de la séparation de l'acide titanique des oxydes du zinc, du cobalt, du fer et du manganèse (page 833).

(M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DU CUIVRE ET DE L'ÉTAIN.

Voy. plus loin, *Analyse du bronze*.

## SÉPARATION DU BIOXYDE DE CUIVRE ET DES ACIDES VANADIQUE, MOLYBDIQUE ET TUNGSTIQUE.

Le bioxyde de cuivre est séparé des acides du vanadium, du molybdène et du tungstène par les méthodes employées et déjà décrites, pour la séparation de ces trois acides et des oxydes métalliques proprement dits.

SÉPARATION DU BIOXYDE DE CUIVRE DE L'ACIDE HYPONIOBIQUE ET DE L'ACIDE TANTALIQUE.

Pour séparer le bioxyde de cuivre de l'acide hyponiobique et de l'acide tantalique, on emploie le bisulfate de potasse, avec lequel on fait fondre la combinaison préalablement calcinée, afin de déterminer l'eau qu'elle peut contenir; on traite par l'eau la masse fondue, et, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'acide du niobium ou du tantale, on précipite le bioxyde de cuivre à l'état de sulfure, au moyen de l'acide sulfhydrique.

(M. H. ROSE.)

SÉPARATION DU BIOXYDE DE CUIVRE ET DE L'OXYDE DE CADMIUM.

La séparation du bioxyde de cuivre et de l'oxyde de cadmium peut s'effectuer au moyen du carbonate d'ammoniaque. On précipite les deux métaux par un excès de ce réactif, qui redissout complètement le carbonate de cuivre et même un peu de carbonate de cadmium; mais ce dernier sel se décompose quand on abandonne pendant quelque temps la dissolution au contact de l'air.

MM. Fresenius et Haidlen ont encore proposé l'emploi du cyanure de potassium. On ajoute à la dissolution des deux oxydes du cyanure de potassium jusqu'à ce que le précipité formé d'abord se soit redissous, et on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans la liqueur: le cadmium est ainsi complètement précipité à l'état de sulfure, tandis que le cuivre reste entièrement dissous lorsqu'on a soin de séparer, en chauffant, l'excès d'acide sulfhydrique et d'ajouter encore un peu de cyanure. On précipite ce métal de la dissolution par la potasse, après avoir fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique additionné d'acide azotique.

On peut encore très-bien se servir du sulfocyanure de potassium pour séparer le bioxyde de cuivre de l'oxyde de cadmium, en opérant comme il a été dit précédemment. Dans la dissolution filtrée et séparée du sulfocyanure de cuivre, on précipite l'oxyde de cadmium, soit par l'acide sulfhydrique, soit au moyen du carbonate de potasse.

Suivant M. Hoffmann, la séparation est des plus faciles, lorsqu'on précipite les deux métaux à l'état de sulfures et qu'on enlève le sulfure de cadmium par l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu (1 partie d'acide pour 5 parties d'eau): le sulfure de cuivre est intact. Cette méthode donne de meilleurs résultats que celles de MM. Fresenius et Haidlen.

(M. H. ROSE.)

SÉPARATION DE L'OXYDE DE CUIVRE, DES OXYDES DU ZINC, DE L'URANIUM, DU COBALT, DU NICKEL, DU CHRÔME, DU FER, DU MANGANÈSE, DES OXYDES TERREUX ET DES OXYDES ALCALINS.

La méthode que l'on suit le plus ordinairement pour séparer l'oxyde de cuivre des oxydes indiqués ci-dessus consiste à faire passer un cou-

rant d'acide sulfhydrique dans la dissolution additionnée d'une petite quantité d'acide chlorhydrique : l'oxyde de cuivre se précipite seul à l'état de sulfure de cuivre.

Si la dissolution contient de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de zinc, il faut, pour obtenir des résultats rigoureux, ajouter une quantité considérable d'acide chlorhydrique ou mieux d'acide sulfurique étendu. On filtre immédiatement après avoir traité par l'acide sulfhydrique, et on lave aussitôt le sulfure de cuivre avec de l'eau contenant une proportion considérable d'acide sulfhydrique. La filtration et le lavage doivent se suivre sans interruption.

La séparation de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de zinc peut aussi être opérée en calcinant avec du charbon la substance à analyser. Le zinc se volatilise, comme nous l'avons déjà vu en traitant de la séparation du zinc et du cobalt.

L'opération est plus facile encore et présente un plus grand degré de certitude, lorsqu'on emploie le sulfocyanure de potassium, et cela non-seulement dans le cas d'une combinaison d'oxyde de cuivre et d'oxyde de zinc, mais encore pour toutes les combinaisons de l'oxyde de cuivre avec les bases indiquées, à l'exception cependant des oxydes alcalins.

L'oxyde de chrome ne subit aucune modification par l'action de l'acide sulfhydrique; mais l'acide chromique est transformé en oxyde de chrome qui reste dissous dans la liqueur acide. Si donc l'oxyde de cuivre est combiné avec l'acide chromique, il n'est pas possible de déduire du poids du sulfure obtenu en traitant la dissolution par l'acide sulfhydrique, la quantité d'oxyde de cuivre qui était contenu dans la liqueur : en effet, par suite de la réduction de l'acide chromique en sesquioxyde de chrome, le sulfure de cuivre précipité est mélangé de soufre libre. Il faut alors calciner ce sulfure dans un courant d'hydrogène et peser le métal qui reste comme résidu.

On peut aussi opérer facilement par ce moyen la séparation de l'oxyde de cuivre et du sesquioxyde de fer : le sesquisulfocyanure de fer est, en effet, très-facilement séparé, et d'une manière complète, du sulfocyanure blanc de cuivre par des lavages successifs.

D'après M. Løwe, on réussit très-bien à obtenir une séparation complète de l'oxyde de cuivre et du peroxyde de fer en précipitant celui-ci par l'ammoniaque, redissolvant le précipité bien lavé et traitant une seconde fois la liqueur par l'ammoniaque.

Le procédé suivant, dû à M. Dewilde, permet de séparer le cuivre du nickel, il s'appuie sur la propriété que possède le glucose, de précipiter le cuivre à l'état d'oxydure quand ce métal se trouve sous forme de tartrate dissous dans la potasse.

On dissout l'alliage dans l'acide chlorhydrique additionné d'acide azotique; l'excès d'acide est évaporé et le mélange des deux chlorures de cuivre et de nickel est dissous dans l'eau. On ajoute de la crème de tartre pure représentant le double en poids de l'alliage soumis à l'analyse. On

chauffe légèrement, et l'on ajoute peu à peu une dissolution alcoolique de potasse. Les premières portions d'alcali précipitent les oxydes de cuivre et de nickel à l'état d'hydrates; mais un excès de potasse redissout le tout. Après refroidissement du liquide bleu ainsi obtenu, on le traite par le glucose, en chauffant à l'ébullition pendant une ou deux minutes.

Le cuivre se précipite sous forme d'oxydure, qui est lavé, desséché et calciné. On le transforme en azotate de cuivre, dans lequel on peut doser le cuivre par la méthode des volumes ou en transformant l'azotate en oxyde par la calcination.

Dans la liqueur filtrée on dose le nickel par les procédés connus.

PROTOCHLORURE DE CUIVRE.  $\text{Cu}^2\text{Cl}$ .

$\text{Cu}^2$ .....	793,20	.....	64,15
Cl.....	443,20	.....	35,95
	<u>1236,40</u>		<u>100,00</u>

Le protochlorure de cuivre est blanc : il est fusible au-dessous de la chaleur rouge; chauffé au contact de l'air, il répand des vapeurs abondantes et se volatilise.

Il est à peu près insoluble dans l'eau; l'acide chlorhydrique le dissout, en formant une liqueur légèrement colorée en brun, qui laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux tétraédriques blancs; cette même liqueur est précipitée par l'eau, qui en sépare le protochlorure de cuivre, sous la forme d'une poudre blanche, pesante.

L'acide azotique le dissout en le décomposant.

La potasse et la soude en précipitent de l'hydrate de protoxyde de cuivre de couleur jaune.

L'ammoniaque le dissout facilement : la dissolution est incolore lorsqu'elle est faite à l'abri de l'air; elle devient bleue par le contact de l'oxygène, et peut servir à constater la présence d'une très-petite quantité de ce gaz. On emploie quelquefois la dissolution de protochlorure de cuivre dans l'ammoniaque comme liquide eudiométrique, dans l'analyse de l'air ou d'un mélange gazeux contenant de l'oxygène ou de l'oxyde de carbone qui est absorbé par le protochlorure de cuivre. (Voy. *Oxyde de carbone.*)

(M. LEBLANC.)

D'après M. Bøttger, le protochlorure de cuivre ammoniacal ne serait pas un absorbant très-actif de l'oxyde de carbone. Un courant lent d'oxyde de carbone traverserait facilement plusieurs appareils de Liebig remplis de la liqueur absorbante.

Le gaz ammoniac sec, en agissant sur le protochlorure de cuivre anhydre placé dans une cornue, donne trois combinaisons différentes, suivant la température.

Quand on chauffe légèrement, on obtient une combinaison noire non

crystallisée  $2\text{Cu}^2\text{Cl}, \text{AzH}^3$ , qui, dissoute dans l'acide chlorhydrique, donne un chlorosel cristallisé en prismes :  $2\text{Cu}^2\text{Cl}, (\text{AzH}^3, \text{HCl})$ . A froid, on obtient le composé  $\text{Cu}^2\text{Cl}, \text{AzH}^3$ , qui donne avec l'acide chlorhydrique une combinaison  $\text{Cu}^2\text{Cl}, (\text{AzH}^3, \text{HCl})$  en belles aiguilles blanches qu'on ne peut conserver que dans leur eau-mère, tant elles sont altérables. En prolongeant l'action du gaz ammoniac, il se produit un troisième composé fort peu stable, qui a probablement pour formule :  $\text{Cu}^2\text{Cl}, 2\text{AzH}^3$ , car M. Arnould a obtenu le chlorosel correspondant  $\text{Cu}^2\text{Cl}, 2(\text{AzH}^3, \text{HCl}), \text{HO}$ .

Si l'on fait bouillir du protochlorure de cuivre en dissolution dans l'acide chlorhydrique avec un très-faible excès d'ammoniaque, il se produit de beaux cristaux blancs dont la composition est représentée par la formule  $\text{Cu}^2\text{Cl}, \text{AzH}^3, 2\text{HO}$ ; traités par l'acide chlorhydrique, ils fournissent la combinaison  $\text{Cu}^2\text{Cl}, (\text{AzH}^3, \text{HCl})$ , déjà indiquée plus haut.

Quand on fait bouillir du chlorhydrate d'ammoniaque avec de l'oxyde de cuivre et du cuivre en excès, on obtient des paillettes blanches dont la composition est donnée par la formule :  $2\text{Cu}^2\text{Cl}, \text{AzH}^3, 2\text{HO}$ . Ces paillettes, traitées par l'acide chlorhydrique, fournissent le composé prismatique  $2\text{Cu}^2\text{Cl}, (\text{AzH}^3, \text{HCl})$ .

Il est difficile d'obtenir cette combinaison pure; elle est souvent mêlée avec un autre composé,  $\text{Cu}^2\text{Cl}, \text{CuCl}, \text{AzH}^3, 2\text{HO}$ , qui cristallise en paillettes violettes.

Par l'action de l'oxygène sur le protochlorure de cuivre ammoniacal, il se forme des aiguilles bleues très-altérables qui ont pour composition :  $(2\text{CuCl}, \text{CuO}), 2\text{AzH}^3, 3\text{HO}$ . C'est ce corps qui prend naissance lorsqu'on absorbe l'oxygène par le chlorure de cuivre ammoniacal.

(M. DEHÉRAIN.)

La dissolution de protochlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique est un désoxydant aussi énergique que le protochlorure d'étain. Elle verdit à l'air, et se change en deutochlorure. Elle précipite l'or de ses dissolutions.

Le protochlorure de cuivre forme avec les chlorures de potassium et de sodium des composés cristallisables représentés par les formules  $\text{KCl}, \text{Cu}^2\text{Cl}$  et  $\text{NaCl}, \text{Cu}^2\text{Cl}$ .

(M. MITSCHERLICH.)

PRÉPARATION. — On obtient le protochlorure de cuivre :

- 1° En faisant passer du chlore sur du cuivre en excès porté au rouge;
- 2° En chauffant du cuivre en limaille avec du bichlorure de mercure;
- 3° En attaquant à chaud le cuivre par l'acide chlorhydrique;
- 4° En traitant le deutochlorure de cuivre par du cuivre métallique, et en précipitant la dissolution par l'eau;
- 5° En décomposant du bichlorure de cuivre par une dissolution concentrée et légèrement acide de protochlorure d'étain; il se forme alors un précipité blanc, facile à laver, qu'on peut obtenir cristallisé en tétraèdres incolores, en le dissolvant à l'abri de l'air dans l'acide chlorhydrique, et en abandonnant la dissolution au refroidissement;

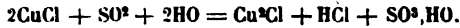
6° En versant un sulfite alcalin dans une dissolution de bichlorure de



cuivre, jusqu'à ce que la liqueur soit presque complètement décolorée. La réaction est accompagnée d'un vif dégagement d'acide sulfureux :



L'acide sulfureux qui reste libre dans la liqueur ne dissout pas le protochlorure de cuivre, en sorte que ce corps se précipite complètement. Quand on fait passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution très-concentrée de bichlorure de cuivre, on obtient de beaux cristaux de protochlorure de cuivre, mais une partie de ce composé reste en dissolution dans l'acide chlorhydrique redevenu libre :



(M. PÉAN DE SAINT-GILLES.)

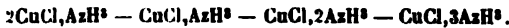
#### DEUTOCHLORURE DE CUIVRE. $\text{CuCl}$ .

Cu.....	396,60	.....	47,22
Cl.....	443,20	.....	52,78
	<u>839,80</u>		<u>100,00</u>

Ce corps est d'un brun jaunâtre lorsqu'il est anhydre ; chauffé à une température supérieure à  $200^\circ$ , il dégage du chlore, et se transforme en protochlorure. Il est soluble dans l'eau et même déliquescent ; l'alcool le dissout et acquiert ainsi la propriété de brûler avec une flamme verte.

Sa dissolution dans l'eau est bleue quand elle est étendue, et verte lorsqu'elle est concentrée : elle abandonne par l'évaporation des prismes allongés, de couleur verte. Elle peut dissoudre une certaine quantité de protochlorure de cuivre.

Le chlorure de cuivre anhydre donne avec le gaz ammoniac les quatre combinaisons suivantes :



(M. DEBÉRAÏN.)

Lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque dans une dissolution bouillante de deutochlorure de cuivre, il se dépose par le refroidissement, de petits octaèdres bien définis, ou des prismes carrés à sommets pyramidaux d'une couleur bleue foncée ; ces cristaux ont pour composition :  $(\text{AzH}^3)^2,\text{CuCl},\text{HO}$ . A  $150^\circ$ , ce composé se déshydrate, perd en même temps une partie de son ammoniaque et se transforme en  $\text{AzH}^3,\text{CuCl}$ .

(M. KANE.)

Une dissolution de protochlorure de cuivre ammoniacal exposée à l'air se colore en bleu et laisse déposer de très-beaux cristaux prismatiques bleus, ayant pour formule :  $\text{AzH}^3,\text{Cu}^2\text{Cl} + \text{AzH}^3,\text{CuCl} + \text{HO}$ . On obtient le même composé lorsqu'on laisse agir pendant très-longtemps, à la température ordinaire, une dissolution de sel ammoniac sur du cuivre. Ces cristaux s'altèrent à l'air, et, s'ils ne sont pas complètement secs, ils se ternissent et se recouvrent d'une couche d'un vert bleuâtre. L'eau et l'alcool les décomposent, aussi bien que les acides. Sous l'action de la chaleur, ils

donnent de l'eau, du sel ammoniac, de l'ammoniaque, et il reste pour résidu du deutochlorure de cuivre. (M. RITTHAUSEN.)

Le chlorure de potassium se combine avec le chlorure de cuivre et forme un composé bleu cristallisé en octaèdres à base carrée et représenté par la formule  $KCl, CuCl, 2HO$ .

Le chlorhydrate d'ammoniaque forme avec le chlorure de cuivre un composé analogue au précédent tant par sa forme cristalline que par sa couleur bleue et sa composition :  $(AzH^3, HCl), CuCl, 2HO$ . On l'obtient directement par le refroidissement ou l'évaporation du mélange des dissolutions des deux sels constituants. Il se dissout dans l'eau sans être altéré.

On connaît encore plusieurs autres chlorosels obtenus par différents chimistes :

Le composé  $(AzH^3, HCl), CuCl, HO$ , en cristaux octaédriques bleus, décomposables par l'eau; (MM. CAP ET HENRY.)

Le même sel double à 4 équivalents d'eau, en tablettes rhomboédriques bleues, indiqué par M. Heumann;

La combinaison  $(AzH^3, HCl), 2CuCl, 4HO$ , sous forme de cristaux vert bleuâtre, obtenue par M. Hautz.

D'après M. Dehérain, il correspondrait à ses quatre chlorures ammoniacaux, quatre chlorosels; les deux premiers s'obtiendraient en traitant par l'acide chlorhydrique les chlorures  $AzH^3, 2CuCl$  et  $AzH^3, CuCl$ ; les deux autres résulteraient du mélange des dissolutions de chlorure de cuivre et de chlorhydrate d'ammoniaque. L'un d'eux, le composé  $2(AzH^3, HCl), CuCl$ , prend en cristallisant 3 ou 4 équivalents d'eau. Dans le premier cas, il forme des octaèdres bleus, transparents; dans le second, il constitue des dodécaèdres rhomboïdaux bleus opaques.

Lorsqu'on laisse exposées à l'air les eaux qui ont fourni le composé  $AzH^3, Cu^2Cl + AzH^3, CuCl + HO$ , examiné plus haut, il se dépose par le refroidissement des cubes vert foncé du composé  $AzH^3, CuCl + (AzH^3, HCl)$ . L'eau décompose ces cubes en séparant une poudre bleue, mais qui passe au vert jaunâtre. On les lave avec de l'alcool froid.

(M. RITTHAUSEN.)

**PRÉPARATION.** — On peut obtenir le deutochlorure de cuivre : 1° En chauffant du cuivre dans un courant de chlore, ce gaz étant en excès : le chlore a une telle affinité pour le cuivre, qu'un fil de ce métal brûle avec un vil éclat, lorsqu'après l'avoir légèrement chauffé, on le porte dans un flacon plein de chlore; 2° en dissolvant le cuivre dans un excès d'eau régale, et évaporant la liqueur à sec; 3° en dissolvant le deutoxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique; 4° en précipitant le sulfate de cuivre par le chlorure de calcium, et en ajoutant dans la liqueur de l'alcool qui précipite le sulfate de chaux et dissout le chlorure de cuivre.

### OXYCHLORURES DE CUIVRE.

Le deutochlorure de cuivre forme en s'unissant au deutoxyde de cuivre les oxychlorures suivants :

- 1°  $\text{CuCl}, 2\text{CuO}$  ;
- 2°  $\text{CuCl}, 3\text{CuO}$  ;
- 3°  $\text{CuCl}, 4\text{CuO}$  ;
- 4°  $\text{CuCl}, 6\text{CuO}$ .

On obtient l'oxychlorure  $\text{CuCl}, 2\text{CuO}, 4\text{HO}$ , en traitant une solution de deutochlorure de cuivre par de la potasse caustique, de manière à précipiter les trois cinquièmes du cuivre. Ses 4 équivalents d'eau peuvent être éliminés par la chaleur; mais lorsqu'on l'humecte ensuite avec de l'eau, il en reprend 3 équivalents et acquiert une magnifique couleur verte. Si la température a dépassé  $140^\circ$ , le résidu devient brun chocolat et ne renferme plus qu'un seul équivalent d'eau. (M. KANE.)

L'oxychlorure  $\text{CuCl}, (\text{CuO})^3, 4\text{HO}$ , peut être obtenu en précipitant une dissolution de bichlorure de cuivre avec la quantité de potasse indiquée par l'équation suivante :  $4\text{CuCl} + 3\text{KO} = 3\text{KCl} + \text{CuCl}, 3\text{CuO}$ .

Le précipité vert qui se produit de la sorte est identique, quant à la composition, avec un minéral d'un vert très-riche qu'on trouve au Chili et au Pérou cristallisé en prismes droits rhomboïdaux, et avec la matière connue en peinture sous le nom de *vert de Brunswick*.

On prépare en grand le vert de Brunswick en mouillant de la tournure de cuivre avec de l'acide chlorhydrique, ou avec une dissolution de sel ammoniac, et l'abandonnant au contact de l'air; il se forme à la surface du cuivre une couche d'oxychlorure qu'on en détache avec de l'eau et qu'on sèche ensuite à une douce chaleur.

L'oxychlorure  $\text{CuCl}, 4\text{CuO}, 6\text{HO}$ , reste comme résidu insoluble lorsqu'on traite le deutochlorure de cuivre ammoniacal par une grande quantité d'eau. C'est une poudre verte, semblable au sel précédent; soumise à une forte chaleur, elle perd son eau et devient d'un brun chocolat.

On prépare le composé  $\text{CuCl}, 6\text{CuO}, 9\text{HO}$ , en sursaturant par l'ammoniaque une dissolution de deutoxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique; par l'évaporation, il se forme une croûte cristalline qui, traitée par l'eau, produit le sel en question. (M. HEUMANN.)

#### BROMURES DE CUIVRE.

Le *protobromure de cuivre*  $\text{Cu}^2\text{Br}$  est un composé fusible et volatil, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides chlorhydrique et bromhydrique, inattaquable par l'acide sulfurique bouillant. (M. BERTHEMOT.)

Le *deutobromure*  $\text{CuBr}$  est préparé en traitant le cuivre par un excès de brome en présence de l'eau; la dissolution verte ainsi obtenue donne par l'évaporation dans le vide des cristaux noirs de bromure de cuivre anhydre. Ces cristaux soumis à l'action de la chaleur abandonnent du brome et se transforment en protobromure.

Le deutobromure de cuivre absorbe le gaz ammoniac et forme un composé bleu représenté par  $2\text{CuBr}, 5\text{AzH}^3$ . En traitant par l'ammo-

niaque le bromure de cuivre en dissolution et dans la liqueur versant de l'alcool, on obtient un autre composé :  $2\text{CuBr}, 3\text{AzH}^3$ .

## IODURES DE CUIVRE.

Le *proto-iodure de cuivre*  $\text{Cu}^2\text{I}$  est un corps blanc, insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'ammoniaque. A l'état anhydre, il absorbe le gaz ammoniac et forme un composé brun représenté par  $\text{AzH}^3, \text{Cu}^2\text{I}$ .

Le *deuto-iodure de cuivre*  $\text{CuI}$  est très-instable; quand on verse un iodure alcalin dans la dissolution d'un sel de deutoxyde de cuivre, il se précipite du proto-iodure de cuivre, et de l'iode reste à l'état de liberté dans la liqueur.

Quand on laisse du proto-iodure de cuivre exposé à l'air en présence d'un excès d'ammoniaque, on obtient une liqueur bleue qui laisse déposer, quand on la traite par l'alcool, des cristaux qui ont pour formule :  $(\text{AzH}^3)^2, \text{CuI}, \text{HO}$ . L'eau décompose ces cristaux en formant un oxy-iodure vert insoluble.

## FLUORURES DE CUIVRE.

Le *protofluorure de cuivre*  $\text{Cu}^2\text{Fl}$  est obtenu en traitant le protoxyde de cuivre par l'acide fluorhydrique. Il est d'un rouge-cinabre, insoluble dans l'eau et dans l'acide fluorhydrique, soluble dans l'acide chlorhydrique, qu'il colore en noir. Si on l'expose à l'air lorsqu'il est encore humide, il se change en deutofluorure en devenant d'abord jaune, puis vert. Il forme avec le fluorure de silicium le composé  $3\text{Cu}^2\text{Fl}, 2\text{SiFl}^3$ , en poudre insoluble d'un rouge de cuivre, ayant le même aspect que le protofluorure de cuivre.

Le *deutofluorure de cuivre*  $\text{CuFl}$  est d'un bleu clair; il est peu soluble dans l'eau. On l'obtient en dissolvant du carbonate de cuivre dans de l'acide fluorhydrique ou en précipitant un sel de cuivre par un fluorure alcalin. Il cristallise avec 2 équivalents d'eau; ses cristaux se décomposent en présence d'une grande quantité d'eau en formant un oxyfluorure  $\text{CuFl}, \text{CuO}$ . Il se combine avec les fluorures de potassium, d'aluminium, de bore, de silicium et de titane. Le fluorure double de cuivre et de potassium,  $\text{KFl}, \text{CuFl}$ , est en cristaux grenus, d'un jaune pâle, très-solubles dans l'eau.

Le sel de cuivre et d'aluminium,  $\text{Al}^3\text{Fl}^3, \text{CuFl}$ , cristallise par l'évaporation spontanée en prismes d'un bleu verdâtre pâle, qui se dissolvent complètement dans l'eau, mais avec beaucoup de lenteur. L'ammoniaque précipite de cette dissolution un composé d'alumine et d'oxyde de cuivre.

On prépare le fluorure double de cuivre et de bore en précipitant par le sulfate de cuivre le fluorure double de bore et de baryum, filtrant la liqueur et l'évaporant à une douce chaleur. Le sel se prend en une masse cristallisée en aiguilles, de couleur bleu clair, qui attire rapidement l'humidité.

Le composé  $3\text{CuFl}, 2\text{SiFl}^3$ , est soluble dans l'eau, et donne par l'éva-

poration des cristaux bleus, transparents, qui s'effleurissent à l'air, et retiennent alors 15 équivalents d'eau, de 21 qu'ils renfermaient tout d'abord.

Le fluorure de cuivre et de titane forme des aiguilles d'un vert bleuâtre, très-solubles dans l'eau, et qui se décomposent en partie en se dissolvant. On le prépare en mêlant les deux sels de cuivre et de titane.

#### PROTOCYANURE DE CUIVRE. $\text{Cu}^2\text{Cy}$ .

On obtient aisément ce composé sous la forme d'un précipité blanc, gélatineux, en traitant par l'acide cyanhydrique une dissolution de deutochlorure de cuivre préalablement saturée d'acide sulfureux. L'ammoniacque le dissout et se colore à l'air en bleu foncé.

Le protocyanure de cuivre se combine directement avec les cyanures alcalins et alcalino-terreux. Les cyanures doubles ainsi formés sont incolores et cristallisables. Le cyanure double de cuivre et de potassium cristallise en prismes; il est représenté par  $\text{KCy}, \text{Cu}^2\text{Cy}$ . On obtient un autre cyanure double,  $(\text{KCy})^2, \text{Cu}^2\text{Cy}$ , en maintenant le cyanure de potassium en grand excès. Ce cyanure double est beaucoup plus soluble dans l'eau que le premier, dont il se sépare aisément par cristallisation. La dissolution du premier cyanure double  $\text{KCy}, \text{Cu}^2\text{Cy}$  n'est décomposée que difficilement par l'hydrogène sulfuré; mais sous l'influence des acides elle dégage immédiatement de l'acide cyanhydrique et laisse déposer du protocyanure de cuivre. Les acides agissent de la même manière sur l'autre cyanure double.

M. Hammelsberg a fait connaître un autre cyanure double de potassium et de cuivre:  $2\text{KCy}, 3\text{Cu}^2\text{Cy}$ .

Le sel double de cuivre et de sodium cristallise en aiguilles fines, inaltérables à l'air.

Le sel de baryum est également incolore; on en obtient une dissolution en mélangeant du carbonate de cuivre, de la baryte hydratée et de l'acide cyanhydrique.

D'après M. Lallemand, les sels doubles formés par le protocyanure de cuivre avec les cyanures alcalins seraient représentés par la formule générale  $\text{MCy}, 2\text{Cu}^2\text{Cy}$ .

Les dissolutions des cyanures de cuivre et de potassium produisent avec les sels métalliques des précipités blancs ou jaunâtres qu'on a désignés sous le nom de *cuprocyanures*, mais qui n'ont pas la stabilité des cyanoferrures et des cyanoferrides. Lorsqu'on décompose par l'hydrogène sulfuré le cyanure double de cuivre et de plomb, on obtient une dissolution qui dégage de l'acide cyanhydrique et laisse déposer des cristaux de protocyanure de cuivre quand on l'abandonne à l'évaporation spontanée; on peut admettre que la liqueur contenait d'abord un acide *cuprocyanhydrique* qui s'est décomposé en acide cyanhydrique et en protocyanure de cuivre.

## FERROCYANURES DE CUIVRE.

Une dissolution du protochlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique, précipitée par le ferrocyanure de potassium, produit un dépôt blanc  $2\text{Cu}^{\text{H}}\text{Cy}, \text{FeCy}$  (?), qui s'oxyde avec rapidité et donne le composé suivant :  $2\text{CuCy}, \text{FeCy} = \text{Cu}^{\text{H}}\text{Cy}^{\text{H}}\text{Fe}$ . Ce dernier ne peut être obtenu pur qu'en versant goutte à goutte une dissolution de cyanhydrate de fer dans une dissolution d'un sel de cuivre. Il forme un précipité rouge brun, qui, desséché au-dessus de l'acide sulfurique, renferme 7 équivalents d'eau.

(M. RAMMELSBURG.)

Si l'on traite un sel de cuivre par du ferrocyanure de potassium en excès, le dépôt rouge résultant sera composé de ferrocyanure de potassium et de ferrocyanure de cuivre. On obtient ce composé sous forme cristalline, quand on arrose avec du cyanure de potassium en dissolution, le dépôt rouge brun produit dans la solution d'un sel de cuivre par le cyanoferrure de potassium. Il se dégage du cyanogène et l'on obtient une liqueur claire, qui dépose de petits prismes quadrangulaires d'un rouge brun foncé, si l'on n'a pas employé le cyanure de potassium en excès. On prépare encore plus facilement ce composé en versant goutte à goutte une dissolution de sulfate de cuivre dans un mélange de cyanure et de ferrocyanure de potassium, en chauffant et laissant ensuite reposer la liqueur. Ce corps est représenté par la formule  $2\text{Cu}^{\text{H}}\text{Cy}, \text{FeCy} + 2\text{KCy}, \text{FeCy} + 3\text{HO}$ .

Lorsque, au lieu du cyanure de potassium, on emploie du cyanure de sodium ou du cyanhydrate d'ammoniaque, on obtient deux sels analogues au précédent, mais anhydres.

(M. SCHULZ.)

M. Woufor a trouvé de beaux cristaux rouge brun, ayant la forme du cubo-octaèdre, qui ont donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule  $2\text{Cu}^{\text{H}}\text{Cy}, 2\text{FeCy}, 2\text{KCy}, 10\text{HO}$ . Ce sel est sans doute identique à celui de M. Bolley, et probablement aussi à celui qu'obtint M. Moldenhauer en faisant bouillir une dissolution de protocyanure de cuivre et de ferrocyanure de potassium.

Une solution ammoniacale d'un sel de cuivre, traitée par le ferrocyanure de potassium, précipite des écailles brunes, cristallines, représentées par  $2 [2\text{CuCy}, \text{FeCy}, \text{AzH}^{\text{H}}], \text{HO}$ . Si l'excès d'ammoniaque est trop grand, le précipité ne se forme qu'après l'évaporation d'une partie de cet excès. Les acides enlèvent à ce composé son ammoniaque, et laissent le ferrocyanure de cuivre.

(M. BUNSEN.)

M. Monthier a obtenu, en opérant comme ci-dessus, un dépôt cristallin jaune qui renferme  $1/2$  équivalent d'eau de plus que le sel de M. Bunsen.

FERRICYANURE DE CUIVRE.  $\text{Cu}^{\text{H}}\text{Cy}^{\text{H}}\text{Fe}^{\text{H}}$ .

Le ferricyanure de cuivre forme un précipité d'un jaune brun sale,

lorsqu'on traite la solution d'un sel de cuivre par le ferricyanure de potassium.

#### NITROPRUSSIANURE DE CUIVRE.

Le nitroprussianure de cuivre prend naissance lorsqu'on mêle les dissolutions d'un nitroprussianure et d'un sel de cuivre. Il forme un dépôt vert pâle, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, qui prend la couleur de l'ardoise quand il est exposé humide à la lumière. Avec la potasse, il donne du nitroprussianure de potassium.

#### SULFOCYANURE DE CUIVRE $\text{Cu}^2\text{CyS}^2$ .

On prépare le sulfocyanure de cuivre en versant goutte à goutte une solution de sulfocyanure de potassium dans un mélange des dissolutions de sulfate de deutoxyde de cuivre et de sulfate de protoxyde de fer. Le précipité forme une poudre blanche, grenue, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus. Les acides concentrés le décomposent. Le sel est anhydre. D'après M. Liebig, il retiendrait cependant toujours un peu d'eau, dont on le débarrasserait en le chauffant dans un vase ouvert jusqu'à ce qu'il commence à devenir brun.

L'ammoniaque dissout le sulfocyanure de cuivre en formant une liqueur incolore, dont les acides le précipitent sans altération; la potasse en sépare du protoxyde de cuivre hydraté.

Fraichement préparé et tenu en suspension dans l'eau, il est décomposé par l'hydrogène sulfuré en sulfure de cuivre et en acide sulfocyanhydrique.

(M. JAMIESON.)

Soumis à la distillation, il donne du sulfure de carbone, et laisse un mélange de sulfure de cuivre et de mellon, ou à une plus haute température, du mellonure de cuivre; car le soufre est déplacé par le mellon. C'est sur cette réaction qu'est fondé l'emploi du sulfocyanure de cuivre dans la préparation du mellonure de potassium (tome I, page 976).

#### SULFOCYANIDE DE CUIVRE. $\text{CuCyS}^2$ .

Le sulfocyanide de cuivre se précipite sous la forme d'une poudre noire, quand on mêle une solution concentrée de deutochlorure de cuivre avec une dissolution également concentrée de sulfocyanure de potassium. Ce sel est peu soluble dans l'eau; on l'obtient encore en arrosant d'acide sulfocyanhydrique l'hydrate de deutoxyde de cuivre, ou, d'après M. Hull, en ajoutant un léger excès d'acide sulfurique et une dissolution saturée et privée d'air de sulfate de cuivre à une dissolution de sulfocyanure de potassium également privée d'air et refroidie: il se sépare un dépôt cristallin, noir, qu'on lave rapidement et qu'on dessèche au-dessus de l'acide sulfurique. Exposé à l'action de la chaleur, il se comporte en général comme le sulfocyanure de cuivre. L'alcool et les acides le décomposent, aussi bien que l'eau qui le transforme partiellement en sulfocyanure.

L'ammoniaque le dissout en se colorant en bleu; cette dissolution, traitée par l'alcool, précipite un sulfocyanide ammoniacal  $\text{CuCyS}^2, \text{AzH}^3$ .

Le sulfocyanide et le sulfocyanure de cuivre se combinent entre eux pour former un composé jaune, en poudre, qui se sépare quand on dissout du sulfocyanide de cuivre dans une dissolution alcoolique chaude de sulfocyanure de potassium, et qu'on chauffe doucement. Ce corps, représenté par la formule  $\text{Cu}^2\text{CyS}^2, \text{CuCyS}^2$ , est insoluble dans l'eau et dans le sulfocyanure de potassium. La potasse le décompose, ainsi que l'acide azotique concentré, mais non l'acide chlorhydrique. (M. HULL.)

## SÉLÉNIOCYANURE DE CUIVRE.

On obtient un dépôt brun de séléniocyanure de cuivre, lorsqu'on mêle une dissolution de séléniocyanure de potassium avec du sulfate de cuivre. (M. CROOKES.)

DEUTOCYANURE DE CUIVRE.  $\text{CuCy}$ .

Ce composé se présente sous la forme d'une poudre d'un jaune intense, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique. On l'obtient en traitant l'oxyde ou le carbonate de cuivre par l'acide cyanhydrique.

Lorsqu'on délaye dans l'eau le deutocyanure de cuivre, obtenu en versant une dissolution de sulfate de cuivre dans une dissolution de cyanure de potassium, et qu'on y ajoute du cyanure de potassium pur jusqu'à complète dissolution, on obtient, par l'évaporation du liquide filtré, des cristaux rhomboédriques, incolores et transparents, qui ne sont autre chose que le cyanure double  $\text{KCy}, \text{CuCy}$ . (M. RAMMELSBERG.)

Les deux cyanures de cuivre se combinent à équivalents égaux et forment un composé d'un vert éclatant qu'on prépare en traitant l'azotate de cuivre par le cyanhydrate d'ammoniaque; du cyanogène se dégage et l'on obtient un précipité vert qui a pour composition :  $\text{Cu}^2\text{Cy}, \text{CuCy}, 5\text{HO}$ .

D'après M. Dufau, on obtiendrait une seconde combinaison des deux cyanures de cuivre,  $2\text{Cu}^2\text{Cy}, \text{CuCy}, \text{HO}$ , en précipitant d'une manière presque complète un sel de cuivre par une dissolution de cyanure de potassium d'une moyenne concentration.

Lorsqu'au lieu de cyanure de potassium, on emploie du cyanhydrate d'ammoniaque, on obtient un dépôt bleuâtre  $\text{Cu}^2\text{Cy}, \text{CuCy} + \text{AzH}^3, \text{HO}$ . Ce corps, une fois desséché, forme une poudre bleue, tirant sur le vert. A  $100^\circ$ , il dégage de l'eau et de l'ammoniaque et se change, à une température plus élevée, en protocyanure de cuivre. Si l'on fait bouillir sa dissolution aqueuse, elle abandonne de l'ammoniaque, dépose du protocyanure, et la liqueur retient une combinaison de protocyanure de cuivre et de cyanhydrate d'ammoniaque.

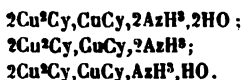
Le composé précédent se dissout dans l'ammoniaque à laquelle il communique une couleur bleu de ciel. Par l'évaporation spontanée, il



se dépose des aiguilles vertes du composé :  $\text{Cu}^2\text{Cy}, \text{CuCy}, 2\text{AzH}^3$ . On les obtient facilement en faisant passer un courant d'acide prussique dans de l'ammoniaque contenant de l'oxyde de cuivre en suspension, ou bien encore en dissolvant du protocyanure de cuivre dans l'ammoniaque, et évaporant. Ces cristaux possèdent l'éclat métallique et sont inaltérables à l'air.

Le composé vert précédent, dissous dans l'ammoniaque, produit, lorsqu'on fait passer dans la liqueur un courant de gaz ammoniac, des aiguilles bleues, qui à l'air perdent de l'ammoniaque et deviennent vertes. Elles ont pour formule :  $\text{Cu}^2\text{Cy}, \text{CuCy}, 3\text{AzH}^3$ .

On a encore obtenu les composés :



#### PROTOSULFURE DE CUIVRE. $\text{Cu}^2\text{S}$ .

$\text{Cu}^2$ .....	793,20	.....	79,86
S.....	200,00	.....	20,14
	<hr/>		<hr/>
	993,20		100,00

Le protosulfure de cuivre correspond au protoxyde; ce corps est d'un gris noirâtre, d'un éclat faiblement métallique; il est plus fusible que le cuivre, et inaltérable par la chaleur. Il se grille facilement, et se change en sulfate de cuivre, qui, par une plus forte chaleur, se transforme en deutoxyde de cuivre. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique, et se dissout dans l'acide azotique et l'eau régale, mais moins facilement que le cuivre. Le protosulfure de cuivre n'est pas décomposé par l'hydrogène. Le charbon ne le réduit que très-lentement; il est décomposé incomplètement sous l'influence de la chaleur par le fer, l'étain et l'antimoine.

Les oxydes de cuivre, chauffés au rouge avec le protosulfure de cuivre, donnent de l'acide sulfureux et du cuivre métallique.

Le sulfure de cuivre est décomposé en partie par les alcalis caustiques en fusion, qui en séparent du cuivre métallique : les carbonates alcalins sont sans action sur ce sulfure.

Le nitre attaque vivement le protosulfure de cuivre à la température du rouge naissant.

Le sulfure et le sulfate de cuivre se décomposent mutuellement à une température peu élevée, et donnent de l'acide sulfureux et du cuivre métallique :  $\text{Cu}^2\text{S} + \text{CuO}, \text{SO}^3 = 2\text{SO}^2 + 3\text{Cu}$ .

Le sulfure de cuivre se combine avec d'autres sulfures pour former des sulfures doubles.

ÉTAT NATUREL. — Le protosulfure de cuivre existe dans la nature; il est d'un gris noir, doué d'un faible éclat métallique; sa poussière est noire; il est tendre et se laisse couper au couteau. Sa forme principale

est le prisme régulier à six faces. Sa densité est environ 5,0. Il est très-fusible, on peut le fondre à la flamme d'une bougie ; il se grille assez facilement. Il contient ordinairement une petite quantité de sulfure de fer et du sulfure d'argent ; c'est un des minerais de cuivre les plus riches. Il se trouve en Sibérie, en Suède, en Saxe, et surtout dans le comté de Cornouailles.

**PRÉPARATION.** — On prépare facilement le protosulfure de cuivre en chauffant un mélange de 3 parties de soufre et de 8 parties de tournure de cuivre : la combinaison se fait avec dégagement de chaleur et de lumière. La masse que l'on obtient d'abord n'est pas du protosulfure pur, elle contient toujours du cuivre en excès ; il faut la réduire en poudre et la chauffer une seconde fois avec un excès de soufre.

Le bisulfure de cuivre hydraté chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène se transforme en protosulfure de cuivre  $\text{Cu}^2\text{S}$  parfaitement pur, qui peut servir à doser le cuivre dans les analyses. (M. BRUNNER.)

CUIVRE PYRITEUX.  $\text{Fe}^2\text{S}^3, \text{Cu}^2\text{S}$ .

Fe <sup>2</sup> .....	700,00	.....	30,53
Cu <sup>2</sup> .....	793,20	.....	34,59
S <sup>4</sup> .....	800,00	.....	34,88
	<u>2293,20</u>		<u>100,00</u>

Ce minéral est assez répandu dans la nature ; il fournit la majeure partie du cuivre du commerce. Il forme des filons puissants dans les terrains primitifs et dans les terrains de transition. Le cuivre pyriteux est considéré généralement comme une combinaison à équivalents égaux de sesquisulfure de fer et de protosulfure de cuivre.

Il est d'un jaune de laiton très-éclatant ; sa cassure est souvent irisée. Il cristallise sous la forme de tétraèdres tronqués, qui ont beaucoup d'analogie avec l'octaèdre régulier. Sa densité est 4,169 ; il fond plus facilement que le sulfure simple, et donne un globule rouge grisâtre cassant et magnétique. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique, mais soluble dans l'acide azotique et l'eau régale.

Chauffé fortement en vase clos, il perd une certaine quantité de soufre, et prend une teinte d'un jaune de bronze.

Lorsqu'on chauffe le cuivre pyriteux au contact de l'air, il se transforme en sulfates de cuivre et de fer ; à une température plus élevée, il dégage de l'acide sulfureux et donne des oxydes de cuivre et de fer.

Le cuivre pyriteux ressemble beaucoup au bisulfure de fer (pyrite) ; on l'en distingue cependant, parce que sa teinte est plus verdâtre, parce qu'il se laisse entamer par le couteau, et qu'il fait difficilement feu au briquet.

En dissolvant le cuivre pyriteux dans l'acide azotique, on obtient une dissolution, dans laquelle on constate les caractères des sels de cuivre et des sels de fer. Le cuivre pyriteux est souvent accompagné d'autres mi-

nerais de cuivre, de plomb, de fer et de zinc sulfurés, etc. Il est souvent aurifère.

#### CUIVRE PANACHÉ.

On désigne sous le nom de *cuivre panaché* plusieurs minéraux qui sont composés, comme le cuivre pyriteux, de cuivre, de fer et de soufre, mais dans des proportions différentes.

Ces minéraux sont d'un jaune de bronze intermédiaire entre le jaune de la pyrite de fer et celui du cuivre pyriteux ; ils présentent souvent à leur surface les couleurs de l'iris, ce qui leur a fait donner leur nom. Ils sont en général amorphes, mais quelquefois aussi cristallisés en cubes ou en octaèdres. Leur densité est représentée par 4,98.

Ils se fondent facilement en vase clos sans rien perdre de leur poids ; les sulfures qui les constituent se trouvent donc au minimum de sulfuration.

Le cuivre panaché contient environ 61,07 pour 100 de cuivre.

Lorsqu'on maintient au rouge pendant quinze à vingt minutes un mélange à équivalents égaux de cuivre très-divisé et de pyrite de fer finement pulvérisée, on obtient une masse fondue qui possède toutes les propriétés du cuivre panaché. (M. ANTHON.)

#### CUIVRE GRIS.

On comprend sous la dénomination de *cuivre gris* un grand nombre d'espèces minérales, dont quelques-unes seulement sont bien connues. Ces minéraux doivent être considérés comme des combinaisons de divers sulfures, et souvent comme des *arséniosulfures* ou des *antimonosulfures*.

On les divise généralement en trois groupes :

- 1° Ceux qui renferment beaucoup d'arsenic ;
- 2° Ceux qui renferment beaucoup d'antimoine sans plomb ;
- 3° Ceux qui renferment à la fois de l'antimoine et du plomb.

Le cuivre gris est un minerai fort important qui contient 40 à 50 p. 100 de cuivre et quelquefois jusqu'à 17 p. 100 d'argent.

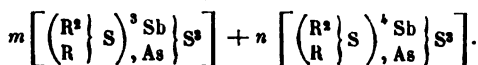
Le tableau suivant donne la composition de trois espèces de cuivres gris :

	CUIVRE GRIS de Mouzaïa (Algérie). (EBELMEN.)	CUIVRE GRIS de Sainte-Marie-aux- Mines. (M. H. ROSE.)	TENNANTITE de Cornouailles. (M. KUDERNATSCU)
Soufre.....	27,25	26,83	27,76
Antimoine.....	14,77	12,46	traces.
Arsenic.....	9,12	10,19	19,10
Cuivre.....	41,57	40,60	48,94
Fer.....	4,66	4,66	3,57
Zinc.....	2,24	3,69	"
Argent.....	"	0,60	"
	99,61	99,03	99,37

Nous citerons encore les résultats de trois analyses faites par M. Peltzer, suivant la méthode indiquée par M. H. Rose, en attaquant la substance par l'eau régale :

	CUIVRE GRIS de Schwatz (Tyrol).	CUIVRE GRIS (Tyrol).	AFTONITE du lac Gard (Wermland).
Soufre.....	24,91	26,17	26 98
Cuivre.....	41,24	37,48	30,75
Argent.....	0,54	0,25	3,00
Fer.....	4,28	2,77	0,62
Zinc.....	2,73	4,43	5,43
Arsenic.....	6,46	0,28	traces.
Antimoine.....	16,37	20,49	22,25
Mercure.....	traces.	traces.	»
Nickel.....	»	»	0,44
Cobalt.....	»	»	0,11
Manganèse.....	»	0,55	»
Plomb.....	»	»	traces.
Gangue.....	2,05	1,79	perte 9,42
Chaux.....	0,82		
	99,39	100,21	100,00

L'auteur de ces dernières analyses pense que l'aftonite renferme le cuivre à l'état de bisulfure CuS, et non à l'état de protosulfure Cu<sup>2</sup>S. Il propose, pour le cuivre gris, la formule très-compliquée :



BISULFURE DE CUIVRE. CuS.

Cu.....	396,60	66,47
S.....	200,00	33,53
	<u>596,60</u>	<u>100,00</u>

Ce sulfure correspond au deutoxyde de cuivre ; on l'obtient en précipitant un sel de deutoxyde de cuivre par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure soluble.

Il est noir, insoluble dans l'eau et dans les sulfures alcalins ; il s'altère facilement à l'air, et se transforme en sulfate de cuivre : aussi, dans les analyses, lorsqu'on précipite le cuivre à l'état de sulfure, doit-on avoir la précaution de laver ce composé avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique, pour précipiter le sulfate de cuivre qui pourrait se former par l'action de l'oxygène de l'air sur le sulfure.

Le bisulfure de cuivre étant facilement ramené à l'état de protosulfure par l'action de la chaleur, on ne peut l'obtenir par voie sèche.

Lorsqu'on précipite un sel de cuivre par des sulfures alcalins qui contiennent 2, 3 ou 5 équivalents de soufre, on obtient des sulfures de

cuivre qui contiennent autant d'équivalents de soufre qu'il s'en trouvait dans les sulfures alcalins; ces polysulfures de cuivre sont à peine connus.

Le sulfure de cuivre produit avec l'oxyde de cuivre plusieurs oxysulfures. Le composé  $(\text{CuS})^3, \text{CuO}, \text{HO}$ , se forme lorsqu'on verse un sulfure soluble dans une dissolution bouillante d'azotate de cuivre très-ammoniacale. (PELOUZE.) Quand on attaque le cuivre par l'acide sulfurique concentré, il se forme différents oxysulfures de cuivre bruns ou noirs.

M. Peltzer a préparé et analysé un sulfure de cuivre  $\text{CuS}^3$ , ainsi qu'une combinaison de ce corps avec le sulfhydrate d'ammoniaque :  $2\text{CuS}^3, (\text{AzH}^3, \text{HS})$ .

#### SÉLÉNIURES DE CUIVRE.

Les combinaisons du cuivre avec le sélénium correspondent à celles du même métal avec le soufre et leur ressemblent en général.

Le cuivre et le sélénium s'unissent avec dégagement de lumière, et le composé qui en résulte fond bien au-dessous du rouge. Il est d'un gris d'acier foncé, sa cassure est compacte, et il ressemble, quant à l'aspect, au protosulfure de cuivre, auquel il correspond par sa composition :  $\text{Cu}^2\text{Se}$ . Soumis au grillage, il se décompose difficilement, donne d'abord beaucoup de sélénium, puis s'altère avec lenteur et laisse même, après une longue calcination, une masse métallique non malléable, dont la cassure est d'un gris foncé.

Le sélénure de cuivre se trouve dans la nature; on l'a rencontré dans la mine de cuivre de Skrickerum, en Simaland, et au Hartz.

Quand on précipite un sel de deutoxyde de cuivre par l'hydrogène sélénié, on obtient un composé noir, qui devient gris par dessiccation; il a pour formule :  $\text{CuSe}$ . Soumis à la distillation, il abandonne la moitié de son sélénium et laisse pour résidu le composé précédent. (BERZELIUS.)

M. Litlee a obtenu le deutosélénure  $\text{CuSe}$  en faisant passer des vapeurs de sélénium sur des plaques de cuivre portées au rouge.

#### PHOSPHURES DE CUIVRE.

Lorsqu'on projette du phosphore sur de la tournure de cuivre portée au rouge, ce métal entre en fusion en absorbant 20 p. 100 environ de son poids de phosphore.

La masse qui en résulte est d'un gris métallique, cassante, dure, plus fusible que le cuivre. Exposée à une température blanche, elle conserve encore 7 à 8 p. 100 de phosphore.

On a signalé l'existence d'un phosphure de cuivre  $\text{Cu}^3\text{Ph}$ , obtenu en faisant passer, à une température peu élevée, un courant d'hydrogène sur le phosphate neutre de cuivre : ce phosphure est celui qui contient le plus de phosphore. (M. H. ROSE.)

L'hydrogène phosphoré forme, dans les sels de cuivre, et particulièrement dans le sulfate, un précipité noir de phosphure de cuivre qui prend, quand on le chauffe, la couleur rouge du cuivre. (BERZELIUS.)

## ARSÉNIURES DE CUIVRE.

Le cuivre divisé, chauffé au rouge sombre avec de l'acide arsénieux et du charbon, ou exposé dans un tube de verre à l'action de la vapeur d'arsenic, absorbe une petite quantité de ce corps et produit un arsénure blanc, dur, cassant et plus fusible que le cuivre. Cet arsénure se forme encore quand on fait passer de l'hydrogène arsénié sur du cuivre chauffé au rouge. La plus petite quantité d'arsenic suffit pour blanchir le cuivre et le rendre cassant : c'est ainsi que l'on prépare le *cuivre blanc* ou *tombac*, dont on fabrique des boutons et autres menus objets.

Une lame de cuivre métallique plongée dans une solution d'arsenic fortement acidulée par l'acide chlorhydrique se recouvre d'un enduit gris, plus ou moins adhérent, dans lequel M. Lippert a trouvé de 68,82 à 66,38 p. 100 de cuivre. L'hydrogène lui fait perdre environ 7 p. 100 de son poids et le transforme en un alliage gris de l'apparence et de la composition de la *domeykite*, décrite par M. Field.

On n'est pas parvenu à combiner l'arsenic en proportions définies avec le cuivre.

HYDRURE DE CUIVRE.  $\text{Cu}^{\text{H}}$ .

Ce composé remarquable a été obtenu en chauffant, à la température de 70°, une dissolution de sulfate de cuivre mêlée à de l'acide hypophosphoreux; la liqueur prend d'abord une teinte verte et laisse déposer des flocons jaunes qui acquièrent bientôt une couleur brune; on arrête l'opération lorsque des bulles gazeuses commencent à prendre naissance. Le précipité, lavé avec de l'eau chargée d'acide carbonique, est recueilli sur un filtre et desséché entre deux feuilles de papier Joseph. (M. WURTZ.)

L'hydrure de cuivre est hydraté; il a l'aspect d'une poudre d'un brun clair; il est peu stable et se décompose vers 60° d'une manière brusque, en dégageant de l'hydrogène, et laissant un résidu de cuivre métallique divisé; il se transforme à l'air en protoxyde de cuivre. L'acide chlorhydrique le décompose rapidement, produit un vif dégagement d'hydrogène et du protochlorure de cuivre. Il s'enflamme au contact du chlore gazeux.

AZOTURE DE CUIVRE.  $\text{Cu}^{\text{Az}}$ .

On obtient un azoture de cuivre  $\text{Cu}^{\text{Az}}$ , mêlé de deutoxyde, en soumettant le deutoxyde de cuivre chauffé à la température de 265°, à l'action d'un courant de gaz ammoniac sec. Pour le débarrasser de l'oxyde de cuivre qu'il contient toujours, on le lave avec de l'ammoniaque caustique qui ne dissout que l'oxyde.

Cet azoture de cuivre est pulvérulent, amorphe, d'un vert foncé, dé-

composable au-dessous du rouge avec une sorte d'explosion, attaquant par l'acide chlorhydrique avec lequel il forme du protochlorure de cuivre et du chlorhydrate d'ammoniaque.

(M. SCHROETER.)

#### CARBURE DE CUIVRE.

Lorsqu'on maintient à la température rouge des lames de cuivre recouvertes de noir de fumée, on obtient, en faisant fondre le mélange, du cuivre renfermant environ 2 p. 100 de carbone. Ce carbure de cuivre est rouge-jaunâtre; sa surface est striée après refroidissement. On peut le marteler à froid, mais au rouge il devient cassant.

#### SILICIURES DE CUIVRE.

On obtient un alliage très-dur, cassant et blanc comme le bismuth, contenant 12 p. 100 de silicium en fondant ensemble :

Fluosilicate de potasse.....	3 parties.
Sodium en petits fragments.....	1 —
Cuivre en tournure.....	1 —

La température doit être telle, que le bain métallique se trouve recouvert d'une scorie liquide. Le cuivre s'empare d'une grande partie du silicium mis à nu dans cette opération, et reste sous la forme d'une matière blanche plus fusible que l'argent.

L'alliage de cuivre, contenant 4,8 p. 100 de silicium, possède une belle couleur bronze clair : il est moins dur que le fer, plus dur que le bronze dans le rapport de 45 à 39. Il se comporte avec la lime, la scie et au tour exactement comme le fer, sans *graisser* les outils. Sa ductilité est parfaite et sa ténacité est au moins égale à celle du fer. Il est aussi fusible que le bronze des canons.

Les autres siliciures de cuivre deviennent d'autant plus durs que la quantité de silicium augmente; mais ils perdent de la ductilité. Ils sont toujours homogènes et ne subissent aucune liquation.

Dans la fabrication du siliciure de cuivre, on peut remplacer le fluosilicate de potasse par un mélange de sable et de sel marin. Mais la réduction, plus économique, devient moins facile; un peu de fluorure de calcium, ajouté à ce mélange, lui donnerait probablement les propriétés fondantes qui lui manquent.

(MM. H. DEVILLE ET CARON.)

M. Winkler de son côté affirme qu'une proportion de 2,5 p. 100 de silicium n'altère pas les propriétés du cuivre; sa couleur devient seulement un peu plus pâle. Une proportion de 10 à 12 p. 100 le rend un peu plus dur et plus jaune. Enfin, 50 p. 100 de silicium donnent au cuivre la dureté de l'acier, mais en même temps le rendent très-friable.

AZOTATE DE DEUTOXYDE DE CUIVRE.  $\text{CuO}, \text{AzO}^5, 4\text{HO}$ .

CuO.....	496,60	.....	30,62
AzO <sup>5</sup> .....	675,00	.....	41,62
4HO.....	450,00	.....	27,76
	<u>1621,60</u>		<u>100,00</u>

L'azotate de deutoxyde de cuivre est un sel bleu, déliquescent, soluble dans l'alcool ; il se décompose par la chaleur, et donne d'abord de l'azotate de cuivre basique, qui est vert et à peine soluble dans l'eau ; une chaleur plus forte le transforme en deutoxyde de cuivre.

Il est réduit facilement, et quelquefois avec explosion, par le charbon.

Il agit vivement sur l'étain sous l'influence d'une faible chaleur. Si l'on enveloppe de l'azotate de cuivre avec une feuille d'étain, et qu'on le frappe avec un marteau sur un tas d'acier, l'étain s'oxyde avec ignition et se transforme en acide stannique.

On prépare l'azotate de cuivre en attaquant le cuivre par l'acide azotique étendu d'eau :  $3\text{Cu} + 4\text{AzO}^5 = 3(\text{CuO}, \text{AzO}^5) + \text{AzO}^3$ .

L'azotate de cuivre n'est pas connu à l'état anhydre : ce sel contient ordinairement 4 équivalents d'eau, et cristallise en prismes d'un bleu foncé. Quelquefois les cristaux sont d'un bleu plus clair, et contiennent 6 équivalents d'eau.

Le sous-azotate de cuivre  $(\text{CuO})^3, \text{AzO}^5$ , contient toujours 3 équivalents d'eau, soit qu'on le prépare en décomposant l'azotate neutre par la chaleur, soit en précipitant la dissolution de ce même sel par l'ammoniaque.

(M. GERHARDT.)

Le sous-azotate de cuivre, mis en digestion, pendant quelques minutes, avec de l'ammoniaque caustique, se décompose en produisant de l'azotate de cuivre ammoniacal et un précipité d'hydrate de deutoxyde de cuivre d'un bleu d'azur. Cet hydrate retient quelques traces d'ammoniaque qu'il perd à 130° en devenant vert ; il a alors pour formule :  $\text{CuO}, \text{HO}$ .

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans une dissolution très-concentrée d'azotate de cuivre, on obtient par l'évaporation ou le refroidissement de la dissolution, des cristaux d'un bleu d'azur qu'on peut considérer comme formés d'amidure de cuivre et d'azotate d'ammoniaque :  $\text{CuAzH}^3, \text{AzH}^3, \text{HO}, \text{AzO}^5$  (M. КАНЬ.). On avait cru d'abord que ces cristaux étaient composés d'oxyde de cuivre ammoniacal et d'azotate d'ammoniaque.

Ce sel est soluble dans l'eau, et cristallise par évaporation de la liqueur sans avoir éprouvé d'altération.

L'azotate de cuivre forme avec l'azotate d'ammoniaque le sel double  $\text{CuO}, \text{AzO}^5 + (\text{AzH}^3, \text{HO}), \text{AzO}^5$  ; il est très-soluble et cristallisable. Quand on pousse trop loin la concentration de la liqueur, le sel brûle avec détonation et brise le vase qui le contient.

(BERZELIUS.)



## AZOTITE DE CUIVRE.

L'azotite de cuivre ne peut pas être obtenu à l'état solide. (M. LANG.)

M. Stampe a préparé par double décomposition avec le sel de baryte l'azotite de cuivre  $2\text{CuO}, \text{AzO}^3$ . Il est très-soluble et peu stable.

Le même chimiste a encore décrit un azotite double de cuivre et de potasse  $2(\text{CuO}, \text{AzO}^3) + 3(\text{KO}, \text{AzO}^3) + \text{HO}$ , en cristaux prismatiques très-foncés, dont la solution se décompose assez promptement; ils sont inaltérables à l'air et se dissolvent dans l'eau et dans l'alcool.

CHLORATE DE CUIVRE.  $\text{CuO}, \text{ClO}^5, 6\text{HO}$ .

Le meilleur moyen d'obtenir le chlorate de cuivre consiste à décomposer par le sulfate de cuivre le chlorate de baryte. La liqueur filtrée et évaporée dans le vide laisse une masse sirupeuse verte, épaisse, qui devient cristalline par le refroidissement.

Le chlorate de cuivre fond à  $65^\circ$ . A  $100^\circ$ , il dégage des bulles gazeuses, dont chacune cause une détonation. Si on le maintient au-dessous de  $100^\circ$  jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus rien, il reste un sous-sel solide, vert, qui ne se décompose qu'à  $260^\circ$  et ne se dissout pas dans l'eau.

(M. WÆCHTER.)

---

On obtient le *perchlorate de cuivre*  $\text{CuO}, \text{ClO}^7$ , en évaporant la dissolution de deutoxyde de cuivre dans l'acide perchlorique. Il forme de grands cristaux bleus, réguliers et déliquescents. (M. SERULLAS.)

L'hydrate d'oxyde de cuivre se dissout dans l'acide hypochloreux aussi bien que dans l'eau de chlore, en donnant un liquide blanc. Dans ce dernier cas, la liqueur renferme, d'après M. Grouvelle, des équivalents égaux de cuivre et de chlore, de sorte qu'il ne peut s'y trouver de l'acide hypochloreux libre, mais bien un *hypochlorite de cuivre* :

BROMATE DE CUIVRE.  $\text{CuO}, \text{BrO}^5, 5\text{HO}$ .

Le bromate de cuivre résulte de la dissolution du carbonate de cuivre dans l'acide bromique. Il est tellement soluble qu'il est difficile de l'obtenir en cristaux réguliers. Ces cristaux, d'un bleu vert, s'effleurissent dans le vide sur l'acide sulfurique, et tombent en poudre d'un vert clair; mais ils ne perdent leurs 5 équivalents d'eau qu'à environ  $200^\circ$ . Après la calcination, il reste un oxybromure pour résidu.

Lorsqu'on précipite incomplètement par l'ammoniaque le sel précédent, on obtient un bromate basique sous la forme d'une poudre vert clair :  $(\text{CuO})^6, \text{BrO}^5$ . Le sel renferme 20,17 p. 100 d'eau.

On connaît une combinaison du bromate neutre de cuivre avec l'am-

moniaque :  $\text{CuO}, \text{BrO}^5, 2\text{AzH}^3$ ; elle se précipite quand on traite par l'alcool une solution de bromate neutre, mêlée d'ammoniaque en excès.

(M. RAMMELSBURG.)

#### IODATE DE CUIVRE. $\text{CuO}, 10^3, 3\text{HO}$ .

L'iodate de cuivre se précipite sous la forme d'une poudre vert-bleuâtre quand on mêle une solution d'iodate de soude avec du sulfate de cuivre. Si les dissolutions sont étendues, le précipité a l'apparence cristalline.

D'après M. Millon, l'acide iodique donne un précipité bleu clair dans la solution très-étendue d'un sel de deutoxyde de cuivre; le précipité se redissout quand on agite la liqueur, et celle-ci laisse, au bout de quelque temps, déposer des grains cristallins bleus. Le sel bleu clair qui se redissout paraît être hydraté; le sel grenu, de couleur plus foncée, contient 1 équivalent d'eau, qu'il perd entre 230 et 240°, en prenant une couleur noire.

Suivant le même chimiste, l'oxyde de cuivre hydraté lavé à l'eau bouillante et traité par une quantité suffisante d'acide iodique, se change en une poudre grise, couleur olive, qui a la même composition que le sel bleu foncé précédent, mais qui perd son eau avec plus de difficulté. L'oxyde de cuivre anhydre, agité avec l'acide iodique, absorbe une certaine quantité de cet acide et de l'eau, sans changer d'aspect. Par l'ébullition de la liqueur il se produit le sel couleur olive.

Une solution d'iodate de cuivre, saturée à chaud par l'ammoniaque, laisse déposer, quand elle se refroidit, un iodate ammoniacal en prismes bleu foncé :  $\text{CuO}, 10^3, 2\text{AzH}^3, 3\text{HO}$ . (BERZELIUS.)

#### SULFATE DE PROTOXYDE DE CUIVRE. $\text{Cu}^2\text{O}, \text{SO}^3$ .

Lorsqu'on attaque le cuivre par de l'acide sulfurique concentré, il se dépose une poudre brune qui est considérée par quelques chimistes comme du sulfate de protoxyde de cuivre.

Cette poudre, lavée et séchée rapidement, se dissout dans l'acide azotique, en produisant un dégagement de vapeurs rutilantes; elle se dédouble facilement en cuivre et en sulfate de deutoxyde de cuivre :  $\text{Cu}^2\text{O}, \text{SO}^3 = \text{Cu} + \text{CuO}, \text{SO}^3$ .

Le sulfate de cuivre du commerce contient quelquefois une petite quantité de sulfate de protoxyde de cuivre.

#### SULFATE DE DEUTOXYDE DE CUIVRE. $\text{CuO}, \text{SO}^3, 5\text{HO}$ .

CuO.....	496,80	.....	31,84
SO <sup>3</sup> .....	500,00	.....	32,08
5HO.....	562,50	.....	36,10
	<hr/>		<hr/>
	1559,10		100,00

Le sulfate de bioxyde de cuivre est le plus important des sels de

cuivre ; on lui donne souvent, dans le commerce, les noms de *vitriol bleu*, *couperose bleue*.

Ce sel est d'un très-beau bleu ; il cristallise en parallépipèdes obliques, contenant 5 équivalents d'eau. Sa densité est 2,19. Il se dissout dans 4 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante ; sa dissolution est bleue. Il est complètement insoluble dans l'alcool. Exposé à l'air sec, il s'effleurit, perd 2 équivalents d'eau et devient opaque ; à 100°, il ne retient plus qu'un seul équivalent d'eau ; vers 200°, il se transforme en une poudre presque blanche, qui est du sulfate de cuivre anhydre : cette poudre redevient bleue, et se redissout lorsqu'on la met en contact avec l'eau. Le sulfate de cuivre, porté à une température plus élevée, se décompose complètement et laisse un résidu de deutoxyde de cuivre ou d'oxyde intermédiaire.

Le sulfate de cuivre hydraté peut se combiner en toutes proportions avec les sulfates de cobalt, de nickel et de zinc.

Lorsqu'on mêle à une dissolution de sulfate de cuivre un grand excès de sulfate de fer, on obtient, par l'évaporation et le refroidissement, des parallépipèdes obliques d'un sulfate double, dans lequel le sulfate de cuivre, au lieu de contenir 5 équivalents d'eau, en renferme 7 comme le sulfate de fer lui-même. Réciproquement, les cristaux formés par un mélange de ces deux sels, dans lequel le sulfate de cuivre est en excès, contiennent, comme le sulfate de cuivre à l'état de liberté, 5 équivalents d'eau.

Le sulfate de cuivre anhydre absorbe le gaz ammoniac sec, et forme le composé suivant :  $(\text{CuO}, \text{SO}_3)^2, (\text{AzH}_3)^5$ . Dissous dans l'ammoniaque liquide, ce sel laisse déposer des cristaux qui ont pour formule :  $\text{CuO}, \text{SO}_3, (\text{AzH}_3)^2, \text{HO}$ . Il perd 1 équivalent d'eau et 1 équivalent d'ammoniaque, à 150°. A une température plus élevée, il se décompose complètement ; il se dégage de l'ammoniaque et du sulfite d'ammoniaque ; le résidu paraît formé de sulfate de bioxyde et de protoxyde de cuivre.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de sulfate de cuivre avec du zinc métallique, on obtient un précipité de cuivre très-divisé, qui doit être séché dans un courant d'hydrogène, car il s'oxyde très-facilement quand il est humide. (M. BÖRTEGER.) Le métal très-divisé obtenu de cette manière (ou celui qu'on prépare en réduisant par l'hydrogène, à une température peu élevée, l'oxyde de cuivre finement pulvérisé) peut servir à prendre des empreintes de médailles ; on recouvre le relief qu'il s'agit de reproduire d'une couche de la poudre métallique que l'on comprime fortement à l'aide d'une presse ou même d'un marteau. Le métal étant porté ensuite à la température rouge prend autant de ténacité que le cuivre laminé. Les empreintes ainsi produites sont d'une netteté remarquable. (M. OSANN.)

Le sulfate de cuivre en dissolution dans l'eau est décomposé à froid par le phosphore au bout d'un temps suffisamment long. (MM. BÖCK ET

VOGEL.) On obtient ainsi un dépôt cristallin de cuivre métallique qui peut présenter des octaèdres isolés et bien définis quand on a le soin de plonger dans la dissolution, en même temps que des bâtons de phosphore, des fils de cuivre bien décapés, et des cristaux de sulfate de cuivre, afin que la liqueur soit toujours saturée. Le phosphore finit par disparaître complètement, et l'on trouve souvent du phosphore de cuivre noir et pulvérulent mélangé avec le cuivre métallique.

(M. WOEHLER.)

PRÉPARATION. — On prépare le sulfate de cuivre :

1° En grillant les pyrites de cuivre et en les traitant ensuite par l'eau pour dissoudre le sulfate de cuivre formé; dans ce cas le sulfate de cuivre contient presque toujours des sulfates de fer et de zinc: dans les usines à cuivre on obtient ainsi, comme produit accessoire, de grandes quantités de sulfate de cuivre;

2° En arrosant du cuivre avec de l'acide sulfurique faible, et laissant le métal se sulfatiser au contact de l'air;

3° En faisant chauffer du cuivre avec de l'acide sulfurique concentré :

$$2(\text{SO}_3, \text{HO}) + \text{Cu} = 2\text{HO} + \text{CuO}, \text{SO}_3 + \text{SO}_2;$$

4° En décomposant le sulfate d'argent par le cuivre, dans l'opération de l'affinage.

USAGES. — Le sulfate de cuivre est employé en médecine, comme léger escarrotique; il sert aussi à chauler les blés, en détruisant un champignon particulier, l'*uredo*, qui se développe dans les grains. On l'emploie pour préparer les sels de cuivre insolubles qui s'obtiennent par double décomposition.

On s'en sert dans la teinture en noir et dans la préparation de l'encre. La galvanoplastie en fait maintenant une consommation assez considérable.

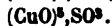
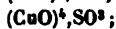
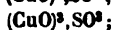
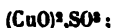
Le sulfate de cuivre sert dans la préparation du *magistral* pour le traitement des minerais d'argent par le procédé d'amalgamation américaine.

Ce sel, privé par la chaleur de son eau de cristallisation, peut être employé pour concentrer l'alcool: on le mêle en poudre fine avec ce liquide, et l'on distille le mélange après quelques heures de contact; l'eau est retenue par le sulfate de cuivre.

La plus grande partie du sulfate de cuivre qu'on trouve dans le commerce provient de l'affinage de l'argent.

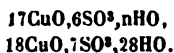
#### SOUS-SULFATES DE CUIVRE.

L'acide sulfurique forme, avec l'oxyde de cuivre, quatre sels basiques qui ont pour formules :



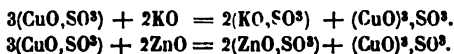
On obtient le sulfate bibasique  $(\text{CuO})^2, \text{SO}^2$ , en maintenant pendant plusieurs heures le sulfate neutre de cuivre en cristaux dans un creuset de platine à une température rouge sombre. C'est un corps jaune orangé, amorphe et pulvérulent. Il ne s'altère pas dans l'air sec ; à l'air libre, il attire lentement l'humidité et se prend en une masse verte qui est un mélange de sulfate neutre et de sulfate tribasique  $(\text{CuO})^2, \text{SO}^2, 2\frac{1}{2}\text{HO}$ . Ce dernier sel est bleu clair, légèrement verdâtre.

Le sulfate bibasique traité par l'eau peut encore fournir un sulfate quadribasique trihydraté et deux autres sels, dont les formules sont :



(M. ROUCHER.)

Le sulfate tribasique  $(\text{CuO})^3, \text{SO}^2$  contient toujours 2 équivalents d'eau. (M. SMITH.) Il se présente sous la forme d'une poudre d'un vert pâle qu'on peut obtenir : 1° en faisant bouillir du sulfate de cuivre en léger excès avec de l'oxyde de cuivre ; 2° en traitant une dissolution de sulfate de cuivre par une quantité de potasse ou d'oxyde de zinc insuffisante pour décomposer entièrement ce sel :



Le sulfate quadribasique  $(\text{CuO})^4, \text{SO}^2, 4\text{HO}$  peut être préparé en mêlant à froid une dissolution de sulfate neutre de cuivre avec de l'hydrate d'oxyde de cuivre bien lavé, ou en décomposant, par une ébullition prolongée, le sulfate de cuivre ammoniacal. Ce sel basique perd 1 équivalent d'eau lorsqu'on le porte à une température de 215 à 240°.

Le précipité d'un bleu pâle qui se forme lorsqu'on précipite une dissolution étendue de sulfate de cuivre par une dissolution également très-faible de potasse caustique, en s'arrêtant au moment où la liqueur manifeste une réaction à peine alcaline, constitue un troisième degré d'hydratation du sulfate de cuivre quadribasique :  $(\text{CuO})^4, \text{SO}^2, 5\text{HO}$ .

Le sulfate de cuivre quadribasique hydraté existe dans la nature ; on l'a trouvé au Mexique et en Islande.

En précipitant du sulfate de cuivre par de la potasse caustique en léger excès, en présence d'une quantité d'eau considérable, on peut obtenir un sulfate de cuivre pentabasique :  $(\text{CuO})^5, \text{SO}^2, 5\text{HO}$ .

(M. D. SMITH.)

#### SULFATE DOUBLE DE CUIVRE ET DE POTASSE.

On forme ce sel double en concentrant une dissolution qui contient des équivalents égaux de sulfate de potasse et de sulfate de cuivre ; il cristallise avec la plus grande facilité en gros prismes rhomboïdaux d'un bleu pâle, qui ont pour formule :  $(\text{CuO}, \text{SO}^2), (\text{KO}, \text{SO}^2), 7\text{HO}$ .

(M. J. PIERRE.)

Le sulfate de cuivre et le sulfate neutre de potasse se décomposent mutuellement ; la liqueur retient en dissolution du bisulfate de potasse et un sulfate double de cuivre et de potasse représenté par la formule  $(\text{CuO}, \text{SO}^2), (\text{KO}, \text{SO}^2), 6\text{HO}$ . Il se forme en même temps un précipité cristallin, de couleur verte, qui a pour formule :



Ce sel est décomposé par l'eau bouillante en sulfate neutre de cuivre, sulfate de cuivre tribasique et sulfate double de cuivre et de potasse.

(M. PERSOZ.)

#### SULFATE DOUBLE DE CUIVRE ET D'AMMONIAQUE.

On prépare ce sel comme le sel de potasse ; il a pour formule :



#### SULFITES DE CUIVRE.

Les sulfites simples de protoxyde et de deutoxyde de cuivre ne sont pas connus à l'état de liberté. Les sulfites doubles de cuivre, qui sont assez nombreux, peuvent être classés de la manière suivante.

##### I. SULFITES DOUBLES DE PROTOXYDE ET DE DEUTOXYDE DE CUIVRE.

1° *Sulfite jaune.*  $(\text{Cu}^2\text{O}, \text{SO}^2), (\text{CuO}, \text{SO}^2), 5\text{HO}$ . — Ce composé est amorphe, d'un jaune un peu verdâtre, soluble dans les acides acétique et sulfureux étendus, ainsi que dans les sels de deutoxyde de cuivre qu'il colore en vert-émeraude. L'action de la potasse le transforme en un mélange de protoxyde et de deutoxyde de cuivre, de couleur verdâtre. L'ammoniaque le dissout en prenant une teinte d'un bleu foncé.

On obtient ce composé à l'état de pureté en versant peu à peu de l'acide sulfureux dans une dissolution d'acétate de cuivre. Il se produit aussi quand on précipite un sel de deutoxyde de cuivre par un sulfite alcalin ; mais il retient alors une certaine quantité du sulfite employé à sa préparation.

(M. PÉAN DE SAINT-GILLES.)

2° *Sulfite rouge.*  $(\text{Cu}^2\text{O}, \text{SO}^2), (\text{CuO}, \text{SO}^2), 2\text{HO}$ . — Ce sulfite a été décrit pour la première fois par M. Chevreul et analysé par M. Rammelsberg. Il est d'un rouge foncé, cristallin, insoluble dans l'eau et les acides étendus. Il se dissout dans les acides acétique et sulfureux, qui leissent déposer sous la forme d'octaèdres ou d'aiguilles. L'action de la potasse le transforme en un mélange de protoxyde et de deutoxyde de cuivre anhydre, de couleur brunâtre.

Le sulfite rouge prend naissance quand le sulfite jaune reste en contact avec une liqueur acide qui lui enlève 3 équivalents d'eau.

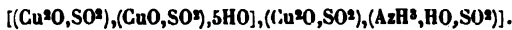
##### II. COMBINAISONS DES SULFITES DE CUIVRE AVEC LES SULFITES ALCALINS.

Ces sulfites doubles sont tous incolores et se forment par l'action des

sulfites alcalins en excès sur les sels de cuivre. Ils s'altèrent promptement à l'air humide en donnant naissance aux composés précédents.

Il est difficile d'obtenir les sels doubles de potasse et de soude à l'état de pureté. On connaît deux sulfites de cuivre et d'ammoniaque : le premier est soluble dans l'eau et cristallise en prismes volumineux ; il est représenté par  $(\text{Cu}^2\text{O}, \text{SO}^2), (\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^2)^7, 10\text{HO}$ . Le second est insoluble dans l'eau et a pour formule  $(\text{Cu}^2\text{O}, \text{SO}^2), (\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^2)$ . (M. ROGOJSKI.)

Quand on mélange une dissolution de sulfite d'ammoniaque avec une dissolution de sulfate de cuivre, après les avoir préalablement saturées d'acide sulfureux, on obtient au bout de quelque temps des cristaux d'un vert clair, qui ne se redissolvent plus dans leur eau-mère, et dont la composition est représentée par :



Le sulfite de potasse produit une combinaison semblable à la précédente, dans les mêmes circonstances. Mais le sulfite de soude ne se comporte pas de la même manière. (M. PÉAN DE SAINT-GILLES.)

Si à une solution de 2<sup>gr</sup>,49 de sulfate de cuivre et de 5<sup>gr</sup>,56 de sulfate de fer dans 1 décilitre d'eau, on ajoute du sulfite neutre de soude, après quelques heures, il se dépose une grande quantité de petits cristaux noirs, ayant pour composition :



(M. A. STROMAYER.)

#### HYPOSULFATES DE CUIVRE.

Lorsqu'on décompose le sulfate de cuivre par l'hyposulfate de baryte, on obtient, par l'évaporation de la liqueur, un hyposulfate de cuivre  $\text{CuO}, \text{S}^2\text{O}^5, 4\text{HO}$ , qui cristallise en petits prismes, très-solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et légèrement efflorescents à l'air sec. Quand on les chauffe, ils décrépitent fortement.

En ajoutant un peu d'ammoniaque à la dissolution du sel neutre précédent, on obtient un précipité vert-bleuâtre, peu soluble dans l'eau, et qui devient jaune d'ocre sous l'action de la chaleur. C'est un hyposulfate de cuivre basique :  $(\text{CuO})^4, \text{S}^2\text{O}^5, 4\text{HO}$ .

Si, au lieu d'une petite quantité d'ammoniaque, on ajoute à la dissolution du sel neutre assez de cet alcali pour le saturer, il se dépose un sel double en petits cristaux bleu foncé :  $\text{CuO}, \text{S}^2\text{O}^5, 2\text{AzH}^3$ . Ce sel se dissout avec difficulté dans l'eau, et ne s'altère pas à l'air. (M. HERRÉN.)

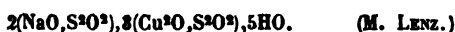
#### HYPOSULFITE DE CUIVRE.

L'hyposulfite de protoxyde de cuivre n'a pas encore été isolé. En mélangeant les dissolutions d'un hyposulfite alcalin et d'un sel de cuivre, on obtient des hyposulfites doubles, dont les solutions incolores ne sont décomposées par les acides que sous l'influence de la chaleur.

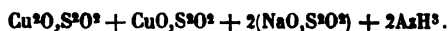
D'après M. Rammelsberg, le composé  $(\text{KO}, \text{S}^2\text{O}^3), (\text{Cu}^2\text{O}, \text{S}^2\text{O}^3), 2\text{HO}$ , prend naissance quand on traite ainsi le sulfate ou l'acétate de cuivre par l'hyposulfite de potasse. Il forme un dépôt jaune, qui noircit bientôt par suite de la formation d'un sulfure de cuivre. Une dissolution de ce composé dans l'hyposulfite de potasse, traitée par l'alcool, laisse déposer une liqueur huileuse qui, refroidie, donne un sel blanc, représenté par la formule :



Le sel de soude donne des résultats analogues, et a pour formule :



Dissous dans l'hyposulfite de soude et précipité par l'alcool, il se transforme en un sel blanc :  $3(\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^3), (\text{Cu}^2\text{O}, \text{S}^2\text{O}^3), 2\text{HO}$ . En dissolution dans l'ammoniaque, il dépose une grande quantité de petites aiguilles brillantes d'un bleu foncé, auxquelles M. Peltzer assigne pour composition :



L'ammoniaque ne paraît jouer dans ce sel qu'un rôle passif et analogue à celui de l'eau, d'après les vues de M. Claus pour les bases platiniques.

#### SÉLÉNIATE DE CUIVRE. $\text{CuO}, \text{SeO}^3, 5\text{HO}$ .

Le séléniate de cuivre ressemble parfaitement au sulfate, sous le rapport de la couleur, de la forme cristalline, de la solubilité et de son eau de cristallisation.

#### SÉLÉNITES DE CUIVRE.

On obtient un sélénite de protoxyde de cuivre  $\text{Cu}^2\text{O}, \text{SeO}^3$ , en versant de l'acide sélénieux sur du protoxyde de cuivre hydraté. Ce sel est blanc et insoluble.

Le sélénite de deutoxyde de cuivre  $\text{CuO}, \text{SeO}^3$ , est vert et également insoluble.

Quand on mêle une dissolution chaude d'un sel de cuivre avec une dissolution de bisélénite d'ammoniaque, il se forme un précipité jaunâtre, caséeux, qui se tasse peu à peu, et se réunit en une masse de petits grains cristallins, à éclat soyeux, d'une belle couleur bleuâtre. Ces grains consistent en sélénite neutre de cuivre ; ils abandonnent, quand on les chauffe, leur eau de cristallisation et deviennent bruns ; à une température plus élevée, ils fondent, deviennent noirs, entrent en ébullition et donnent un sublimé d'acide sélénieux.

On connaît encore un sélénite basique de deutoxyde de cuivre sous la forme d'une poudre vert-pistache, devenant noire par calcination, en abandonnant d'abord de l'eau, puis de l'acide sélénieux. (BERZELIUS.)

#### TELLURATE DE CUIVRE. $\text{CuO}, \text{TeO}^3$ .

Le tellurate neutre de cuivre se présente sous la forme d'un précipité



volumineux, demi-transparent, d'une nuance verte sans beauté.  
Le bitellurate a une couleur plus pâle, et se précipite également.  
(BERZELIUS.)

TELLURITE DE CUIVRE.  $\text{CuO,TeO}^2$ .

Le tellurite de cuivre a une belle couleur verte, semblable au vert de Schéele. Préparé par la voie sèche, il est très-fusible, devient noir en refroidissant et donne une poudre brun-verdâtre. Sa cassure est vitreuse.  
(BERZELIUS.)

PHOSPHATE DE CUIVRE.  $3\text{CuO,PhO}^5,3\text{HO}$ .

3CuO.....	1489,80	.....	54,88
PhO <sup>5</sup> .....	887,50	.....	32,69
3HO.....	337,50	.....	12,43
	<hr/>		<hr/>
	2714,80		100,00

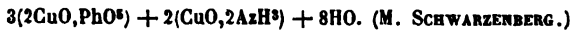
Ce sel forme un dépôt bleu-verdâtre quand on mélange les dissolutions de phosphate ordinaire de soude et de sulfate de cuivre. Les acides et l'ammoniaque le dissolvent, mais la potasse ne lui enlève qu'incomplètement son acide, même avec le secours de la chaleur. Lorsqu'on le fait fondre avec du charbon, il se transforme en phosphure de cuivre.

Les phosphates basiques sont assez communs dans la nature, où ils se rencontrent mêlés aux arsénates de cuivre. Ils constituent des minerais peu riches qui existent principalement dans le comté de Cornouailles.

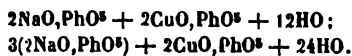
PYROPHOSPHATE DE CUIVRE.  $2\text{CuO,PhO}^5$ .

On prépare le pyrophosphate de cuivre en traitant la dissolution d'un sel de cuivre par le phosphate de soude. Il a l'aspect d'un précipité blanc-verdâtre, qui à 100° passe au bleu et se trouve alors représenté par  $2\text{CuO,PhO}^5,2\text{HO}$ . Au rouge il devient anhydre.

Le pyrophosphate de cuivre est soluble dans les acides, dans l'ammoniaque et le pyrophosphate de soude en excès. Sa dissolution ammoniacale, traitée par l'alcool, laisse déposer peu à peu un sel cristallisé :



M. Persoz a fait connaître plusieurs combinaisons du pyrophosphate de cuivre avec les sels correspondants à base de potasse ou de soude. Les sels doubles de cuivre et de soude ont pour formules :



## MÉTAPHOSPHATE DE CUIVRE.

Quand on traite une dissolution d'azotate de cuivre par de l'acide phosphorique étendu, qu'on évapore ce mélange en chauffant le résidu jusqu'à 316°, on obtient du métaphosphate de cuivre, qui se sépare sous la forme d'une poudre d'un blanc bleuâtre, insoluble dans l'eau et dans

les acides étendus, soluble dans l'acide sulfurique concentré et dans l'ammoniaque. (M. MADDELL.)

On obtient ce sel en plus grande quantité de la manière suivante : on dissout 3 équivalents d'oxyde de cuivre dans 5 équivalents d'acide phosphorique en dissolution, et on ajoute à la liqueur un peu d'acide azotique. Cette liqueur, d'abord limpide, se trouble par l'évaporation ; la masse s'épaissit, et il se sépare un sel bleu qui n'est autre que le phosphate neutre  $(2\text{CuO}, \text{HO}), \text{PhO}^5$ . En continuant l'évaporation ce sel se redissout en partie et l'acide phosphorique se change en acide pyrophosphorique, de sorte qu'en élevant la température il se sépare de nouveau un sel blanc-bleuâtre :  $2\text{CuO}, \text{PhO}^5$ , ou pyrophosphate de cuivre. Celui-ci, sous l'influence d'une température encore plus élevée ( $350^\circ$  environ), se transforme enfin en métaphosphate. L'opération est terminée quand le liquide reste en repos, et que l'acide métaphosphorique en excès commence à s'évaporer en épais nuage. (M. FLEITMANN.)

Le sel double  $(\text{AzH}^3, \text{HO}), \text{PhO}^5 + \text{CuO}, \text{PhO}^5 + 4\text{HO}$ , a été obtenu en mélangeant les dissolutions assez concentrées de deutochlorure de cuivre (1 équivalent) et du sel ammoniacal  $2(\text{AzH}^3, \text{HO}), 2\text{PhO}^5$ , ou *dimétaphosphate d'ammoniaque* (2 équivalents). Le sel double forme des cristaux peu solubles en abandonnant 2 équivalents d'eau à la température de  $100^\circ$ .

#### PHOSPHITE ET HYPOPHOSPHITE DE CUIVRE.

Le phosphite de cuivre  $(\text{CuO})^2, \text{PhO}^3$ , se précipite sous la forme d'une poudre d'une belle couleur bleue. Quand on le chauffe, il donne d'abord de l'eau, puis de l'hydrogène, et laisse une masse brune, fondue, contenant du cuivre et du phosphate de cuivre.

L'oxyde de cuivre hydraté se dissout dans l'acide hypophosphoreux étendu. Quand on chauffe cette dissolution, qu'on la concentre dans le vide ou qu'on l'abandonne à elle-même, le cuivre s'en précipite à l'état métallique. On ne peut donc obtenir ce sel qu'en dissolution étendue.

#### ARSÉNIATE DE CUIVRE. $(\text{CuO})^2, \text{AsO}^5$ .

On obtient l'arséniate de cuivre sous la forme d'une poudre verte, insoluble, en traitant un arséniate alcalin par un sel de cuivre en dissolution.

Dans la nature, on trouve aussi plusieurs combinaisons basiques d'acide arsénique et d'oxyde de cuivre. Ces cuivres arséniés portent en minéralogie les noms de *érintite*, *olivénite*, *aphanèse*, *euchroïte*, etc.

#### ARSENITE DE CUIVRE (VERT DE SCHÉELE). $(\text{CuO})^2, \text{AsO}^3$ .

$2\text{CuO}$ .....	993,20	.....	44,52
$\text{AsO}^3$ .....	1237,50	.....	55,48
	<u>2230,70</u>	.....	<u>100,00</u>

Ce sel est hydraté ; sa couleur est d'un beau vert. On le prépare par

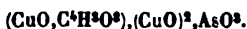
voie humide en précipitant un sel de cuivre par un arsénite alcalin. Il est employé en peinture et dans la fabrication des papiers peints sous le nom de *vert de Schéele*.

L'arsénite de cuivre se dissout dans la potasse ; on obtient ainsi une liqueur bleue, qui laisse déposer au bout de quelque temps du protoxyde de cuivre, et qui retient en dissolution de l'arséniate de potasse.

(M. A. REYNOSO.)

L'ammoniaque dissout aisément l'arsénite de cuivre ; la dissolution, qui est d'un beau bleu céleste, laisse déposer des cristaux prismatiques, bleus, insolubles dans l'eau, et qu'on peut regarder comme un arséniate de cuivre ammoniacal  $(\text{CuO})^3, \text{AsO}^5, 3\text{AzH}^3, 4\text{HO}$ . Ce composé ne prend naissance que si la dissolution ammoniacale, mêlée d'un peu d'alcool, s'évapore spontanément à l'air libre ; par l'évaporation à l'abri de l'air, elle laisse déposer l'arsénite de cuivre non altéré. (M. GIRARD.)

En faisant réagir l'acide arsénieux sur l'acétate de cuivre bibasique (vert-de-gris), on obtient un sel double d'un très-beau vert, que l'on nomme *vert de Schweinfurth*, et qui a pour formule :



Ce corps est employé en peinture.

Le vert de Schweinfurth a été découvert en 1814 par Ruzs et Sattler, à Schweinfurth. Pour le préparer en grand, on fait bouillir 10 parties de vert-de-gris avec 40 parties d'eau dans une chaudière de cuivre ; on passe la liqueur à travers un tamis qui retient les impuretés que renferme le vert-de-gris du commerce, et on la verse peu à peu dans une dissolution bouillante de 8 parties d'acide arsénieux dans 100 parties d'eau. Il faut avoir soin de maintenir constamment la liqueur en ébullition. Il se forme un précipité vert, qui tourne quelquefois au gris, quand le vert-de-gris employé contient un grand excès d'oxyde de cuivre ; on remédie à cet inconvénient en ajoutant de l'acide acétique ou du vinaigre. Les proportions indiquées ci-dessus donnent environ 15 parties de vert.

On peut aussi dissoudre 1 partie de vert-de-gris dans du vinaigre à l'aide de la chaleur, et ajouter peu à peu à la liqueur bouillante 1 partie d'acide arsénieux ; ou encore faire digérer à chaud avec du vinaigre de l'arsénite de cuivre récemment précipité.

#### CARBONATES DE CUIVRE.

L'acide carbonique et le deutoxyde de cuivre se combinent en plusieurs proportions. On connaît en outre un carbonate neutre de protoxyde de cuivre qu'on obtient en versant peu à peu une dissolution chlorhydrique de protochlorure de cuivre dans une dissolution de carbonate de soude. (M. COLIN.)

D'après MM. Millon et Commailles, l'existence de ce composé serait très-douteuse ; au moins ce sel ne se formerait-il pas dans la réaction des carbonates ou des bicarbonates alcalins sur le protochlorure de cuivre.

CARBONATE DE CUIVRE BIBASIQUE.  $(\text{CuO})^2, \text{CO}^2, \text{HO}$ .

2CuO.....	993,20	71,93
CO <sup>2</sup> .....	275,00	19,91
HO.....	112,50	8,16
	<hr/>	
	1380,70	190,00

On obtient ce sel en précipitant à froid un sel de cuivre par un carbonate alcalin. Il se présente sous la forme d'une poudre bleuâtre, volumineuse, qui devient grenue et prend une couleur verte lorsqu'on chauffe légèrement l'eau qui la tient en suspension; elle perd alors 1 équivalent d'eau sans dégager d'acide carbonique, et se transforme en  $(\text{CuO})^2, \text{CO}^2$ .

(M. BRUNNER.)

Par une ébullition prolongée, ce sel perd son acide carbonique, et laisse déposer une poudre d'un brun noir, qui est de l'oxyde anhydre CuO.

Le carbonate de cuivre bibasique monohydraté est employé dans la peinture à l'huile, sous le nom de *vert minéral*.

Ce sel existe dans la nature et constitue la *malachite*. Il est très-dur, d'une densité égale à 3,5; il peut recevoir un beau poli: on l'emploie pour faire des objets d'art, tels que des coupes, des statuettes, etc. La malachite a pour forme principale un prisme droit rhomboïdal; on la trouve quelquefois cristallisée régulièrement, mais en général en masses concentriques et compactes, à cassure soyeuse. Les plus beaux échantillons de malachite viennent des monts Ourals.

M. Stromeyer a proposé d'appliquer l'hyposulfite de soude au traitement de la malachite engagée dans de la gangue calcaire, et qui ne saurait, à cause de cela, être exploitée économiquement par les acides. Pour rendre la malachite attaquable, on la réduit d'abord en protoxyde, au moyen du sulfite de soude et de l'hyposulfite. Il se produit alors un hyposulfite double, que l'on traite par du sulfure de sodium, et qui donne lieu à un précipité de protosulfure  $\text{Cu}^2\text{S}$  et à une eau-mère contenant du sulfate et du carbonate de soude. Traitant celle-ci par l'acide sulfureux, on régénère le dissolvant primitif; lorsque le sulfate s'accumule par trop, on l'élimine par cristallisation.

On peut produire artificiellement de la malachite par la méthode suivante: on abandonne un fragment de carbonate de chaux poreux au contact d'une dissolution d'azotate de cuivre; le carbonate de chaux se recouvre de petits cristaux bleus d'azotate de cuivre basique qui se changent ensuite en malachite par l'action prolongée d'une dissolution de bicarbonate de potasse.

(M. BECQUEREL.)

CARBONATE SESQUIBASIQUE HYDRATÉ.  $(\text{CuO})^2, (\text{CO}^2), \text{HO}$ .

3CuO.....	1489,80	69,21
2CO <sup>2</sup> .....	550,00	25,55
HO.....	112,50	5,24
	<hr/>	
	2152,30	100,00

Ce sel existe dans la nature ; il est remarquable par sa belle couleur bleue foncée ; on le connaît sous les noms d'*azur de cuivre* et de *bleu de montagne* ou d'*azurite*. Il est d'un bleu de ciel quand il est réduit en poudre, et constitue les *cendres bleues naturelles*. La *Pierre d'Arménie* est du quartz ou du calcaire imprégné de carbonate de cuivre sesquibasique. Ce carbonate de cuivre a été pendant longtemps exploité à Chessy, près de Lyon ; mais ce gisement paraît épuisé.

On fabrique en Angleterre des *cendres bleues artificielles* par un procédé qui est tenu secret. Ce carbonate présente la même composition que le *bleu de montagne* ; il est toujours mêlé à des matières étrangères, et particulièrement avec du sulfate de chaux ; on l'emploie surtout dans la fabrication des papiers peints.

#### CARBONATE DE CUIVRE NEUTRE. $\text{CuO},\text{CO}^2$ .

Jusqu'à présent, ce sel n'a pu être produit artificiellement. Lorsqu'on cherche à le préparer par double décomposition en traitant un sel de cuivre par un carbonate neutre, il se dégage de l'acide carbonique, et l'on obtient un carbonate bleu qui est bibasique.

Le carbonate de cuivre neutre et anhydre  $\text{CuO},\text{CO}^2$  se rencontre dans la nature. Les échantillons en sont assez rares ; il est d'un brun noirâtre foncé, en petites masses compactes et terreuses ; on le nomme *mysorine*.

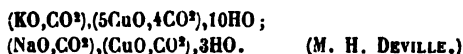
On avait, pendant longtemps, confondu le carbonate de cuivre neutre avec la poudre noire qu'on obtient lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau le carbonate de cuivre bibasique. Cette poudre est un carbonate basique mêlé d'oxyde de cuivre anhydre ; une ébullition prolongée chasse complètement l'acide carbonique de ce sel.

(GAY-LUSSAC.)

On a obtenu un carbonate de cuivre ammoniacal  $\text{CuO},\text{CO}^2,\text{AzH}^3$ , cristallisé en grandes aiguilles d'un bleu foncé, en dissolvant des carbonates bibasique ou sesquibasique de cuivre dans du carbonate d'ammoniaque, et en versant dans la liqueur une certaine quantité d'alcool ; au bout de quelque temps, il se dépose de longues aiguilles d'un bleu intense. Ce sel est rapidement décomposé par l'eau en carbonate d'ammoniaque et en carbonate de cuivre bibasique.

En étendant d'une grande quantité d'eau la liqueur bleue qui a laissé déposer des cristaux de carbonate de cuivre ammoniacal, on obtient un sel bleu qui, desséché entre 50 et 60°, a pour formule :  $(\text{CuO})^3,\text{CO}^2,3\text{HO}$ . Ce sel, chauffé à 220°, prend la teinte verte de l'acétate de cuivre, perd 4 équivalents d'eau, et devient alors :  $(\text{CuO})^3,\text{CO}^2,2\text{HO}$ . (M. FAVRE.)

Le carbonate de cuivre bibasique se dissout dans les bicarbonates de potasse et de soude, et forme des carbonates doubles cristallisables, qui sont représentés par les formules suivantes :



En résumé, l'acide carbonique forme avec le bioxyde de cuivre les sels suivants :

$\text{CuO}, \text{CO}_2$ , carbonate neutre de cuivre (natif);  
 $(\text{CuO})^2, (\text{CO}_2)^2$ , cendres bleues natives, carbonate de Chessy;  
 $(\text{CuO})^2, \text{CO}_2$ , malachite, carbonate obtenu par double décomposition;  
 $(\text{CuO})^3, \text{CO}_2$ , carbonate tribasique (artificiel).

Dans ces formules, on a négligé l'eau d'hydratation, dont la proportion a été indiquée précédemment.

#### BORATE DE CUIVRE.

Lorsqu'on mêle une dissolution de borate de soude ou de borax avec une dissolution de sulfate de cuivre, on obtient une poudre vert pâle, insoluble dans l'eau, qui se décompose en partie pendant le lavage; elle se dissout dans les acides et se fond au feu en un verre opaque vert.

La composition de ce corps est variable avec la concentration et la température des liqueurs employées. Il renferme toujours du sulfate de cuivre et du borate alcalin. (M. H. ROSE.)

#### SILICATES DE CUIVRE.

La silice peut se combiner avec le protoxyde et le deutoxyde de cuivre.

Le silicate de protoxyde de cuivre est d'un beau rouge pourpre; on l'emploie dans la préparation des verres rouges pour vitraux.

Le silicate de deutoxyde de cuivre est vert; on le trouve dans la nature; il constitue un minéral très-rare, connu sous le nom de *diophtase*, qui cristallise en hexaèdres transparents d'un éclat vitreux.

#### CHROMATES DE CUIVRE.

Le *chromate neutre de cuivre*  $\text{CuO}, \text{CrO}_3, 5\text{HO}$  est un sel soluble, qui cristallise en prismes verts, et qu'on obtient en saturant de l'acide chromique avec de l'oxyde et du carbonate de cuivre.

Le *bichromate de cuivre*  $\text{CuO}, 2\text{CrO}_3$  se présente sous la forme d'une masse verte, incristallisable.

Le *chromate de cuivre tribasique*  $(\text{CuO})^3, \text{CrO}_3, 2\text{HO}$  est obtenu en précipitant à chaud le sulfate de cuivre par le chromate neutre de potasse, et lavant pendant longtemps le précipité à l'eau bouillante. Le chromate de cuivre tribasique est décomposé par la chaleur en un mélange d'oxyde de cuivre et de chromite de cuivre  $\text{CuO}, \text{Cr}^2\text{O}_3$ , qu'on peut séparer au moyen de l'acide chlorhydrique qui ne dissout que l'oxyde de cuivre.

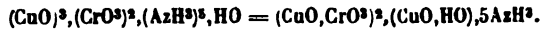
(M. PERSOZ.)

Lorsqu'on traite de l'oxyde de cuivre hydraté par une dissolution de bichromate de potasse, on obtient un sel double représenté par :

$(\text{KO}, \text{CrO}_3), \{(\text{CuO})^2, \text{CrO}_3\}, 3\text{HO}$ . (M. KNOP.)

Le *chromate de cuivre quadribasique*  $(\text{CuO})^4, \text{CrO}^3, 5\text{HO}$  est un précipité brun-chocolat qu'on obtient en mêlant des dissolutions bouillantes de sulfate et de chromate neutre de cuivre.

Quand on ajoute de l'ammoniaque dans une dissolution très-concentrée de bichromate de cuivre et qu'on y verse de l'alcool, on obtient des cristaux d'un vert foncé qui ont pour composition :



On trouve dans la nature un minéral vert nommé *vauquelinite*, tantôt terreux, tantôt à l'état de petits cristaux qui affectent la forme de champignons. C'est un chromate double de cuivre et de plomb représenté par la formule  $(\text{CuO})^3, \text{CrO}^3 + (\text{PbO})^3, \text{CrO}^3$ .

L'oxyde de cuivre forme encore avec les acides métalliques les combinaisons suivantes :

*Permanganate de cuivre.*  $\text{CuO}, \text{MnO}^7$ . — Il est déliquescent.

(M. MITSCHERLICH.)

*Tungstate de cuivre.*  $\text{CuO}, \text{TuO}^3$ . — Il forme un précipité blanc, insoluble.

(BERZELIUS.)

*Molybdate de cuivre.* — Lorsqu'on mêle une dissolution bouillante de sulfate de cuivre avec une dissolution concentrée de molybdate d'ammoniaque  $2(\text{AzH}^3, \text{HO}), 5\text{MbO}^3, 3\text{HO}$ , il se sépare une poudre verte, très-dense, incristallisable, ayant pour formule :  $4\text{CuO}, 3\text{MbO}^3, 5\text{HO}$ . Il faut la séparer promptement de la liqueur, car elle se mêlerait à d'autres sels basiques.

Quand on opère sur des dissolutions froides de sulfate de cuivre et de molybdate d'ammoniaque, il se dépose assez rapidement un sel bleuâtre, cristallisé :  $(\text{AzH}^3, \text{HO}), \text{CuO}, 5\text{MbO}^3, 9\text{HO}$ . Ce sel double est peu soluble dans l'eau froide; il se dissout sans décomposition dans l'eau chaude.

(M. STRUVE.)

On obtient un molybdate de cuivre ammoniacal, cristallisé en prismes d'une belle couleur bleue en faisant digérer de l'hydrate d'oxyde de cuivre fraîchement préparé avec une dissolution ammoniacale de molybdate d'ammoniaque. Ces cristaux, décomposables par l'eau, ont pour formule :  $\text{CuO}, \text{MbO}^3, \text{AzH}^3, 2\text{HO}$ ; ils perdent de l'ammoniaque à l'air, sont insolubles dans l'alcool et solubles dans l'ammoniaque et les acides étendus.

Si le molybdate d'ammoniaque est en excès dans la préparation de ce dernier composé, il se forme un autre sel cristallisé en petits prismes.

(M. SONNENSCHN. )

*Vanadates de cuivre.* — Le sel neutre  $\text{CuO}, \text{VO}^3$ , est soluble en jaune et donne, par l'évaporation, une masse jaune foncé, incristallisable.

Le bivanadate  $\text{CuO}, 2\text{VO}^3$ , obtenu par double décomposition, se dépose peu à peu sous forme de croûte cristalline jaune.

*Stannate de cuivre.*  $\text{CuO}, \text{SnO}_2, 3\text{HO}$ . — Ce sel forme un précipité vert.

(M. MOBERG.)

*Antimoniate de cuivre.*  $\text{CuO}, \text{Sb}_2\text{O}_3$ . — C'est une poudre cristalline, farineuse, verte, insoluble dans l'eau. Chauffée, elle perd 19,5 pour 100 d'eau, et devient noire. Si l'on élève la température jusqu'au rouge, le sel paraît prendre feu et brûler pour un instant; après quoi il est d'un blanc légèrement verdâtre. Quand l'antimoniate de cuivre a été calciné, il n'est plus décomposable par voie humide, ni par les alcalis, ni par les acides. Chauffé au chalumeau sur du charbon, il est facilement réduit et donne un grain de cuivre métallique.

#### SULFOSELS DE CUIVRE.

Des deux sulfobases que possède le cuivre, la seule dont les combinaisons aient été examinées jusqu'à présent, est le sulfure  $\text{CuS}$ , correspondant au deutoxyde  $\text{CuO}$ . Ces sulfosels sont d'un brun foncé et deviennent noirs par la dessiccation; ils sont pour la plupart insolubles dans l'eau.

#### SULFOTELLURITE DE CUIVRE. $(\text{CuS})_2, \text{TeS}_2$ .

Ce corps forme un précipité brun, qui passe au noir en se desséchant.

#### SULFOPHOSPHATE DE CUIVRE. $(\text{CuS})_2, \text{PhS}_2$ .

Ce sulfosel est jaune pâle, facile à pulvériser, et se conserve intact dans un vase clos; mais il est très-difficile de l'obtenir à l'état neutre. On le prépare en mêlant l'hyposulfophosphite avec 4 équivalents de soufre, et chauffant doucement le mélange dans un vase distillatoire.

#### SULFOPHOSPHITE DE CUIVRE. $\text{CuS}, \text{PhS}_2$ .

On prépare ce corps comme le précédent, en employant seulement 2 équivalents de soufre, ou bien en chauffant le bisulfure anhydre  $\text{CuS}$  avec le composé  $\text{PhS}_2$  dans un courant d'hydrogène. La combinaison est alors violente tout d'abord. Le sel est jaune foncé, pulvérulent et très-inflammable.

#### HYPOSULFOPHOSPHITES DE CUIVRE.

Le composé  $\text{CuS}, \text{PhS}$  prend naissance quand on chauffe doucement du sulfure de cuivre avec du protosulfure de phosphore,  $\text{PhS}$ , dans un courant d'hydrogène. Il forme une masse brune, soluble en partie dans l'acide chlorhydrique concentré qu'elle colore en jaune foncé.

Lorsqu'on distille à sec le sulfosel précédent, on obtient un résidu brun  $\text{Cu}_2\text{S}, \text{PhS}$ . Sa couleur devient plus claire quand il est broyé. Ce nouveau sulfosel de cuivre est inaltérable à l'air, et supporte, sans se décomposer, la calcination dans un vase distillatoire.



On peut aussi préparer ce composé par voie humide, en faisant digérer pendant longtemps le sulfure de phosphore avec la solution ammoniacale d'un sel de cuivre. Il se dépose alors sous la forme d'une poudre brune.

#### SULFARSÉNIATE DE CUIVRE. $(\text{CuS})^2, \text{AsS}^3$ .

Ce composé se produit souvent dans les analyses, quand on précipite par l'acide sulfhydrique une liqueur acide contenant de l'acide arsénique et de l'oxyde de cuivre. Si l'acide est en excès, le sulfarséniate de cuivre se précipite le premier en brun, puis le sulfure d'arsenic en jaune.

#### SULFARSÉNITES DE CUIVRE. $(\text{CuS})^2, \text{AsS}^3$ .

Le sulfarsénite de cuivre forme un précipité brun foncé, qui devient noir en se desséchant. Quand on le triture, il s'agglomère, passe au gris, et prend l'éclat métallique.

Si l'on décompose une dissolution de bisulfarsénite de potasse par de l'hydrate d'oxyde de cuivre encore humide, une partie du sel de cuivre formé se dissout dans la liqueur qui devient rouge orangé. En ajoutant alors de l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité brun clair, qui est du sous-sulfarséniate de cuivre ordinaire.

On rencontre dans le règne minéral un sulfarsénite  $(\text{Cu}^2\text{S})^4, \text{AsS}^3$ , cristallisé en octaèdres réguliers, d'un éclat gris métallique, et d'une densité égale à 4,375. Ce minéral porte le nom de *tennantite*; une petite quantité de sulfure de cuivre s'y trouve remplacée par du sulfure de fer.

#### SULFOCARBONATE DE CUIVRE. $\text{CuS}, \text{CS}^2$ .

Le sulfocarbonate de cuivre forme un précipité brun, presque noir, soluble dans un excès du précipitant. Desséché, il est noir; soumis à la distillation, il donne d'abord du sulfure de carbone, puis du soufre, et il laisse enfin du protosulfure de cuivre.

#### SULFOTUNGSTATE DE CUIVRE. $\text{CuS}, \text{TuS}^2$ .

Ce corps se précipite en brun rougeâtre, et devient brun foncé quand on le recueille et qu'on le dessèche.

Le *sulfomolybdate*  $\text{CuS}, \text{MbS}^3$  et l'*hypersulfomolybdate de cuivre*  $\text{CuS}, \text{MbS}^4$ , forment des précipités bruns, presque noirs; le dernier devient plus clair en se rassemblant.

#### SULFANTIMONIATE ET SULFANTIMONITES DE CUIVRE.

Le sulfantimoniate  $(\text{CuS})^2, \text{Sb}^3\text{S}^5$  prend naissance sous forme d'un dépôt brun, quand on traite une solution de sulfate de cuivre par le sulfo sel de sodium correspondant.

Les sulfantimonites de cuivre sont très-nombreux dans le règne minéral; ils existent d'ordinaire en combinaison avec les sulfures d'autres métaux. Les minéralogistes les comprennent sous le nom générique de *fahlerze*. (BERZELIUS.)

#### ALLIAGES DE CUIVRE (1).

Le cuivre se combine avec presque tous les métaux, et forme plusieurs alliages dont les arts tirent un grand parti.

#### BRONZE D'ALUMINIUM.

Les alliages de cuivre et d'aluminium offrent un grand intérêt, malgré le petit nombre de ceux qui jusqu'à présent ont été utilisés dans l'industrie. Les alliages à 2 ou 3 pour 100 de cuivre sont employés pour la confection d'objets d'art de grande dimension, destinés à être ciselés. Ils sont beaucoup plus durs que l'aluminium et se prêtent beaucoup mieux que lui au travail du burin et du ciseau.

L'alliage à 10 pour 100 d'aluminium avec 90 pour 100 de cuivre, désigné sous le nom de *bronze d'aluminium*, possède des propriétés curieuses et éminemment utilisables, signalées pour la première fois par M. Debray.

Cet alliage est très-dur, il se lamine à froid, mais surtout à chaud avec une perfection remarquable, et on ne peut le comparer mieux qu'au fer, dont il partage, sous ce rapport, toutes les propriétés physiques. Il est aussi très-ductile.

Le bronze d'aluminium se comporte comme une véritable combinaison, et par conséquent il ne tend pas, comme les alliages ordinaires, à se liquater, c'est-à-dire à se transformer sous l'influence de la chaleur en produits divers de composition définie.

Ce qui prouve, du reste, que le bronze d'aluminium est une combinaison chimique définie, c'est qu'au moment où, pour le fabriquer, on met dans du cuivre *bien pur* et fondu un barreau d'aluminium, la combinaison s'effectue avec un tel dégagement de chaleur, que le creuset entre en pleine fusion, s'il n'est pas de bonne qualité. Alors la masse métallique et le creuset deviennent blancs de neige.

La couleur du bronze d'aluminium en lingot ou travaillé est exactement celle de l'or vert. Il reçoit le plus beau poli, et sous ce rapport ne peut être comparé qu'à l'acier.

Ses propriétés chimiques ne peuvent pas différer beaucoup de celles des alliages de cuivre, cependant on a constaté qu'il résistait beaucoup

(1) Nous avons cru, pour ce qui se rapporte aux *alliages du cuivre*, devoir modifier l'ordre suivi jusqu'à présent dans cet ouvrage. L'importance industrielle de ces composés demandait qu'on fit de leur description un article distinct et détaillé qui ne pouvait, vu sa longueur, conserver sa place ordinaire.

mieux qu'eux à la plupart des agents chimiques, et en particulier à l'eau de mer et à l'hydrogène sulfuré.

Mais sa propriété la plus curieuse et qui pourra lui procurer de sérieuses applications, c'est sa ténacité presque aussi grande que celle de l'acier. M. H. Sainte-Claire Deville, dans des expériences sur un fil d'un peu plus d'un millimètre carré de section, a obtenu avec l'appareil de M. Perreaux une résistance à la rupture de 85 kilogrammes par millimètre carré.

Quant à la dureté, il a donné d'aussi bons résultats que l'acier dans les essais comparatifs faits sur ces deux corps. Il constitue donc une matière excellente pour les coussinets qui doivent supporter des frottements considérables dans des mouvements très-rapides.

La malléabilité de cet alliage est parfaite. Il se lamine à toutes les températures depuis le rouge-cerise vif jusqu'au froid ; mais, dans ce dernier cas, il s'écroute très-vite et demande alors à être recuit souvent ; de sorte qu'il y a tout avantage à le laminer à la plus haute température possible.

Le recuit après la trempe le rend plus doux que le simple recuit sans a trempe.

(M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.)

#### ALLIAGES DE CUIVRE ET DE FER.

Le cuivre et le fer ne se combinent qu'avec difficulté. Cependant le produit brun qui provient de la réduction du sulfure double de cuivre et de fer, et que l'on nomme *cuivre noir*, doit être considéré comme un alliage de cuivre et de fer, qui renferme de petites quantités de soufre et de métaux étrangers.

Un échantillon de cuivre blanc de Chine en lingot a donné à l'analyse :

Cuivre.....	79,40
Nickel.....	16,02
Fer.....	4,58

100,00

(M. LEVOL.)

#### ALLIAGES DE CUIVRE ET DE ZINC.

Les alliages de cuivre et de zinc sont employés en grande quantité dans l'industrie ; leur prix est moins élevé que celui du cuivre. On leur donne les noms de : *laiton*, *cuivre jaune*, *or de Manheim*, *pinschbeck*, *métal du prince Robert*, *similar*, *chrysocale*, etc...

Le zinc, en s'alliant au cuivre, en pâlit la couleur ; employé en certaines proportions, il lui communique la teinte de l'or ; en proportion plus grande, il lui donne une couleur d'un jaune verdâtre ; quand il entre pour plus de moitié dans l'alliage, il le rend gris bleuâtre.

En général, chacun de ces alliages a une densité plus grande que la moyenne des densités des deux métaux qui le constituent.

Ils sont plus fusibles que le cuivre ; lorsqu'on les chauffe en vase clos, ils perdent une quantité de zinc qui augmente avec la température à laquelle on les soumet. A la température de 150° du pyromètre, l'alliage contient encore 3 ou 4 pour 100 de zinc. (M. BERTHIER.) Toutefois la calcination d'un alliage de zinc et de cuivre, dans le moufle d'un fourneau d'essayeur, volatilise le zinc d'une manière complète ; aussi peut-on doser cet alliage en chauffant le cuivre que contient le laiton, pendant plusieurs heures, dans un petit creuset rempli de poussier de charbon ; la proportion de zinc est indiquée par la perte de poids qu'éprouve l'alliage : le bouton de cuivre rouge ne doit pas diminuer de poids par une seconde cémentation dans du charbon.

Quand le laiton est fondu au contact de l'air, une partie du zinc s'oxyde : en enlevant de temps en temps la couche d'oxyde qui recouvre le bain métallique, on parvient à oxyder tout le zinc.

Les alliages qui contiennent le tiers de leur poids de zinc sont ductiles et malléables à froid ; mais ils deviennent très-cassants à chaud.

Lorsque ces alliages sont destinés à être travaillés au tour, on y ajoute une certaine quantité de plomb pour leur donner de la *sécheresse*, et les empêcher de graisser la lime ; l'addition de l'étain, même en proportion très-faible, leur donne de la dureté.

#### FABRICATION DU LAITON.

On emploie dans la fabrication du laiton, comme matières propres à fournir le zinc : le zinc métallique, la calamine, les cadmies des hauts fourneaux et la blende grillée.

Le cuivre est employé ordinairement à l'état de *cuivre rosette* ; on y



Fig. 39.

ajoute des débris de toutes sortes d'ustensiles de cuivre rouge ou, de cuivre jaune.

Lorsqu'on fait entrer la calamine dans la fabrication du laiton, on obtient toujours un alliage qui ne renferme pas plus de 20 pour 100 de zinc et que l'on nomme *arcol*. Comme le laiton ordinaire est formé de 66 de cuivre et de 34 de zinc, il est nécessaire d'ajouter à la masse une certaine quantité de zinc métallique.

On a généralement abandonné la fabrication du laiton avec la calamine; on produit maintenant le laiton directement au moyen du cuivre et du zinc.

La fusion du laiton s'opère dans des creusets de terre réfractaire qui sont chauffés à la houille dans des fours de forme ovoïde (*fig. 39*).

Dans quelques usines françaises, on fabrique le laiton dans des fours à réverbère; ce procédé permet de réaliser une économie de combustible, mais donne un déchet assez considérable sur les matières premières.

Lorsque le laiton est bien formé et fondu, on le coule en planches ou en bandes de différentes grandeurs, entre deux plaques de granite mobiles l'une sur l'autre.

Nous donnerons ici la composition des principaux laitons employés dans le commerce :

	LAITON des TOURNEURS.	LAITON des DORREURS.	LAITON pour LA TRÉVILÈRE.	CHRYSOCÈLE.
Cuivre.....	64,8	64,45	64,2	88
Zinc.....	32,8	32,44	33,1	6
Plomb.....	2,0	2,86	0,4	»
Étain.....	0,4	0,25	0,4	6

Le laiton qui doit être travaillé au marteau contient environ 70 de cuivre et 30 de zinc.

On donne le nom de *similar* à différents alliages qui présentent les compositions suivantes:

Cuivre.....	80	84	86	88
Zinc.....	20	16	14	12

Ces alliages ressemblent d'autant plus à l'or qu'ils contiennent moins de zinc. On appelle ordinairement *tombac* ou *cuivre blanc* un alliage qui se compose de 97 de cuivre, 2 de zinc et 1 d'arsenic; il sert pour fabriquer les instruments de physique, les boutons, etc.

L'addition d'un millième de bismuth à du cuivre pur et de qualité éprouvée donne un métal détestable, ne présentant qu'une faible ductilité.

(M. LEVOL.)

Le *bronze* ou *airain* est presque toujours un alliage de cuivre et d'étain. Mais souvent on y introduit une petite quantité de fer, de zinc et de plomb, et l'on obtient ainsi des alliages qui se rapprochent beaucoup du

laiton ordinaire. Ainsi l'alliage des statues des frères Keller, habiles fondeurs du temps de Louis XIV, présente la composition suivante :

Cuivre.....	91,22
Zinc.....	5,57
Étain.....	1,78
Plomb.....	1,43
	100,00

On a rapporté des expéditions de Chine et de Cochinchine plusieurs pièces d'artillerie, dont le métal, analysé par M. Roux, a fourni les résultats qui suivent :

	OBUSIER cochinchinois.	CANON chinois.	CANON cochinchinois.	ÉPINGOLE cochinchinoise.
Cuivre.....	88,11	71,16	77,18	93,19
Zinc.....	7,10	27,36	5,02	"
Plomb.....	"	"	13,22	"
Étain.....	3,16	"	3,42	5,43
Fer.....	1,63	1,40	1,16	1,38
Arsenic.....	"	"	traces.	traces.
	100,00	99,92	100,00	100,00

L'alliage de l'obusier cochinchinois présente un grain régulier; il est très-tenace, d'une couleur jaune-rougeâtre, se rapprochant de celle de l'*or mat*.

ALLIAGES DE CUIVRE ET D'ÉTAIN.

Parmi des produits qui provenaient du traitement de minerais d'étain, à Schlackenwalde, on a trouvé un alliage cristallisé de cuivre et d'étain, dans la proportion de :

Étain.....	80,83
Cuivre.....	18,91
	99,74

Cet alliage se présente en prismes déliés, blancs, teints de jaune à l'extérieur; ils appartiennent au système hexagonal; leur densité est de 6,994 et leur composition répond à la formule  $Cu^8Sn^7$ . (M. RAMMELSBERG.)

M. Rieffel, dans un travail sur les combinaisons chimiques du cuivre avec l'étain, est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Il existe pour le moins sept combinaisons chimiques définies du cuivre avec l'étain, et la loi qu'elles suivent dans leur composition atomique fait présumer que le nombre en est plus considérable encore, ainsi qu'on peut en juger par le tableau suivant :

COMPOSITION ATOMIQUE.	COMPOSITION EN CENTIÈMES.		COULEUR.	
	Cuivre.	Étain.		
CuSn <sup>2</sup> ... {	CuSn <sup>16</sup> ....	1,11	98,89	Blanc plus ou moins approchant de celui de l'étain.
	CuSn <sup>24</sup> ....	2,19	97,81	
	CuSn.....	34,98	65,02	Gris de fer.
SnCu <sup>2</sup> ... {	SnCu <sup>24</sup> ....	92,81	7,19	Jaune d'or.
	SnCu <sup>16</sup> ....	96,27	3,73	Jaune aurore.
	SnCu <sup>73</sup> ....	97,48	2,52	Rose jaunâtre.
	SnCu <sup>90</sup> ....	98,10	1,90	Rose proprement dit.

2° La combinaison équivalent à équivalent, SnCu, a cela de remarquable, que les propriétés des deux métaux constituants y sont presque complètement neutralisées. Ce composé cristallise en grandes lames disposées d'une manière très-nettement caractérisée; il fond vers 400°, est dur, mais sans ténacité.

3° Le groupe de composés réunis dans le tableau sous la désignation commune de SnCu<sup>r</sup>, répond à ce qu'on pourrait appeler des *cuprures d'étain*. Dans tous, c'est le cuivre qui paraît jouer le rôle actif. Le composé SnCu<sup>24</sup> fond vers le rouge-cerise ordinaire. Les autres ont leurs points de fusion de plus en plus rapprochés de celui du cuivre. Leur cristallisation, ou leur texture à tous, a beaucoup de rapport avec celle de ce métal. Tous sont plus denses à l'état liquide qu'à l'état solide. Ils possèdent une grande ténacité, plus grande que celle du cuivre, et ont aussi plus de dureté que lui, et cela à proportion que la valeur de  $r$  est moindre; la malléabilité suit l'ordre inverse de la dureté.

4° Le groupe entier des composés désignés par la formule générale CuSn<sup>r</sup> (*stannures de cuivre*), se rapproche singulièrement de l'étain par l'ensemble des propriétés des corps qui le composent: couleur, point de fusion, cri de l'étain, cristallisation, mollesse, ductilité, toutes ces propriétés n'y diffèrent que par des degrés en rapport avec la composition en étain. CuSn<sup>24</sup> et CuSn<sup>16</sup> cristallisent tous deux en aiguilles rayonnant dans tous les sens, à partir d'un grand nombre de centres divers; les aiguilles du premier sont plus grosses que celles du second.

5° Dans toutes les combinaisons définies du cuivre avec l'étain, la densité est supérieure à celle qui se déduit, par le calcul, des densités des deux métaux constituants, lorsqu'on suppose le volume du composé égal à la somme des volumes des deux composants. On doit conclure de là qu'il y a rapprochement des molécules dans l'action réciproque du cuivre et de l'étain.

6° Toutes ces combinaisons définies sont difficiles à préparer directement à l'état de pureté parfaite, en ce qu'il est nécessaire, pour les obtenir telles, de ne pas dépasser sensiblement le degré de chaleur où elles se produisent.

7° Les alliages non chimiques du cuivre avec l'étain seraient de simples mélanges mécaniques des deux composés chimiques, entre lesquels ils se trouvent compris par leur composition, du moins lorsqu'ils n'ont pas été surchauffés; car, dans ce cas, ils contiennent en outre, à l'état de simple mélange, une partie de quelque composé d'un ordre supérieur par rapport à sa teneur en cuivre. Les propriétés de ces alliages se déduisent toujours très-nettement de celles de leurs composants immédiats; et cela est surtout très-remarquable à l'égard des alliages compris entre SnCu et SnCu<sup>24</sup>, qui embrassent presque tous ceux qui sont aujourd'hui employés dans les arts, et parmi lesquels on distingue le *bronze*.

## BRONZE.

Le bronze était employé par les anciens pour la confection des instruments aratoires, des armes, etc., avant qu'ils connussent le fer et l'acier.

Cet alliage sert aujourd'hui pour faire des canons, des cloches, des statues, des objets moulés, des timbres d'horlogerie, des miroirs de télescopes, etc.

Le bronze est plus dur et plus fusible que le cuivre. Il s'oxyde moins facilement à l'air que ce métal. Sa densité est plus grande que la moyenne des densités des métaux dont il est formé: elle est comprise entre les nombres 8,76 et 8,87.

Lorsqu'on maintient le bronze fondu au contact de l'air, l'étain s'oxyde beaucoup plus rapidement que le cuivre, et ce dernier métal finit par rester pur. On peut encore retirer le cuivre du bronze en le chauffant avec une certaine quantité du même alliage préalablement oxydé.

Les alliages de cuivre et d'étain ont une grande tendance à se décomposer par *liquation*. Ils se séparent, même pendant la fusion, en deux autres alliages: l'un avec excès d'étain, qui surnage et qui est très-fusible, l'autre plus lourd, et qui est très-riche en cuivre. La liquation qui a lieu pendant le refroidissement des alliages de cuivre et d'étain prouve qu'il est impossible d'obtenir de grandes pièces de bronze homogènes. Cet inconvénient est très-grave dans la fonte des canons de bronze; car la pièce étant formée d'alliages de fusibilités différentes, après un certain nombre de coups, il s'y établit des *logements* ou *sifflets* qui nuisent à la solidité de la pièce et à la justesse du tir.

Le bronze présente la propriété curieuse d'acquérir par la trempe assez de malléabilité pour pouvoir être travaillé au marteau; si on le laisse refroidir lentement en le soumettant au recuit, il devient dur, cassant et très-sonore. (M. DARGET.) On utilise cette propriété du bronze dans la fabrication des tamtams, des cymbales, des médailles, des monnaies. Les objets de bronze étant une fois coulés, sont trempés, et peuvent alors



être travaillés au marteau, au tour, ou frappés au balancier; on leur rend ensuite leur dureté par le recuit.

*Composition des différents bronzes.*

BRONZE DES CANONS EN FRANCE. ....	{ Cuivre.....	100
	{ Étain.....	11
TANTANS ET CYMBALES.....	{ Cuivre.....	80
	{ Étain.....	20
MIROIRS DES TÉLESCOPES.....	{ Cuivre.....	66
	{ Étain.....	33
MÉTAL D'UN MIROIR CHINOIS.....	{ Cuivre.....	8
	{ Plomb.....	1
	{ Antimoine.....	1
MÉTAL DES CLOCHES EN ANGLETERRE...	{ Cuivre.....	80
	{ Étain.....	10,1
	{ Zinc.....	5,6
MÉTAL DES CLOCHES EN FRANCE.....	{ Plomb.....	4,3
	{ Cuivre.....	78
	{ Étain.....	22
MÉDAILLES.....	{ Cuivre.....	94 à 96
	{ Étain.....	4 à 6
	{ Zinc.....	4 à 5 millièmes.

Les sous et les centimes autrefois en circulation en France avaient des compositions assez variables; ces monnaies basses peuvent cependant se ramener à trois types :

- 1° Les sous rouges de Louis XV et de Louis XVI;
- 2° Les sous de cloches (simples et doubles);
- 3° Les sous de *cloches affinées* (tête de Liberté), simples et doubles.

Les sous rouges avaient été frappés avec des flancs de cuivre du commerce. Ils contenaient au plus 0,50 ou 0,75 pour 100 de métaux étrangers.

Les sous de cloches variaient beaucoup dans leur composition : on peut cependant évaluer à 86 pour 100 la quantité de cuivre qu'ils renfermaient; les 14 centièmes restant consistaient principalement en étain, mais on y trouvait aussi du zinc, du fer, du plomb, des traces d'arsenic, de soufre et d'antimoine.

Les sous de métal des cloches affiné (5 et 10 centimes), portant une tête de Liberté et frappés sous la République, contenaient 94 à 95 centièmes de cuivre et 3 à 4 centièmes d'étain. On y rencontrait de petites quantités des métaux indiqués précédemment, et surtout du plomb, dont la proportion était environ de 1 centième.

Les nouvelles monnaies de bronze à l'effigie de Napoléon III contiennent, en moyenne, 95 de cuivre, 4 d'étain et 1 de zinc. Comme elles sont faites avec les anciennes pièces de cuivre rouge et de métal affiné, on y rencontre aussi du plomb dont la proportion est ordinairement comprise entre 2 et 12 millièmes.

Les monnaies basses des pays étrangers, à part quelques exceptions très-rares, sont faites avec du cuivre rouge presque pur.

Les sous des colonies françaises, frappés sous le règne de Charles X, ont à peu près la composition du bronze des médailles.

Lorsque la proportion de l'étain dépasse 7 à 8 centièmes, les monnaies de bronze prennent beaucoup de dureté, et il est très-difficile de leur donner une belle empreinte.

Les *monnerons*, ou *médailles de confiance*, frappés à la fin du règne de Louis XVI, sont remarquables par leur parfaite conservation et la délicatesse de leurs empreintes. Ces médailles étaient destinées à être échangées contre les assignats. Elles sont formées de 97 à 98 centièmes de cuivre, et de 2 à 3 centièmes de zinc et d'étain qui se trouvent unis en proportions à peu près égales.

Comme la valeur du zinc est moindre que celle du cuivre, et surtout que celle de l'étain, les fondeurs en bronze en introduisent toujours une certaine quantité dans le bronze destiné au moulage; la présence du zinc ne parait pas du reste altérer les qualités des bronzes moulés.

Ces alliages, avant d'être livrés au commerce, sont souvent *bronzés* c'est-à-dire recouverts d'un enduit qui, tout en modifiant la couleur, tend à les préserver de l'altération.

Pour bronzer les médailles et leur donner l'apparence du *bronze florentin*, on les soumet à la préparation suivante :

On fait une pâte homogène avec 500 grammes de vert-de-gris, 475 grammes de sel ammoniac, 1,5 à 2 décilitres de vinaigre fort; on fait bouillir cette pâte pendant vingt minutes avec 8 à 10 litres d'eau dans une capsule de cuivre, et l'on décante le liquide clair.

On introduit dans une casserole de cuivre une partie de cette liqueur, et l'on y met les pièces à bronzer, en les séparant avec quelques morceaux de bois blanc, pour les empêcher d'adhérer entre elles; une ébullition d'un quart d'heure suffit pour les bronzer.

La composition qui sert à mettre le cuivre au *vert antique* est formée d'un demi-litre de vinaigre blanc, 7<sup>gr</sup>,6 de sel ammoniac, 7<sup>gr</sup>,6 de sel marin, 15,2 d'ammoniaque liquide; elle s'applique au pinceau.

D'après M. Bœttger, on parviendrait à donner au laiton et au cuivre différentes couleurs de la manière suivante :

Pour obtenir une couleur jaune d'or, on plonge la lame de laiton dans une dissolution faible d'acétate de cuivre neutre.

En frottant à plusieurs reprises le laiton avec un tampon imprégné de chlorure de cuivre dissous, on lui donne une teinte mate d'un vert-gris bronzé.

Pour faire prendre au laiton une nuance d'un beau violet, on emploie le chlorure d'antimoine; mais le métal doit être chauffé préalablement.

On parvient enfin à bronzer le cuivre et à lui donner un aspect gris-bleu en le frottant avec un mélange obtenu par le traitement à chaud du

cinabre par une dissolution de sulfure de sodium additionnée d'un peu de potasse.

Une manufacture de Dresde fabrique des racles pour l'impression des tissus avec un alliage très-élastique, et qui résiste bien à l'action des acides. Elles sont de couleur jaune, très-dures, et possèdent une élasticité presque égale à celle de l'acier. Cet alliage contient pour 100 :

Cuivre. ....	85,29
Zinc. ....	9,78
Étain. ....	4,93
	100,00

On emploie assez souvent pour coussinets d'arbres qui tournent très-rapidement un alliage assez fusible pour pouvoir être coulé directement autour des collets des arbres de transmission ou des cylindres. Cet alliage donne à l'analyse :

Cuivre. ....	5,60
Étain. ....	17,47
Zinc. ....	76,14
	99,21

On en fait surtout usage pour des machines à raboter le bois, des ventilateurs, des pompes centrifuges, etc. (M. BECKER.)

On se sert beaucoup aussi, pour les coussinets des roues, des hélices, des guides, etc., dans les machines marines, d'un alliage formé de 8 parties d'étain, 2 parties d'antimoine et 1 partie de cuivre. Cet alliage fond à une température modérée, et se coule, comme le précédent, dans des creux ménagés aux paliers.

#### BRONZE DES BOUCHES A FEU.

Le bronze des canons est toujours un alliage de cuivre et d'étain. Pour les canons de 8 et au-dessous, l'alliage est formé de 100 de cuivre et de 8 d'étain; les pièces de 12 et au-dessus sont faites avec un bronze qui contient 100 de cuivre et 11 d'étain.

L'artillerie ayant un intérêt tout particulier à augmenter la dureté du bronze à canon, sans en diminuer la ténacité, on a étudié, dans ces derniers temps, l'alliage du bronze réglementaire avec des quantités variables de wolfram réduit.

De toutes les expériences qui ont été faites à ce sujet, il semble résulter que le tungstène, ne s'alliant ni avec le cuivre, ni avec l'étain, ni avec le bronze, ne peut produire avec ce dernier qu'un alliage moins homogène encore, et surtout moins tenace que le bronze ordinaire.

(M. CARON.)

M. de Rosthorn, de Vienne (Autriche), a proposé pour la fabrication des canons un alliage qu'il nomme *Sterrométal*. Celui-ci ressemble plutôt au laiton qu'au bronze, et présente un grain fin et serré, exempt de bulles ou cavités. Il est assez dur pour prendre un beau poli. Il est

élastique et d'une densité de 8,37, quand on l'a forgé à chaud et refroidi. Il serait plus tenace que le bronze ordinaire.

Ce nouvel alliage a pour composition :

Cuivre.....	55,04	.....	57,63
Zinc.....	42,36	.....	40,22
Fer.....	1,77	.....	1,86
Étain.....	0,88	.....	0,15

## FABRICATION DES BOUCHES A FEU.

Les fondeurs de canons emploient différents métaux qui portent les noms de *métaux neufs*, de *vieux bronze*, et de *bronze de fabrication*. Les métaux neufs sont le cuivre et l'étain du commerce; le vieux bronze se compose de bouches à feu hors de service; le bronze de fabrication comprend tous les débris qui proviennent des ateliers d'une fonderie.

Les différentes matières qui doivent former le bronze des canons se mélangent en général dans les proportions suivantes :

Pour 4,000 kilogrammes de bouches à feu terminées, on emploie :

222	cuivre neuf;
33	étain neuf;
804	vieilles pièces;
1162	bronze de fabrication.
<hr/>	
2221	bronze mis en fonte.

Le cuivre employé doit être d'une grande pureté; aussi chaque fonderie est-elle munie d'un fourneau d'affinage pour purifier le cuivre du commerce.

L'étain doit être également aussi pur que possible; on donne la préférence à ceux de Banca et de Cornouailles. On évite avec soin la présence du plomb et surtout celle de l'arsenic.

Pour enlever le plomb contenu dans l'étain, on a recours à la liquation : cette opération est fondée sur la fusibilité des alliages de plomb et d'étain, qui est plus grande que celle de l'étain pur; on chauffe l'étain à une température ménagée, l'alliage s'écoule, et l'étain reste sous forme solide.

La confection des moules est d'une grande importance dans la fabrication des bouches à feu; on a recours ordinairement au *moulage en terre*.

Le bronze est fondu en général dans des fourneaux à réverbère dont la sole est circulaire.

On doit conduire le feu de manière à éviter toute flamme oxydante, qui altérerait rapidement l'étain et modifierait les proportions de l'alliage.

Pendant les premières heures, le feu est mené avec modération, afin d'échauffer la sole par degrés; vers la sixième ou la septième heure, le

bronze est en fusion. Alors on brasse vivement la matière avec des perches de bois, qui en brûlant produisent une grande quantité de gaz qui ont pour effet de mélanger intimement le cuivre et l'étain et de réduire les oxydes.

Les ouvriers enlèvent toutes les scories qui ont pu se former à la surface du métal ; le bain est porté à la température la plus élevée que puissent produire les fourneaux, et l'on procède à la coulée.

Les canons se coulent en siphon ; c'est-à-dire que le canal de coulée arrive jusqu'à la partie inférieure du moule ; le métal en fusion remplit ainsi peu à peu le moule et chasse l'air devant lui : le moule est plus long que la pièce, aussi se forme-t-il en dessus une masse de métal appelée *masselotte*, qui est destinée à fournir au retrait qu'éprouve le bronze en se solidifiant ou en pénétrant dans les parties poreuses du moule, et à retarder le refroidissement dans la partie supérieure de la bouche à feu, ce qui rend le tassement du métal plus régulier.

Quand les pièces sont refroidies, on les tourne, et on les fore en les soumettant à une série d'opérations mécaniques.

Les pièces ainsi préparées ne peuvent pas être homogènes. En effet, dès que le bronze commence à se figer, il se partage en un alliage moins fusible, qui se solidifie, et un autre plus fusible, plus riche en étain, qui monte dans le haut de la pièce ; ce dernier alliage se partage de nouveau en deux alliages, dont l'un se solidifie, et l'autre redescend dans la pièce à mesure que le retrait se détermine : une pièce de canon est donc nécessairement formée de plusieurs alliages différemment fusibles. Du reste, en analysant des échantillons de bronze pris en différentes parties de la pièce, on reconnaît que sa composition est éminemment variable.

Les pièces, après leur fabrication, sont soumises à une série d'épreuves et de vérifications prescrites par les règlements, qui ont pour but de rechercher les défauts provenant du moulage.

On appelle *soufflures* des cavités produites par les gaz qui n'ont pas trouvé d'issue, et qui ont été emprisonnés par le bronze.

Les *chambres* sont des cavités dont la surface est grenue ; elles proviennent d'un alliage mal fait, d'un tassement irrégulier et interrompu.

Les *piqûres* sont des chambres très-petites.

Les *ceindrures* sont dues à des impuretés de l'alliage.

Les *sifflets* sont des sillons longitudinaux.

La pièce est ensuite soumise à l'épreuve de l'eau ; on la remplit d'eau, en bouchant la lumière, et l'on recherche s'il ne s'y déclare pas de fuites.

Enfin, on soumet la pièce à l'épreuve du tir pour reconnaître les défauts occasionnés par l'explosion.

Le *refoulement* est une déformation due au développement du gaz de la poudre.

Les *dégrèvements* sont des vides provenant de la fusion des alliages riches en étain.

Le *logement* est un refoulement du métal qui se remarque dans la partie de la pièce où repose le boulet.

Les logements font ricocher le boulet dans la pièce même, et produisent des *battements*.

#### BRONZE DES TAMTAMS ET DES CYMBALES.

Le bronze qui est employé pour faire les tamtams est en général formé de 80 de cuivre et de 20 d'étain.

Dans la confection des tamtams et des cymbales, on met à profit la propriété que présente le bronze de devenir malléable par la trempe : cette découverte importante est due, comme nous l'avons dit, à M. d'Arcet.

On commence par mouler l'objet que l'on veut fabriquer ; on le chauffe ensuite au rouge vif, et on le plonge rapidement dans l'eau froide. Pendant cette opération, la pièce est serrée entre des disques de fer qui l'empêchent de se déformer ; la trempe lui donne assez de malléabilité pour qu'on puisse l'écraser au marteau, et lui communique en outre une grande ténacité ; on peut en effet l'amincir considérablement, comme dans les cymbales, sans la briser.

Lorsque les pièces sont amenées au degré de minceur convenable, on les soumet à l'opération du *recuit* qui les rend dures et sonores.

#### MÉTAL DES CLOCHES.

La composition du métal des cloches est variable ; cet alliage est souvent formé de cuivre, d'étain, de zinc et de plomb. Il contient toujours de 20 à 22 centièmes de métaux blancs. Son grain est fin et serré ; il est fusible et très-sonore ; on a remarqué que le zinc et surtout le plomb diminuent la sonorité de cet alliage.

Pendant la révolution, on fut obligé d'extraire le cuivre des cloches pour en faire du bronze de canons. Les procédés que l'on employa à cette époque étaient fondés sur la propriété que possède l'étain d'être plus fusible et plus oxydable que le cuivre.

En soumettant l'alliage des cloches à un grillage dans un four à réverbère, on détermine l'oxydation de la plus grande partie de l'étain qu'il contient ; les scories qui se rassemblent à la surface du bain métallique, étant réduites par le charbon, donnent un alliage d'étain et de cuivre dont on retire facilement le premier de ces métaux par liquation.

#### MAILLECHOR.

Le cuivre, le nickel et le zinc, combinés en diverses proportions, con-

stituent les alliages connus dans le commerce sous les noms de *pak-fung* ou *cuivre blanc de la Chine*, *d'argentan*, de *maillechor*.

L'alliage que l'on trouve ordinairement dans le commerce est formé de 50 de cuivre, 25 de nickel et 25 de zinc. On l'obtient en fondant le cuivre avec le nickel, et en ajoutant en dernier lieu le zinc.

Le maillechor fabriqué avec des métaux purs, et surtout exempts d'arsenic, est blanc comme l'argenterie au titre de 800 millièmes, à laquelle il peut être comparé d'ailleurs par son éclat, sa sonorité et sa grande malléabilité. On peut le réduire en feuilles et en fils très-minces; porté à une température élevée, il devient très-fragile.

La densité du maillechor est comprise entre 8,5 et 8,6. Comme cet alliage est formé de trois métaux dont les sels sont vénéneux, il ne peut servir à la confection des vases destinés à la cuisson des aliments.

Le maillechor exposé à l'air au contact des acides, et surtout du vinaigre, se couvre peu à peu de vert-de-gris, comme l'argent à 800 millièmes. Les objets de maillechor, frottés de temps en temps avec de la sanguine, conservent leur couleur blanche et leur éclat. On met le maillechor *en couleur*, en le trempant dans un mélange de 100 parties d'eau et de 14 parties d'acide sulfurique.

Le nickel qui entre dans la composition du maillechor vient presque entièrement d'Allemagne; on l'extrait du speiss provenant des fabriques de bleu de cobalt: ce nickel contient ordinairement une très-petite quantité d'arsenic, de soufre et de cobalt.

On a trouvé dans le Valais plusieurs mines de nickel arsenical qui conviennent à la préparation du maillechor.

Pour faire l'analyse du maillechor, on soumet cet alliage à la cémentation dans un petit creuset rempli de charbon, qu'on maintient pendant cinq à six heures au rouge vif, dans le moufle d'un fourneau de coupelle; le zinc se volatilise, et la perte de poids de l'alliage indique la proportion de ce métal.

Le bouton formé de cuivre et de nickel est dissous dans l'acide azotique; la liqueur est évaporée avec de l'acide sulfurique; le résidu est repris par l'eau, et la dissolution acide est traitée par un excès d'acide sulfhydrique qui précipite le cuivre à l'état de sulfure, que l'on analyse à la manière ordinaire. La dissolution qui contient le nickel est portée à l'ébullition, afin de chasser l'hydrogène sulfuré, et on la précipite ensuite par un excès de potasse; l'oxyde de nickel est lavé, calciné au rouge vif dans un creuset de platine et pesé.

#### ÉTAMAGE DU CUIVRE ET DU LAITON.

L'étamage du cuivre se fait ordinairement en découpant les pièces avec le chlorhydrate d'ammoniaque, et en étendant au moyen d'un morceau d'étoupe, à la surface du métal convenablement chauffé, de l'étain pur ou bien un alliage d'étain et de plomb.

On étame dans quelques cas, par voie humide. Le cuivre pur ne peut pas être étamé de cette manière ; mais le laiton, qui contient du zinc, se prête facilement à cette opération : c'est ainsi que l'on étame les épingles.

On commence par les décaper en les faisant chauffer avec une dissolution de crème de tartre ; on les introduit ensuite dans une bassine de cuivre à fond plat, dans laquelle on met de l'eau, de l'étain et de la crème de tartre ; on fait bouillir pendant une heure, et au bout de ce temps les épingles se trouvent parfaitement étamées.

La théorie de cette opération est facile à comprendre : sous l'influence de la chaleur, le bitartrate de potasse dissout l'étain avec dégagement d'hydrogène, et le zinc que contient le laiton détermine ensuite le dépôt de l'étain en couches très-minces à la surface des épingles.

#### ZINCAGE DU CUIVRE ET DU LAITON.

On peut recouvrir les objets de cuivre et de laiton d'une couche de zinc polie et très-adhérente, en plongeant ces objets, préalablement découpés avec de l'acide chlorhydrique, dans une dissolution bouillante de sel ammoniac contenant un excès de grenailles ou de tournure de zinc. Il se dégage de l'hydrogène et de l'ammoniac, et les objets se recouvrent de zinc au bout de quelques minutes. La présence du zinc métallique est nécessaire au succès de l'opération, dont les effets paraissent devoir être attribués à une action électrique. (M. BÖETGER.)

#### ANALYSE DU BRONZE ET DU LAITON.

Nous supposerons que l'alliage à analyser contient du cuivre, de l'étain, du zinc et du plomb.

L'alliage limé ou réduit en grenailles est traité à chaud par huit à dix fois son poids d'acide azotique à 22° B., bien exempt d'acide chlorhydrique.

Le cuivre, le zinc et le plomb entrent en dissolution, tandis que l'étain est transformé en acide métastannique insoluble, dont on détermine le poids après l'avoir lavé et calciné. 127,2 d'acide métastannique ainsi obtenu représentent 100 de métal.

La liqueur et les eaux de lavage sont mêlées à un léger excès d'acide sulfurique pur, et évaporées presque à siccité ou plutôt jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide azotique. Le résidu, étant traité par l'eau, s'y dissout, à l'exception du sulfate de plomb qu'on recueille sur un petit filtre. 146,4 de ce sel correspondent à 100 de plomb.

On fait passer dans la liqueur un excès d'acide sulfhydrique qui précipite complètement le cuivre à l'état de sulfure ; ce précipité est lavé avec de l'eau contenant une petite quantité d'hydrogène sulfuré, afin de prévenir la sulfatation : le dosage du cuivre à l'état de sulfure présentant des difficultés, on dissout le précipité dans l'acide azotique, on



étend la liqueur, et on la traite par un excès de carbonate de potasse ou de potasse caustique. Le nouveau précipité lavé et calciné donne du deutoxyde de cuivre, d'où l'on déduit le poids du cuivre.

La dissolution dans laquelle on a fait passer l'hydrogène sulfuré ne contient plus que du zinc. On la porte à l'ébullition, et lorsqu'elle n'exhale plus aucune odeur, on la traite par un excès de carbonate de soude. Le zinc se précipite à l'état de carbonate basique, qu'on recueille sur un filtre, et qu'on calcine au rouge vif après l'avoir bien lavé. Le résidu est de l'oxyde de zinc pur, qui sert à calculer la proportion du zinc contenu dans l'alliage.

Il ne faut pas oublier que la présence des sels ammoniacaux empêche la précipitation du carbonate de zinc par les carbonates alcalins, et que l'acide azotique, en réagissant sur l'étain, même allié au cuivre, produit une certaine quantité d'azotate d'ammoniaque. Il est donc important d'évaporer jusqu'à siccité le mélange de la dissolution de zinc et de carbonate de soude, afin de chasser la totalité du sel ammoniacal.

La détermination du zinc dans les bronzes et les laitons peut se faire avec exactitude, comme nous l'avons déjà dit, en cémentant ces alliages dans des creusets remplis de poussière de charbon, qu'on maintient pendant plusieurs heures au rouge vif. Mais lorsque le cuivre, l'étain et le zinc sont alliés au plomb, la cémentation donne lieu à la volatilisation d'une certaine quantité de ce dernier métal, et le dosage du zinc par cette méthode devient moins précis.

Si le bronze contient du fer, on dose l'étain et le plomb comme il a été dit. Après avoir séparé le cuivre par l'acide sulfhydrique, on porte la liqueur à l'ébullition, et l'on fait passer le fer au maximum en ajoutant une petite quantité d'eau régale; on précipite ensuite le sesquioxyde de fer par un excès de carbonate d'ammoniaque; cet oxyde, recueilli sur un filtre, lavé et calciné, donne le poids du fer.

La présence de l'arsenic dans le bronze, le cuivre, le plomb ou l'étain, se reconnaît facilement par le procédé suivant.

Lorsqu'on attaque par l'acide azotique de l'étain arsénifère, la liqueur acide est complètement exempte d'arsenic; ce corps reste tout entier en combinaison avec l'acide métastannique, probablement à l'état d'acide arsénique. Cette propriété permet de constater la présence de l'arsenic non-seulement dans l'étain et dans le bronze, mais dans le cuivre, le plomb, etc.; car lorsqu'il n'y a pas d'étain dans l'alliage ou dans un métal supposé arsénifère, on peut en ajouter une petite quantité, avant de le soumettre à l'action de l'acide azotique.

La combinaison d'acide métastannique et d'acide arsénique, après avoir été bien lavée et séchée, est décomposée à la température du rouge sombre par un courant d'hydrogène pur et sec, dans une petite nacelle de verre placée dans un tube également de verre. La plus grande partie de l'acide arsénique est réduite, et l'on voit se condenser dans le tube un anneau brillant d'arsenic que l'on reconnaît facilement aux ca-

raclées que nous avons indiquées en parlant des empoisonnements par l'acide arsénieux.

(M. LEVOL.)

L'étain, qui contient encore des traces d'arsenic, reste dans la nacelle, et peut être traité dans l'appareil de Marsh par l'acide chlorhydrique; il fournit alors un anneau ou des taches arsenicales.

Le plomb contenu dans les bronzes, et en général dans les alliages de cuivre, peut être dosé par la méthode suivante : 191.

On attaque le bronze par un grand excès d'acide azotique; on étend d'eau la dissolution, et l'on en sépare l'acide métastannique qu'on lave sur un filtre. On mêle à la liqueur une petite quantité d'azotate de peroxyde de fer (2 à 3 décigrammes pour 2 grammes de bronze), et l'on verse dans le mélange un excès d'ammoniaque caustique qui précipite l'oxyde de plomb avec le sesquioxyde de fer et une très-petite quantité de bioxyde de cuivre. A cause de la présence du sesquioxyde de fer, le dépôt se rassemble facilement, on le lave jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore; on le détache du filtre, et on le délaye dans un verre avec une petite quantité d'acide sulfurique pur, étendu d'eau. Les oxydes de fer et de cuivre se dissolvent, tandis que l'oxyde de plomb passe à l'état de sulfate qui est insoluble.

(M. DE MASSAS.)

#### ESSAI DES MONNAIES DE BRONZE.

L'alliage des monnaies de bronze renferme, comme on sait, du cuivre, de l'étain, du zinc, une petite quantité de plomb et quelquefois des traces d'argent, d'antimoine et du fer.

Avant de procéder à l'analyse complète de ces alliages, on commence par déterminer approximativement leur titre au moyen d'un essai fait sur la pierre de touche. Comme les pièces de monnaie se trouvent décapées ou oxydées à la surface, on a soin de faire une première touche qu'on regarde comme non avenue, et ensuite d'en faire une nouvelle sur la partie de la pièce déjà touchée. Ces essais demandent une grande pratique; cependant avec l'habitude on arrive en général à pouvoir déterminer le titre à 1 pour 100 près.

Les touchaux qui servent à la détermination du titre approximatif des monnaies de bronze sont composés d'alliages mathématiques en proportions différentes selon les tolérances admises par la loi, et c'est en comparant la nuance des touches obtenues par les touchaux avec celles des pièces de monnaie, qu'on parvient à déterminer, si la pièce se trouve dans les limites de la tolérance prescrites par la loi.

Ces essais ne sont, comme nous venons de le dire, que des essais approximatifs. Pour déterminer la composition exacte de ces alliages, il est nécessaire d'avoir recours à l'analyse chimique.

L'analyse des alliages de bronze constitue deux espèces d'essais différents: le premier, la cémentation, s'opère par la voie sèche et a pour but le dosage du zinc; le second, au contraire, s'opère par la voie hu-

miède et a pour objet la détermination de l'étain, du plomb, du cuivre et des autres métaux contenus dans l'alliage.

Voici le procédé d'analyse qu'on suit au laboratoire des essais de la Monnaie de Paris.

*De la prise d'essai.* — On opère en général sur trois pièces provenant de la même brève. On enlève, à l'aide d'un emporte-pièce, de petits cubes pris depuis la circonférence jusqu'au centre de chacune des trois pièces sur lesquelles on opère.

*De la cémentation.* — On pèse 1 gramme de ces petits cubes avec la balance d'essai et l'on y ajoute 0<sup>rs</sup>,500 d'étain pur, afin de faciliter la cémentation, qui a pour objet la volatilisation du zinc. M. Péligot s'est assuré en effet que la cémentation s'opère beaucoup plus vite en ajoutant à l'alliage de bronze la moitié de son poids d'étain : on obtient par ce mélange un alliage très-fusible, ce qui rend la séparation des métaux volatils beaucoup plus prompte. Ce mélange de bronze et d'étain est introduit dans un petit creuset de 25 à 30 millimètres de hauteur sur 15 millimètres de diamètre, et dont la capacité intérieure est environ d'un demi-centimètre cube. Ce creuset, fait au tour avec le charbon des cornues à gaz et muni de son couvercle, est placé dans un petit creuset de terre qu'on remplit complètement avec du charbon de bois en poudre et bien sec; enfin ce dernier creuset est fermé exactement au moyen d'un lut d'argile mélangé avec de la terre à creuset. On le place au fond du moufle du fourneau à coupelle. Avant de chauffer ce creuset, on s'assure que le lut est sec et exempt de gerçures : s'il en était autrement, le charbon brûlerait, l'alliage s'oxyderait et l'opération serait manquée. On place ordinairement le creuset dans le moufle, le matin avant d'allumer le fourneau, et on l'y laisse pendant toute la journée; le creuset étant froid, on essuie le bouton cémenté et on le pèse à la balance d'essai pour constater la perte qu'il a éprouvée. La perte étant notée, on fait une seconde cémentation, et au besoin une troisième, jusqu'à ce qu'on ait trouvé deux fois le même poids à un demi-millième près. Il arrive quelquefois qu'à la dernière cémentation, au lieu de constater une perte, on observe au contraire une légère augmentation, mais elle n'excède jamais 1 à 2 millièmes; elle paraît due à la formation d'une très-petite quantité de carbure de cuivre. La perte qu'on a ainsi constatée représente la totalité du zinc et une partie du plomb contenu dans l'alliage. Afin de pouvoir déterminer la quantité exacte de zinc qui existe dans l'alliage, il faut donc doser : 1° la quantité de plomb restant dans le bouton après la cémentation; 2° la totalité du plomb contenu dans l'alliage.

Pour apprécier la quantité de plomb qui est restée dans le bouton après la cémentation, on le dissout dans l'eau régale; on transforme les chlorures en azotates; on sépare l'étain à l'état d'acide métastannique; puis, transformant les azotates en sulfates, on dose le plomb à l'état de sulfate de plomb. La quantité de plomb qu'on trouve dans le bouton représente en général la moitié de celle qui existait dans l'alliage, quand

on opère dans les conditions que nous avons indiquées. Supposons, pour prendre un exemple, que la perte éprouvée par la cémentation soit de 20 milligrammes : cette perte représente par conséquent 2 pour 100. Supposons de plus que dans le bouton de la cémentation on ait trouvé 5 milligrammes de plomb, et que l'analyse faite sur l'alliage de la pièce ait donné 10 milligrammes de plomb; il en résulte que la moitié du plomb s'est volatilisée par la cémentation, et que l'alliage contient 4,5 pour 100 de zinc.

*De la détermination de l'étain, du plomb et du cuivre.* — On dissout dans l'acide azotique pur 10 grammes du même alliage, préalablement laminé; l'étain se change en acide métastannique, tandis que le cuivre, le zinc et le plomb entrent en dissolution. On reprend par l'eau distillée et l'on recueille l'acide métastannique sur un filtre qu'on lave avec de l'acide azotique faible et avec de l'eau distillée; on le brûle dans une petite capsule de porcelaine qu'on chauffe à l'entrée du moufle. On a ainsi le poids de l'étain contenu dans l'alliage. L'étain est accompagné, il est vrai, d'une petite quantité d'antimoine qui se trouve ordinairement dans l'alliage; mais la proportion de ce dernier métal est trop faible pour qu'il soit utile de le doser séparément.

On évapore ensuite à siccité la liqueur filtrée; on y ajoute de l'acide sulfurique de manière à transformer les azotates en sulfates; puis, après avoir éliminé l'acide azotique par l'action de la chaleur, on dessèche les sulfates afin de chasser l'excès d'acide sulfurique. On reprend par l'eau; le sulfate de plomb est recueilli sur un filtre et pesé après la calcination; on déduit de son poids la quantité de plomb qui existe dans l'alliage.

Le zinc, l'étain et le plomb étant ainsi déterminés, et l'alliage ne renfermant pas d'autres métaux en quantité appréciable, on obtient le cuivre par différence; on peut d'ailleurs le déterminer par l'un des procédés qu'on emploie pour le dosage de ce métal.

---

 MINÉRAUX CONTENANT DU CUIVRE.

Cuivre natif.	Sulfate.
Oxydule.	Séléniure.
Oxyde.	Phosphate.
Oxychlorure.	Arséniure.
Sulfure.	Arséniates.
Cuivre pyriteux.	Arsénite.
Cuivres panachés.	Silicates hydratés.
Sulfure antimomial.	Carbonate anhydre.
Sulfure stannifère.	Carbonate vert.
Sulfure bismuthique.	Carbonate bleu.
Sulfure argentifère.	Chromate plombifère (vauquelinite).
Sulfures arsénifères, antimonières, plom- bifères (ou cuivre gris).	

## MÉTALLURGIE DU CUIVRE.

Les principaux minerais de cuivre exploités peuvent être classés de la manière suivante :

- 1° *Cuivre natif* ;
- 2° *Minerais oxydés* ;
- 3° *Minerais sulfurés*.

Les *sulfates*, les *phosphates* et les *arséniates* de cuivre, ne doivent pas être regardés comme de véritables minerais.

## CUIVRE NATIF.

Le cuivre natif est exploité dans un grand nombre de localités ; les plus beaux gisements sont dans l'Oural, dans l'Amérique du Sud et au lac Supérieur.

Le cuivre natif de l'Amérique du Sud est ordinairement en petits grains, et contient une faible proportion d'oxydure, de carbonate vert, de cuivre pyriteux et de gangues terreuses. Il ne renferme que des traces d'arsenic, et donne de 60 à 70, quelquefois même 90 pour 100 de métal pur.

Au lac Supérieur, le cuivre est disséminé dans des filons sous forme de grains très-petits, de lamelles plaquées sur les cristaux des gangues, de ramifications irrégulières, ou bien se présente en masses de toutes dimensions, remplissant tout le filon. Ces gisements dont la production toujours croissante s'élève maintenant à près de cinq mille tonnes par an, présentent quelquefois des masses considérables de cuivre natif. En 1856, on a terminé l'extraction d'une masse énorme qui a donné plus de cinq cents tonnes de cuivre métallique.

Les mines de cuivre natif livrent deux produits très-divers : le cuivre en masses, coupé en morceaux pesant jusqu'à trois tonnes, ne contenant qu'une certaine proportion de matières terreuses ; les gangues imprégnées de cuivre natif.

Les masses fournissent par le battage au marteau et à la main environ 65 à 85 pour 100 de cuivre pur ou très-peu argentifère.

Les gangues imprégnées de cuivre sont soumises à une préparation mécanique qui les débarrasse d'une partie des matières terreuses qu'elles contenaient, et le métal qu'elles fournissent est ensuite fondu en lingots avec celui des masses dont il vient d'être question.

Les minerais contenant le cuivre natif, provenant de l'Amérique du Sud, sont traités en France dans des fours à réverbère de très-grandes dimensions, et chauffés à la houille. Ce traitement comprend trois périodes bien distinctes : la *fusion*, l'*affinage* et le *raffinage*.

Les minerais sont chargés sur la sole, avec des scories riches et les crasses d'affinage ; toutes les portes sont hermétiquement fermées, et on chauffe jusqu'à ce que la masse soit en pleine fusion. Les scories mon-

tent à la surface du bain métallique et y sont enlevées avec un rable, par la porte du fond. Ici commence la seconde période, c'est-à-dire celle de l'affinage. Dès que la surface du métal fondu est bien nettoyée, on y fait arriver de l'air n'ayant pas traversé le combustible, et on prolonge son action jusqu'à ce que les matières étrangères au cuivre soient oxydées. La surface se recouvre de scories, que l'affineur enlève à mesure qu'elles se forment, et qui lui annoncent, quand elles cessent de se produire, la fin de la seconde période. L'ouvrier suit alors, avec soin la dernière partie de l'affinage, en prenant des essais du cuivre fondu, qui prend une couleur rouge de plus en plus forte dans sa cassure, à mesure qu'il renferme une plus grande proportion d'oxydule, provenant de l'action oxydante des flammes du foyer.

Dans la dernière période de l'opération, on a pour but de réduire l'oxydule en excès formé pendant l'affinage : on jette sur le métal du charbon de bois, et on détermine un brassage énergique en plongeant une perche de bois vert dans le métal fondu ; le bouillonnement qu'elle occasionne amène rapidement en contact avec le charbon qui nage à la surface, toutes les parties du métal.

L'affineur doit retirer la perche et suivre constamment la marche de l'opération, en prenant de fréquents essais à partir du moment où il suppose que l'oxydule est réduit pour la plus grande partie. Le cuivre est au point convenable pour la coulée, quand la couleur rosée et la texture un peu soyeuse démontrent la pureté chimique du métal. Au moment précis, il faut contre-balancer l'action du charbon qui surnage, en laissant arriver de l'air frais par la porte du foyer. Si l'ouvrier dépasse le point convenable du raffinage, le métal contient une certaine proportion de carbure de cuivre qu'indiquent la texture grenue et la couleur jaune de la cassure. Il faut alors recommencer l'oxydation, avant de procéder à la coulée en lingots. (M. Rivot.)

#### MINERAIS OXYDÉS.

Les minerais oxydés exploitables comprennent : le *cuivre oxydulé*, le *deutoxyde de cuivre*, les *silicates* et les *carbonates*.

Les minerais oxydulés sont généralement très-riches et toujours très-purs ; ils donnent du cuivre d'excellente qualité ; mais ils ne se rencontrent que dans un petit nombre de localités, et toujours en assez faible proportion. Les mines de Linarès, au sud de l'Espagne, en présentent des colonnes peu continues et seulement à la partie supérieure des filons ; celles de l'Oural et de l'Amérique du Sud en renferment de plus abondants. Le cuivre oxydulé se rencontre encore dans les parties supérieures des filons de cuivre natif ; il provient alors de l'altération de celui-ci par les agents atmosphériques.

On a rencontré le deutoxyde de cuivre, ou *cuivre oxydé noir*, dans un grand nombre de localités, mais toujours en petite proportion et à une faible distance du sol. Il paraît être un produit d'altération, et n'est traité

seul dans aucune usine. Le mode de traitement et la qualité du cuivre qu'on en retire dépendent de la nature des minerais dont il provient.

Le minerai de cuivre d'un beau vert émeraude, qui nous vient du Chili et du Pérou, est une combinaison chimique bien définie d'oxyde et de chlorure ; il est très-pur et très-riche, et rend de 45 à 60 pour 100 de cuivre d'excellente qualité.

Les minerais carbonatés sont ordinairement assez purs et donnent du bon cuivre ; on en connaît trois variétés : le carbonate brun et anhydre, qui n'a encore été signalé que dans l'Inde, le carbonate bleu et le carbonate vert que l'on rencontre dans un grand nombre de localités. A Chessy, près de Lyon, il existait, il y a peu d'années, un très-bel amas de cuivre carbonaté bleu. Le carbonate vert, ou malachite, est bien plus abondant : il en existe de très-beaux gisements dans l'Oural, dans l'Amérique du Sud et dans les possessions portugaises de la côte d'Afrique.

Les silicates de cuivre sont de très-bons minerais rendant de 25 à 30 pour 100 de métal. Ils se rencontrent dans l'Oural et dans l'Amérique du Sud, et accompagnent fréquemment le cuivre natif dans les filons qui traversent les terrains métamorphiques. En Europe, il n'en existe pas de gisements exploitables.

#### TRAITEMENT DES MINERAIS OXYDÉS.

Les méthodes de traitement des minerais oxydés sont assez différentes, suivant la richesse et la nature de ces derniers, et les conditions diverses dans lesquelles les usines sont établies.

Les minerais très-riches sont fondus au réverbère ou au four à manche. Le traitement par fusion des minerais très-pauvres n'est possible que si le combustible est excessivement bon marché.

On emploie aussi l'acide chlorhydrique en grandes quantités pour extraire le cuivre de tels minerais ; afin de favoriser la dissolution du métal, qui n'a pas lieu à l'abri de l'oxygène, on ajoute à l'acide de temps en temps un peu d'acide azotique ; ou bien on humecte la matière avec de l'acide chlorhydrique, et on expose à l'air. On obtient ainsi de l'oxychlorure de cuivre, lequel forme avec l'acide chlorhydrique une dissolution brune que l'on traite par le fer métallique.

A Alderley, où l'on traite un minéral contenant de l'arséniate, du phosphate et du carbonate de cuivre enchâssé dans une gangue siliceuse, le minerai est concassé en morceaux n'ayant pas plus de 3 centimètres cubes, et introduit dans des cuves de 5<sup>m</sup>,35 de long, sur 2<sup>m</sup>45 de large, et 1<sup>m</sup>,20 de profondeur. Le fond des cuves est recouvert d'un double fond en bois percé de petits trous. Par-dessus le double fond on place de la paille, destinée à la filtration des liquides.

On dispose ainsi un certain nombre de cuves, qui sont remplies de minerai et d'une quantité d'acide chlorhydrique du commerce suffisante pour recouvrir la surface du minerai. Au bout de peu de temps l'acide

est absorbé, et descend, chargé de cuivre, à la partie inférieure de la cuve, d'où on l'enlève au moyen d'une pompe. On remplit d'eau la cuve à mesure qu'elle se vide, de manière à laver complètement le minerai, et les eaux de lavage servent, au lieu d'eau pure, pour la cuve suivante.

Cette première opération extrait les trois quarts du cuivre contenu dans le minerai. Afin de l'épuiser d'une manière complète, on le soumet à une nouvelle immersion dans l'acide chlorhydrique.

Les dissolutions chargées de cuivre sont conduites dans les bassines de précipitation, où on les met en contact avec des rognures de fer. Le cuivre précipité est extrait de ces cuves, desséché et soumis à la fusion.

Ce procédé a l'inconvénient de fournir du cuivre souillé d'arsenic. On y remédie de la manière suivante : on fait bouillir les dissolutions cuivriques saturées avec le chlorure de fer obtenu par l'action des rognures de fer sur le chlorure de cuivre ; il se forme de cette manière un précipité blanc d'arséniate de fer qu'il est facile de séparer du liquide. La liqueur surnageante devient très-acide par la mise en liberté d'une quantité correspondante d'acide chlorhydrique, et est employée au lieu d'acide pur dans le traitement d'une nouvelle portion de minerai.

(M. MITCHELL.)

A Stadtberg (Westphalie), on procède par voie humide et par *céméntation* pour traiter certains cuivres carbonatés très-pauvres. Le minerai, débarrassé de sa gangue et du cuivre sulfuré qu'il contient, est soumis à l'action de l'acide sulfurique en vapeurs ; cet acide est produit directement au moyen de l'acide sulfureux, provenant du grillage des pyrites ou de la blende qu'on traite dans la même usine. Les vapeurs acides transforment le carbonate de cuivre en sulfate ; on sépare ce sel par un lavage, et on le précipite par le fer métallique. Le *cuivre de ciment* ainsi obtenu est lavé avec soin, et fondu dans un four à réverbère ; on produit ainsi du cuivre presque pur, qu'il faut néanmoins soumettre au raffinage pour l'amener à l'état de *cuivre rosette*.

Le traitement au réverbère des minerais oxydés et carbonatés présente à peu près la même série de manipulations que la fonte des cuivres natifs : la seule différence résulte de la nécessité de réduire l'oxyde avant d'arriver à la fusion complète. Le réductif employé est le charbon de bois ou la houille sèche.

A l'usine de Chessy, les minerais carbonatés étaient fondus dans des fours à manche peu élevés, avec de la chaux, des scories riches de la fonte elle-même, des scories d'affinage et les résidus des diverses opérations. Le cuivre noir résultant était affiné au petit foyer.

#### MINÉRAIS SULFURÉS.

Les minerais sulfurés susceptibles d'être exploités sont : Le *sulfure de cuivre*, le *cuivre panaché* et le *cuivre pyriteux*, ou sulfate double de cuivre et de fer ayant pour formule :  $\text{Cu}^2\text{S}, \text{Fe}^2\text{S}^2$ .



On exploite aussi les minerais connus sous le nom de *cuivre gris*, qui sont des sulfures doubles d'arsenic, d'antimoine, de cuivre, contenant ordinairement du fer et du zinc. Les cuivres gris renferment en outre de l'argent en quantité exploitable.

Le sulfure de cuivre, ou *cuivre vitreux*, est un minerai d'une grande richesse, et de bonne qualité quand il n'est pas accompagné de pyrites arsenicales ou de cuivre gris. On l'exploite en Toscane, au Chili et dans la chaîne des Andes. Il est souvent accompagné de fer oxydulé et de cuivre carbonaté.

L'espèce minérale désignée par le nom de *cuivre panaché*, se rencontre rarement à l'état pur; mais alors elle forme un minerai très-estimé et fournit d'excellent cuivre.

Le cuivre pyriteux est, au contraire, très-répandu dans la nature; il existe principalement en filons dans des terrains assez anciens, en amas puissants intercalés entre des couches de schistes, ou placés à la séparation des schistes et des calcaires. Assez souvent le cuivre gris, le sulfure d'antimoine et la galène sont mélangés dans une notable proportion avec le cuivre pyriteux. Les minerais pyriteux les plus riches et les plus purs viennent d'Angleterre, d'Australie, du cap de Bonne-Espérance, de la côte d'Afrique, de la Toscane et de la Norwège. (M. Rivot.)

#### TRAITEMENT DES MINERAIS SULFURÉS.

Avant d'entrer dans les détails des procédés métallurgiques, nous donnerons la théorie des opérations auxquelles on soumet la pyrite cuivreuse pour en retirer le cuivre métallique.

Le minerai est d'abord débarrassé, par des préparations mécaniques, de la gangue avec laquelle il est mélangé.

On le soumet ensuite au grillage. Une partie du soufre se volatilise, tandis que l'autre se dégage à l'état d'acide sulfureux ou forme de l'acide sulfurique qui s'unit aux oxydes de fer et de cuivre. On enlève, par des lavages, les sulfates de fer et de cuivre ainsi formés; on laisse séjourner les eaux de lavage avec de la ferraille qui précipite le cuivre, qu'on soumet ensuite à un raffinage.

Pendant le grillage, l'arsenic se dégage en partie à l'état d'acide arsénieux et de sulfure d'arsenic; le reste de l'arsenic forme des arséniates métalliques. Le fer et le cuivre s'oxydent partiellement; une certaine quantité de pyrite échappe à l'action de l'oxygène.

Le minerai grillé est fondu avec du charbon et une matière siliceuse; une partie de l'oxyde de cuivre est réduite, et le cuivre s'unit aux sulfures non décomposés pour produire ce que l'on appelle des *mattes*, tandis que l'oxyde de fer se combine avec la silice, et forme un silicate irréductible par le charbon. Cette réaction est fondée sur ce que le cuivre a plus d'affinité pour le soufre que n'en a le fer, tandis que le fer a plus d'affinité pour l'oxygène, surtout en présence de l'acide silicique, le protoxyde de fer étant une base énergique.

La silice joue donc un rôle des plus importants dans la métallurgie du cuivre ; elle se combine avec le protoxyde de fer et le préserve ainsi de la réduction, tandis que le deutoxyde de cuivre est réduit et finit par abandonner tout son cuivre à la matte : ainsi, par un grillage en présence de la silice et du charbon, le cuivre reste dans les mattes, tandis que le fer passe dans les scories. C'est là le principe de la métallurgie du cuivre.

La première matte renferme déjà moins de fer et moins de soufre que le minerai de cuivre ; on la soumet alors à une série de grillages, dont le nombre s'élève jusqu'à huit ou dix, quand l'opération s'exécute en tas à l'air libre, ou entre trois murs, sur une aire battue, ce qui s'appelle *griller en cases*.

Pendant ces grillages répétés, les mattes se débarrassent peu à peu des corps étrangers, et l'on obtient par une dernière fonte du cuivre noir.

Le cuivre noir est soumis au raffinage, qui lui enlève le soufre, le fer, le plomb, l'antimoine qu'il contient, et le transforme en *cuivre rosette*.

La purification du cuivre se fait souvent par une méthode qui présente beaucoup d'analogie avec la compellation. C'est par l'addition du plomb, en quantité ménagée, qu'on raffine les cuivres noirs très-impurs, comme ceux que les usines françaises achètent en assez grande abondance dans l'Asie Mineure, le Pérou et le Chili. Tous les métaux étrangers, plus oxydables que le cuivre, se trouvent scorifiés à l'aide de l'oxyde de plomb.

Ces principes généraux étant une fois posés, nous donnerons quelques détails sur les opérations principales dont se compose le traitement des minerais de cuivre sulfurés.

### I. GRILLAGE DES MINÉRAIS.

Le grillage des minerais de cuivre peut se faire par trois procédés :

1° Le *grillage en tas*, qui s'applique ordinairement aux minerais contenant assez de pyrite de fer ou de bitume (schistes cuivreux) pour que la combustion puisse continuer lorsque le tas est allumé ;

2° Le *grillage dans les fourneaux à réverbère*, qui convient aux minerais riches en cuivre et qui ne contiennent pas assez de pyrite pour brûler seuls ;

3° Le *grillage dans des cases entre trois murs*, qui n'est plus guère appliqué qu'au grillage des mattes.

Dans le *grillage en tas*, on construit une espèce de meule qui ressemble à celles que les charbonniers établissent dans les forêts ; le minerai est amoncelé sur un lit de bois, et l'on ménage dans la masse des ouvertures qui fournissent l'air nécessaire à la combustion ; une cheminée centrale laisse dégager les produits gazeux.

Lorsque la meule est construite, on y met le feu, en ayant soin de boucher, avec du minerai, les ouvertures qui proviennent de l'affaissement

qui s'opère dans la masse, à mesure que le bois brûle. Après quelques jours de combustion, il se fait une véritable distillation de soufre, et ce corps se rend dans des trous que l'on a pratiqués à la partie supérieure de la meule, dans le menu minéral qui en forme la couche extérieure. Un tas de grillage composé de 5 000 quintaux de minéral, reste en feu pendant six mois, et permet de récolter de 12 à 15 kilogrammes de soufre par jour. Du reste, les quantités de soufre obtenues varient avec les saisons, les vents et la conduite du feu.

Le grillage dans les fours à réverbère est beaucoup plus rapide que le précédent. Le minéral est porté à une température très-élevée, mais qui cependant ne doit pas déterminer la fusion de la masse que l'on remue d'heure en heure pour en faciliter le grillage.

Pendant cette opération, le minéral ne change pas sensiblement de poids, car il gagne en oxygène ce qu'il a perdu en soufre et en arsenic; il se transforme en une matière noire pulvérulente.

Le grillage produit des substances volatiles très-riches en acide sulfureux, en acide arsénieux, qui nuisent à l'agriculture, et que l'on nomme *fumées de cuivre* : on peut les condenser en partie, en les faisant passer dans des canaux où l'on introduit de l'eau sous forme de pluie fine. Mais, pour ne pas arrêter le tirage, il est nécessaire de ne faire tomber la pluie d'eau que dans les compartiments où le courant gazeux a la même direction que l'eau qui tombe; il faut, en outre, que les dimensions de ces compartiments soient telles, que l'eau tombant y acquière une vitesse moyenne supérieure à celle du courant gazeux; alors l'eau active le tirage, loin de le ralentir.

## II. PRÉPARATION DU CUIVRE NOIR.

Le minéral grillé contient des oxydes de cuivre, de fer, et des sulfures qui ont échappé au grillage. Les opérations que nous allons décrire ont pour but de convertir le soufre des sulfures en acide sulfureux, l'oxyde de fer en silicate de fer irréductible par le charbon, et de transformer l'oxyde de cuivre en *cuivre noir*.

Dans le traitement des minerais de cuivre pyriteux peu riches en cuivre, il n'est pas possible d'obtenir, par un seul grillage ou une seule fonte, du cuivre noir, en laissant le fer dans les scories. Il est même essentiel que les premiers grillages laissent du soufre dans le minéral, afin que, dans la fusion, tout le cuivre puisse se concentrer dans la matte, en raison de la grande affinité du cuivre pour le soufre. Si le minéral était trop grillé, une portion notable de cuivre passerait dans les scories à l'état d'oxyde. Après cette fonte pour matte, on peut griller plus complètement la matte obtenue, parce qu'on s'est déjà débarrassé de la majeure partie du fer. Quant aux scories de la deuxième fonte, elles contiennent du cuivre, mais on les repasse dans le lit de fusion de la fonte pour matte.

*Fonte pour cuivre noir au fourneau à manche.*

La fusion peut s'opérer au fourneau à manche.

Le minerai est mélangé à une certaine quantité de quartz qui doit scorfier l'oxyde de fer, et à 50 pour 100 environ de scories qui proviennent des opérations précédentes, et qui facilitent la fusion ; il faut ajouter une quantité suffisante de quartz, sinon une partie de l'oxyde de fer se réduit, et forme des dépôts qui s'attachent au fond du fourneau : les ouvriers disent alors que les scories sont trop *sèches* ; si la silice est en trop grand excès, les scories deviennent pâteuses, et, dans ce cas, l'oxyde de fer se trouve encore réduit.

On obtient ainsi une *matte* qui est plus riche en cuivre que le minerai grillé, et que l'on coule en pains ronds qui sont cassés en petits fragments.

Cette *matte* est ensuite soumise à dix grillages consécutifs dans des cases fermées de trois côtés par des murailles. Pendant ces opérations, le soufre du sulfure de fer passe à l'état d'acide sulfureux ; l'oxyde de fer se combine avec la silice ; le cuivre se concentre dans les *mattes*.

Après les dix feux, la *matte* est fondue au fourneau à manche avec des scories et une certaine quantité de quartz, et donne du cuivre noir.

*Fusion du cuivre noir au four à réverbère.*

Cette méthode qui est employée en Angleterre, diffère de la précédente, en ce que les *mattes* sont soumises à des fusions et des grillages alternatifs, et non à des grillages terminés par une seule fusion.

La fusion s'opère dans des fourneaux représentés par la figure 40. La sole est faite de sable infusible ; elle est légèrement inclinée vers la porte de côté, pour faciliter la sortie des *mattes* et sa forme est à peu près celle d'une ellipse tronquée aux deux extrémités de son grand axe. *a, a*, sont des trous placés devant chaque porte *t*, qui servent à faire tomber le minerai grillé dans l'arche A. Les fourneaux sont surmontés de trémies de fer T, T, servant à charger le minerai. Ils sont quelquefois composés de trois étages ; la dessiccation et le grillage se font sur les deux étages supérieurs, et la fonte s'opère à l'étage inférieur.

La fusion au four à réverbère peut se partager en plusieurs opérations.

1° Fusion du minerai grillé, qui donne une première *matte* et des scories.

Les ouvriers chargent le minerai grillé dans les trémies ; ils ajoutent une certaine quantité de scories pour augmenter la fusibilité du mélange, et, si la nature du minerai l'exige, ils introduisent dans la masse une certaine quantité de chaux et de fluorure de calcium qui agissent comme fondants. Après un certain nombre de charges, et lorsque la fusion est complète, le fondeur fait sortir les scories par les portes de de-

vant ; et, quand la matte arrive au niveau de la porte, il ouvre le trou de coulée, et la fait tomber dans une fosse remplie d'eau.

La matte ainsi grenillée est d'un gris d'acier ; elle contient ordinairement 33 pour 100 de cuivre. Elle est environ quatre fois plus riche que le minerai.

2° La première matte est soumise au deuxième grillage, qui s'exécute

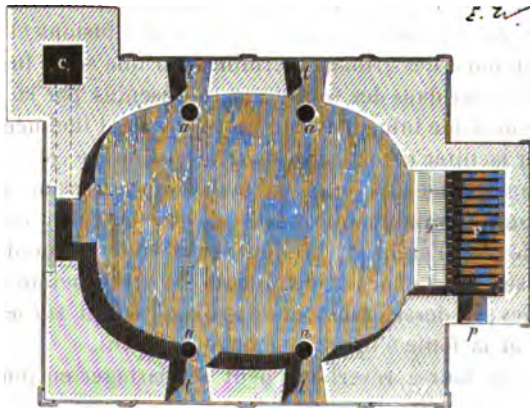
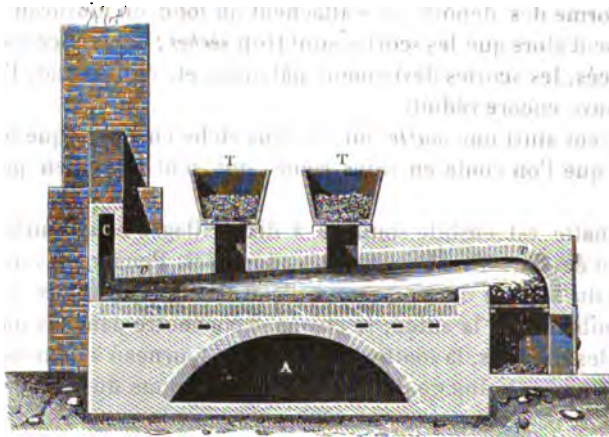


Fig. 40.

comme le premier, dans un fourneau à réverbère, où la masse est remuée continuellement. A mesure que le grillage s'opère, la fusibilité de la matte diminue progressivement.

3° Le produit du second grillage est fondu avec des scories provenant des opérations précédentes, et coulé dans une fosse pleine d'eau. Cette

matte est d'un gris clair, bleuâtre à sa surface; elle contient environ 60 pour 100 de cuivre.

4° La matte provenant de la seconde fusion est soumise à un nouveau grillage et à une fusion; elle donne du *cuivre noir*, qui contient de 70 à 80 pour 100 de cuivre pur.

Le cuivre noir est soumis, dans les usines anglaises, au *rôtissage*.

Cette opération consiste à chauffer le cuivre noir à une température rouge, mais insuffisante pour le faire entrer en fusion.

Le rôtissage du cuivre est une sorte de cémentation pendant laquelle le cuivre se débarrasse, par l'action de l'oxygène de l'air, du fer et du soufre qu'il contenait encore.

Dans quelques usines anglaises, on fait rôtir la deuxième matte coulée en lingots et on ne la grenaille pas; on donne un coup de feu pour opérer la fusion, et l'on coule de nouveau la masse en lingots que l'on soumet à un second rôtissage. La matière fondue après trois rôtissages successifs donne le cuivre noir qui est ensuite raffiné.

Le traitement des minerais de cuivre est parvenu, dans le pays de Galles, à un haut degré de perfection. On traite, dans les usines galloises, des minerais indigènes (qui proviennent surtout des comtés de Cornouailles et de Devon), et une égale quantité de minerais étrangers venant de toutes les parties du monde. Tous ces minerais présentent une composition très-variée: on y trouve à peu près toutes les espèces minérales contenant du cuivre en quantité exploitable; cependant la plus abondante de ces espèces est la pyrite cuivreuse. On traite aussi, dans les usines galloises, différents produits d'art, tels que des mattes cuivreuses du Chili, des battitures de cuivre, des scories, etc.

Le quartz et la pyrite de fer forment la presque totalité de la gangue des différents minerais. Les *fondants*, que l'on ajoute aux minerais dans la proportion de 11 pour 100 environ, sont le spath fluor et des mélanges de silice, d'alumine et de chaux qui, le plus souvent, sont empruntés aux parois mêmes des fourneaux.

Le combustible employé dans les usines galloises est un anthracite menu, qu'on mélange avec un quart ou un tiers de houille collante. Ce combustible, en menus fragments, ne peut être brûlé sur les grilles ordinaires; les grilles des fours gallois sont formées par les cendres qui s'agglomèrent en formant des masses vitreuses, présentant de nombreuses fissures, à travers lesquelles pénètre l'air nécessaire à la combustion. Les masses de cendres vitrifiées sont supportées seulement par quelques barres de fer très-écartées; on fait tomber de temps en temps une partie de ces masses dans le cendrier, et l'on ajoute du combustible nouveau. L'air, traversant dans des foyers ainsi disposés une épaisse couche de charbon, se change complètement en oxyde de carbone; ce gaz vient brûler au contact des matières qui se trouvent sur la sole du four, au moyen de courants d'air convenablement ménagés par des ouvertures placées au niveau de la sole. Ainsi l'anthracite, qui brûle presque sans

flamme, est transformé, de cette manière, en un combustible gazeux, l'oxyde de carbone.

### III. RAFFINAGE DU CUIVRE NOIR.

Le cuivre noir contient une certaine quantité de soufre, de fer, et quelquefois de plomb et d'antimoine. L'affinage a pour but de lui enlever ces corps étrangers.

Le soufre est volatilisé à l'état d'acide sulfureux par un grillage ménagé. Le fer, le plomb et l'antimoine sont aussi oxydés et scorifiés par un grillage en présence d'une substance quartzeuse. On ajoute souvent du plomb, dans le raffinage du cuivre, afin de faciliter la séparation des corps étrangers.

Pour enlever tout le soufre et le fer contenus dans le cuivre, on est ordinairement obligé de *dépasser* l'affinage, c'est-à-dire de former une certaine quantité de protoxyde de cuivre qui entre en dissolution dans le métal; on réduit l'oxyde qui s'est formé en ajoutant du charbon; mais il faut éviter que le contact du charbon et du cuivre ne soit trop prolongé, parce que le métal deviendrait aigre et cassant.

En Angleterre, l'affinage du cuivre se fait dans des fourneaux à réverbère.

Lorsque l'ouvrier reconnaît que l'oxydation a été poussée assez loin, et que le soufre et les métaux étrangers ont été complètement oxydés, il recouvre la surface du bain avec du charbon et remue le métal avec des perches de bouleau. Sous l'influence du charbon, le protoxyde de cuivre tenu en dissolution dans le métal se trouve réduit; il se fait une vive effervescence, et l'on reconnaît que la réduction de l'oxyde de cuivre est complète au moyen d'essais que l'on prend de temps en temps.

Quand le grain du cuivre est très-fin, que sa cassure est soyeuse, et que le métal est d'un beau rouge, on regarde l'opération comme terminée.

Si par l'action trop prolongée du charbon, le métal redevenait cassant, à cause de la formation d'une certaine quantité de carbure de cuivre, l'ouvrier devrait enlever tout le charbon qui recouvre le bain, et exposer le cuivre pendant quelque temps à l'action de l'air: le métal reprendrait alors toute sa malléabilité.

Les charges de cuivre dans le fourneau de raffinage sont de 3,000 à 5,000 kilogrammes; l'opération dure environ vingt heures.

#### *Raffinage du cuivre pour rosettes.*

Le commerce exige souvent que le cuivre soit recouvert d'une couche de protoxyde de cuivre, qui est une garantie de la pureté du métal; c'est à ce cuivre que l'on donne le nom de *cuivre rosette*.

Le cuivre noir provenant des fourneaux à manche et que l'on destine à

la fabrication du cuivre rosette, est affiné dans un fourneau à réverbère, qui se rapproche par sa forme des fourneaux de coupellation.

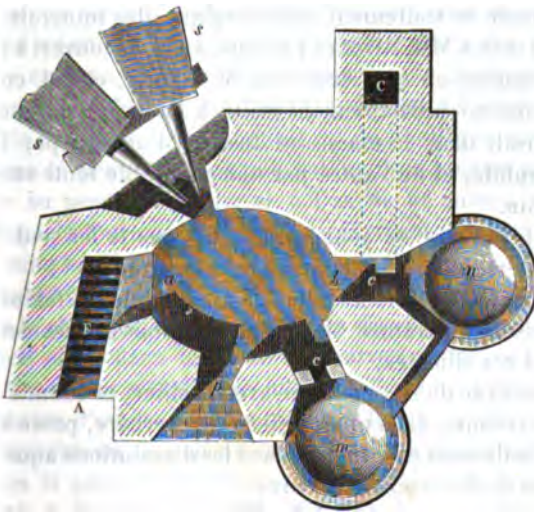
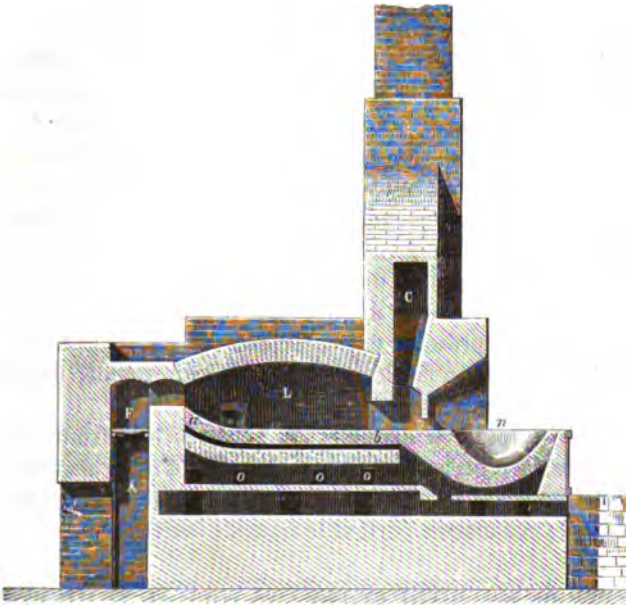


Fig. 41.

Le bassin qui doit contenir le cuivre est revêtu d'une brasque *ab* composée d'argile, de sable et de charbon (*fig. 41*); on en forme trois couches.



Les bassins de percée sont également construits avec une brasque composée d'argile et de poussier de charbon.

On introduit du cuivre noir dans le fourneau, et on le chauffe très-lentement pour dessécher peu à peu la brasque des bassins.

Lorsque le cuivre est parfaitement fondu, on fait agir les soufflets *s, s*, et l'on voit bientôt se former, à la surface du métal, des scories que l'on enlève aussitôt par la porte *p*. Cette opération porte le nom de *premier décrassage*. C'est alors que commence véritablement le raffinage : le vent de la tuyère venant frapper le bain métallique, oxyde facilement les métaux étrangers; après un second décrassage, la formation des scories cesse entièrement; à ce moment le cuivre ne contient plus de fer; il se manifeste une vive ébullition due à la combustion du soufre qui passe à l'état d'acide sulfureux : on dit alors que le cuivre est *travaillé*.

Lorsque le cuivre présente des caractères de pureté que les ouvriers apprécient facilement, on fait les *percées*, et le cuivre coule dans les bassins de réception *m, n*.

Le métal se refroidit lentement; on accélère le refroidissement en soufflant à la surface du bain, ou même en y jetant une certaine quantité d'eau qui détermine la production de masses solides, que l'on enlève successivement; ces masses portent le nom de *rosettes*.

#### PROCÉDÉ DE MM. RIVOT ET PHILLIPS POUR LE TRAITEMENT MÉTALLURGIQUE DES MINÉRAIS DE CUIVRE.

Le nouveau mode de traitement métallurgique des minerais de cuivre sulfuré que l'on doit à MM. Rivot et Phillips, a été découvert à l'occasion d'un procédé imaginé en Angleterre par M. Napier, et qui consistait à soumettre le minerai préalablement grillé à l'action d'un courant voltaïque, qui arrivait dans la masse en fusion, d'un côté par la sole du fourneau en graphite, et de l'autre par une plaque de fonte suspendue à la surface du bain.

MM. Rivot et Phillips se sont assurés : 1° que le fer seul réduit le cuivre, sans l'intervention d'un courant voltaïque ;

2° Que le fer agit sur plusieurs silicates métalliques en fusion, comme il agit à une basse température sur les dissolutions salines des métaux que contiennent ces silicates;

3° Que le protoxyde de fer, combiné avec la silice, et soumis à l'action d'une flamme oxydante, dans un fourneau à réverbère, passe à l'état de peroxyde plus facilement encore que dans les dissolutions aqueuses d'un sel de protoxyde de fer exposées à l'air ;

4° Que le fer plongé dans un triple silicate de cuivre, de chaux et de sesquioxyde de fer, ne précipite pas la plus faible quantité de cuivre avant que tout le sesquioxyde de fer ait été ramené au minimum; d'où il suit qu'une grande partie du fer introduit dans un bain de silicate de sesquioxyde de fer s'y dissoudrait en pure perte.

MM. Rivot et Phillips ont donc été conduits, en partant des réactions que nous venons d'indiquer, à remplacer une partie de l'action du fer par celle du charbon. Quand ce dernier corps a ramené à l'état métallique une grande partie du cuivre, et que la masse est en pleine fusion, on fait agir le fer en barres sur le silicate de protoxyde de fer, de chaux et de cuivre, ne contenant plus que 2 à 3 pour 100 de cuivre. Alors la consommation du fer, au lieu de dépasser le poids du cuivre obtenu, comme cela avait lieu dans le procédé anglais, ne s'élève pas au-dessus des 15 centièmes du poids du cuivre.

Les minerais qui se composent, comme ceux de Cornouailles, de cuivre pyriteux à gangue de quartz et de pyrite de fer, sont soumis à un traitement qui se divise en trois opérations :

*1° Broyage du minerai.*

Cette opération a pour but de rendre le grillage très-facile. Elle est peu coûteuse, et s'exécute au moyen de meules verticales.

*2° Grillage des minerais pulvérisés.* — On l'opère dans un fourneau à réverbère analogue à ceux qu'on emploie dans les usines anglaises. Il faut avoir soin, dans cette opération, d'éviter que le minerai ne s'agglomère.

On termine le grillage par un coup de feu, afin de décomposer les sulfates qui se sont formés.

L'expérience a prouvé que le soufre peut être chassé presque complètement, de sorte que le cuivre obtenu par la fusion ne contient pas plus de 4 à 5 millièmes de soufre.

*3° Fusion du minerai grillé.* — On l'exécute dans un fourneau à réverbère, avec addition de chaux ou d'autres fondants; la réduction de l'oxyde de cuivre a lieu par l'action simultanée du charbon et du fer.

Pour opérer la fusion, le minerai grillé est mélangé avec la quantité convenable de chaux ou de fondants, et de houille maigre en petits morceaux, dans la proportion en poids de 2/3 de houille pour 1 d'oxygène à enlever au peroxyde de fer et à l'oxyde de cuivre. Ce mélange est chargé dans le fourneau, et porté rapidement à la fusion; ce qui exige quatre à cinq heures.

Lorsque la fusion est complète, une forte proportion de cuivre est réduite par le charbon, et l'autre reste en dissolution dans le bain.

On place alors dans la scorie des barres de fer convergentes vers la porte de travail, et maintenues horizontales et de champ, de manière à être couvertes d'une couche de matières fondues. Cette opération s'exécute facilement au moyen de cannelures ménagées par retraits de briques dans la paroi du fourneau opposée à la porte de travail. Le fourneau établi à Grenelle par MM. Rivot et Phillips recevait six barres pesant environ 40 kilogrammes et présentant une surface de 1 000 centimètres carrés; la quantité de scories correspondant à cette surface a varié de 200 à 220 kilogrammes. Pour éviter l'action oxydante des flammes du fourneau, la surface du bain était couverte d'un peu de houille menue.

Après une action de trois à quatre heures, on a enlevé les barres, et l'on a fait couler le cuivre et la scorie dans un bassin latéral. La teneur des scories finales ne dépassait pas 5 à 6 millièmes de cuivre. Le cuivre contenait moins de 4 millièmes de fer, et 2 ou 3 millièmes de soufre; il se rapportait par sa qualité aux cuivres marchands.

La consommation du fer a varié, dans les expériences, de 3 à 6 kilogrammes. Elle dépend, du reste, de la quantité de scories sur laquelle on fait agir le fer.

Nous avons décrit ce procédé qui présente de l'intérêt au point de vue théorique, mais nous devons dire que la pratique ne s'est pas encore prononcée sur son importance réelle.

---

Au lieu de calciner le minerai et de le réduire par le fer à une haute température, M. Brankort a proposé de le laver, après la calcination, et de décomposer par le fer la dissolution obtenue.

Récemment M. Fitzgerald s'est servi d'un courant galvanique pour activer la précipitation du cuivre par le fer. Au lieu de faire couler les dissolutions cuivriques sur des rognures de fer placées dans les tonnes, on établit un contact entre les différents morceaux de fer, et on les met en communication avec un fil métallique isolé qui dépasse la partie supérieure de la cuve. On couvre le fer avec du chanvre ou avec des déchets de coton imbibés de sulfate de protoxyde de fer, puis le tout est recouvert d'une couche de plâtre, afin de produire un diaphragme poreux au-dessus du fer jouant le rôle d'élément positif. Le circuit est fermé en déposant sur le plâtre le fer sur lequel doit se précipiter le cuivre. La dissolution se trouve de même au-dessus du diaphragme de plâtre. Plusieurs tonnes ainsi disposées sont réunies, et la réduction du cuivre est, à ce qu'il parait, très-prompte.

---

## MERCURE.

ÉQUIVALENT : Hg = 1250,00.

Le mercure est le seul métal liquide à la température ordinaire. Il est presque aussi blanc et aussi éclatant que l'argent. Soumis à une température de 40° au-dessous de 0, il se solidifie et cristallise en octaèdres. Pendant l'expédition du capitaine Parry dans les mers du Nord, on a pu examiner les propriétés physiques du mercure solide, et l'on a reconnu que ce métal prend place à côté du plomb et de l'étain, pour la malléabilité, la ductilité et la ténacité. Les expériences de M. Thilorier ont confirmé et étendu les résultats observés par le capitaine Parry. En soumettant au froid produit par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther plusieurs kilogrammes de mercure, M. Thilorier a constaté que ce métal peut être laminé, et qu'il est facile d'en faire des médailles dont quelques unes furent même frappées au balancier. Le mercure solidifié produit, lorsqu'on le met sur la peau, la même sensation qu'un corps chaud, et la désorganise presque immédiatement.

Le mercure n'a ni odeur ni saveur sensibles ; il est très-dilatable : de 0° à 100°, sa dilatation est à peu près proportionnelle aux quantités de chaleur qu'il absorbe. La densité du mercure à 0° est égale à 13,596 ; celle du mercure solidifié est 14,391.

Le mercure peut absorber une certaine quantité d'air et d'eau dont on ne le débarrasse que par une ébullition prolongée. Ce métal bout à la température de 350° du thermomètre à air ; la densité de sa vapeur est égale à 6,976. (M. DUMAS.)

Le mercure n'émet pas sensiblement de vapeurs quand il est suffisamment refroidi ; ses vapeurs sont très-sensibles à la température de 20 ou 25° ; la présence de la vapeur d'eau facilite beaucoup son évaporation.

(M. STROMEYER.)

On peut constater facilement que la vapeur de mercure n'obéit pas à la loi du mélange des gaz et des vapeurs, en suspendant une feuille d'or dans un flacon qui contient une certaine quantité de mercure. Le flacon étant abandonné dans un air tranquille, à une température peu élevée, on reconnaît, au bout de plusieurs jours, que la feuille d'or n'a blanchi que sur une longueur de quelques centimètres dans la partie voisine du mercure ; le reste a conservé la couleur ordinaire de l'or. Ces observations curieuses sur la limite d'une atmosphère mercurielle à une basse température sont dues à M. Faraday.

Le mercure exerce une action lente, mais délétère, sur l'économie animale, et produit des tremblements et des salivations, que l'on re-

marque souvent chez les ouvriers exposés au contact direct du mercure ou aux vapeurs mercurielles.

Lorsque le mercure est pur, il ne mouille presque aucun corps ; cette propriété peut servir à reconnaître sa pureté. Mais lorsqu'il tient en dissolution des métaux étrangers, tels que le cuivre, l'étain, le plomb, il mouille les vases de verre : on dit alors qu'il *fait la queue* ; en promenant le mercure impur sur du verre, on le voit se diviser en globules allongés qui laissent derrière eux une pellicule grise adhérente au verre.

Le mercure amalgamé à 1/4000 de plomb forme dans les tubes une surface plane ; on peut s'en servir pour graduer des instruments de verre.

Le mercure, agité avec certaines dissolutions salines, comme celles du chlorure de calcium, du chlorhydrate d'ammoniaque, du salpêtre, etc., se divise en une foule de petits globules qui ont souvent quelque peine à se réunir.

Le mercure exposé à l'air se ternit peu à peu et se recouvre d'une pellicule grisâtre qui adhère au verre et qui est formée d'oxyde de mercure intimement mêlé avec un excès de métal ; en effet, si l'on recueille cette matière et qu'on la chauffe avec précaution dans un courant d'azote, du mercure se volatilise et il reste de l'oxyde rouge de mercure. Lorsqu'on le mélange avec des corps gras, il prend une couleur grise plus ou moins foncée, *s'éteint* et se convertit en un corps noir, que quelques chimistes ont considéré comme du protoxyde de mercure, mais qui paraît être du mercure très-divisé.

Lorsqu'on chauffe le mercure au contact de l'air à la température de 350°, on détermine son oxydation et il se produit du deutoxyde de mercure. Le mercure ne décompose l'eau à aucune température.

L'acide azotique attaque le mercure à froid, et forme de l'azotate de protoxyde de mercure, lorsque le mercure est en excès ; mais à chaud lorsque l'acide est en excès, il se produit toujours de l'azotate de bi-oxyde de mercure.

L'acide sulfurique étendu est sans action sur le mercure ; mais il le dissout à chaud, lorsqu'il est concentré ; il se dégage de l'acide sulfureux, et il se forme, suivant les proportions d'acide et de métal, du sulfate de protoxyde ou de deutoxyde de mercure.

Le mercure n'est pas sensiblement attaqué par l'acide chlorhydrique gazeux ; si l'action de l'air intervient, il se forme de l'eau et du chlorure de mercure.

(M. REGNAULT.)

Le mercure s'allie avec un grand nombre de métaux ; ces alliages sont appelés *amalgames*.

**PRÉPARATION DU MERCURE A L'ÉTAT DE PURETÉ.** — On profite de la volatilité du mercure pour le distiller et le débarrasser des métaux étrangers qu'il tient souvent en dissolution.

Les métaux étrangers passent en quantité notable à la distillation, de sorte que cette opération n'est utile que pour purifier du mercure très-impur ; le plus souvent on purifie le mercure sans le distiller, en l'agi-

tant simplement avec de l'acide azotique étendu qui dissout les métaux et les oxydes qu'il peut tenir en dissolution; on laisse agir l'acide au moins pendant vingt-quatre heures; il se produit d'abord de l'azotate de mercure qui est décomposé par les métaux étrangers: ces métaux entrent alors en dissolution et le mercure se précipite. Le mercure peut aussi être débarrassé de l'étain avec lequel il est quelquefois mêlé, en le faisant chauffer légèrement avec de l'acide chlorhydrique du commerce, qui dissout l'étain sans attaquer le mercure.

On distille en général le mercure dans les bouteilles de fer forgé qui servent à transporter ce métal, et qui dans ce cas font l'office de cornues; la bouteille communique avec un récipient au moyen d'un canon de fusil courbé. Dans les laboratoires, cette distillation se fait souvent dans des cornues de verre ordinaire.

La présence de certains métaux, comme le plomb, l'étain, retarde beaucoup la distillation du mercure, tandis que d'autres métaux, comme le platine, paraissent l'accélérer (M. MILLON.) Les métaux qui retardent la distillation du mercure sont les métaux oxydables, comme le plomb et l'étain, qui viennent former une pellicule d'oxyde à la surface des bains métalliques; les premières bulles de vapeur qui se forment traversent difficilement cette pellicule; une couche d'huile ou d'une matière résineuse agit de la même manière.

(M. BARRESWIL.)

USAGES. — Parmi les nombreux emplois du mercure, les principaux sont les suivants: l'extraction des métaux précieux par amalgamation, la dorure, la préparation du cinabre, l'étamage des glaces, la construction des thermomètres, baromètres, manomètres, etc. Ce sont les mines d'or et d'argent qui en emploient les plus grandes quantités. La mine de San-José, à 60 milles de San-Francisco, en consomme annuellement 30,000 bouteilles (1). En Californie on en consomme chaque année environ 100,000 kilogrammes, qui servent à séparer l'or de la gangue quartzeuse dans laquelle il se trouve.

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC L'OXYGÈNE.

Le mercure se combine avec l'oxygène en deux proportions: on connaît un protoxyde  $Hg^2O$ , et un deutoxyde  $HgO$ .

PROTOXYDE DE MERCURE.  $Hg^2O$ .

Hg <sup>2</sup> .....	2500,00	.....	96,15
O.....	100,00	.....	3,85
	<u>2600,00</u>		<u>100,00</u>

Cet oxyde est très-peu stable, mais il forme des sels bien définis; lorsqu'on précipite un sel de protoxyde de mercure par la potasse, on ob-

(1) Les bouteilles de mercure contiennent de 35 à 38 kilogrammes de métal.

tient un précipité noir qui est ordinairement un mélange de mercure et de deutoxyde. En regardant ce précipité à la loupe, on y reconnaît facilement la présence du mercure métallique. (M. GUIBOURT.)

Le protoxyde de mercure peut être isolé en traitant à froid, par une dissolution concentrée de potasse, du protochlorure de mercure préparé par voie humide; on doit opérer à l'abri de la lumière solaire.

On l'obtient encore en versant lentement dans une dissolution alcoolique de potasse, de l'azotate de protoxyde de mercure. (M. DUFLOS.)

Le protoxyde de mercure est une poudre noire, insoluble dans l'eau, qui se décompose en mercure et en deutoxyde, sous l'influence de la lumière ou d'une température de 100°. Il ne forme pas d'amalgame avec l'or ou l'argent, lorsqu'il ne contient pas de mercure libre.

#### DEUTOXYDE DE MERCURE. HgO.

Hg. ....	1250,00	.....	92,59
O. ....	100,00	.....	7,41
	<u>1350,00</u>		<u>100,00</u>

Le deutoxyde de mercure peut être jaune ou rouge; on s'est assuré que, sous ces deux états, il manifeste quelques propriétés différentes: ainsi l'oxyde jaune non calciné est attaqué par le chlore avec beaucoup plus de facilité que l'oxyde rouge.

L'oxyde jaune se combine à froid avec l'acide oxalique, tandis que l'oxyde rouge n'est pas attaqué par cet acide. Une dissolution alcoolique de bichlorure de mercure convertit l'oxyde jaune en oxychlorure noir, tandis qu'elle n'agit pas sur l'oxyde rouge. (M. MILLON.)

L'oxyde de mercure est légèrement soluble dans l'eau; cette dissolution verdit le sirop de violette; chauffé à une température peu élevée, cet oxyde prend une teinte brune presque noire, mais reprend sa couleur primitive par le refroidissement; vers 400° il se décompose en oxygène et en mercure.

Cet oxyde doit être considéré comme un oxydant assez énergique; il détone quand on le chauffe avec du soufre; il transforme le chlore en acide hypochloreux, et l'acide sulfureux en acide sulfurique.

La lumière le décompose lentement, en dégage de l'oxygène et le ramène à l'état métallique.

L'oxyde rouge de mercure a des usages en médecine; il entre dans la composition de plusieurs pommades employées surtout pour le traitement des maladies des yeux.

**PRÉPARATION.** — Le deutoxyde de mercure peut être préparé par différentes méthodes:

1° On l'obtient parfaitement pur en introduisant du mercure dans un matras, et en portant ce métal à une température assez élevée pour qu'il soit constamment en ébullition; le col du matras est long et effilé,

afin que les vapeurs mercurielles se condensent sur ses parois sans qu'il y ait perte. Le mercure absorbe l'oxygène de l'air et se transforme peu à peu en petites écailles cristallines d'un beau rouge foncé, que les anciens chimistes nommaient *précipité per se*.

2° On prépare encore l'oxyde de mercure rouge et cristallisé, en soumettant l'azotate de mercure à une calcination ménagée. L'état de ce sel exerce une grande influence sur les propriétés physiques du deutoxyde de mercure. L'azotate de mercure en poudre donne un oxyde pulvérulent jaune orangé. L'azotate en gros cristaux fournit aussi un oxyde d'un jaune orangé, mais cristallin. Pour avoir le deutoxyde rouge et cristallin, comme l'exige le commerce, il faut calciner de l'azotate de deutoxyde de mercure cristallisé en petits cristaux. (GAY-LUSSAC.)

3° On peut produire de l'oxyde rouge de mercure par voie humide, en décomposant par des lavages prolongés de l'acétate de deutoxyde de mercure ou de l'acétate de mercure tribasique; ou bien en traitant par les alcalis les oxychlorures de mercure qui ont pour formules :  $\text{HgCl}$ ,  $4\text{HgO}$  et  $\text{HgCl}$ ,  $2\text{HgO}$ . Ainsi préparé, l'oxyde de mercure conserve la forme cristalline des oxychlorures dont il provient. (M. MILLON.)

4° L'oxyde de mercure anhydre peut être obtenu encore par voie humide, en décomposant du bichlorure de mercure par un excès de potasse, de soude ou d'eau de chaux. L'oxyde préparé par cette dernière méthode est toujours jaune et amorphe.

#### CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES SELS DE MERCURE.

Les sels de mercure au minimum et au maximum possèdent un certain nombre de caractères communs; ils peuvent être neutres, acides ou basiques. Les sels neutres rougissent la teinture de tournesol.

Tous les sels de mercure sont volatils ou décomposables par une chaleur modérée : les métaux facilement oxydables, tels que le fer, le zinc, le cuivre, l'étain, le plomb, précipitent le mercure de ses dissolutions le plus souvent à l'état d'amalgame.

Le zinc ne décompose pas le protochlorure et le sulfate de protoxyde de mercure, même lorsque ces sels ont été récemment précipités et sont en suspension dans l'eau.

Le protochlorure d'étain réduit avec facilité les sels de mercure.

La présence des matières organiques masque souvent les réactions des sels de mercure, mais le cuivre précipite toujours le mercure à l'état métallique. Chauffés avec de la potasse, de la soude ou de la chaux, ces sels sont décomposés, et il s'en sépare du mercure coulant, facile à distinguer de tous les autres métaux.

Lorsque la quantité de mercure mise en liberté est très-faible, on introduit une feuille d'or dans le tube qui sert à l'expérience; si la substance contient du mercure, l'or est blanchi par la vapeur de ce métal.



### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE MERCURE.

Le meilleur moyen d'obtenir un sel de mercure au minimum est de traiter à froid le mercure en excès par l'acide azotique.

Les sels neutres sont incolores; ils prennent une teinte jaune en devenant basiques.

Quelques sels de protoxyde de mercure sont décomposés par l'eau; il se forme un sel acide qui reste en dissolution, et un sel basique qui se précipite.

Ces sels produisent avec les réactifs les précipités suivants :

*Potasse.* — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

*Ammoniaque.* — Même réaction.

*Carbonates de potasse.* — Précipité jaune sale, noircissant par l'ébullition.

*Carbonate d'ammoniaque.* — Précipité gris, devenant noir par un excès de réactif.

*Phosphate de soude.* — Précipité blanc de phosphate de mercure.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc.

*Cyanoferride.* — Précipité rouge brun, devenant blanc avec le temps.

*Tannin.* — Précipité jaune.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

*Acide sulfhydrique.* — Précipité noir.

*Zinc.* — Précipité gris, qui est un amalgame de zinc.

*Cuivre.* — Précipité blanc qui forme sur le cuivre une tache blanche disparaissant par l'action de la chaleur.

*Acide chlorhydrique et chlorures.* — Précipité blanc de protochlorure de mercure, insoluble dans l'eau et dans les acides, soluble dans l'eau de chlore, noircissant par l'action de l'ammoniaque. Lorsqu'on précipite l'azotate de protoxyde de mercure par l'acide chlorhydrique en excès, et qu'on porte la liqueur à l'ébullition, l'acide chlorhydrique forme de l'eau régale avec l'acide azotique mis en liberté, et le protochlorure, qui s'est d'abord précipité, se dissout en se transformant en bichlorure de mercure.

*Iodure de potassium.* — Précipité jaune-verdâtre, noircissant par un excès de réactif et se dissolvant ensuite.

*Chromate de potasse.* — Précipité d'un rouge vif.

Les réactifs que l'on emploie ordinairement pour reconnaître les sels de protoxyde de mercure sont l'acide chlorhydrique et les chlorures alcalins.

### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE DEUTOXYDE DE MERCURE.

Les sels de deutoxyde de mercure sont incolores; les sels basiques sont jaunes; ils se reconnaissent aux caractères suivants :

*Potasse.* — Précipité jaune d'oxyde de mercure anhydre, insoluble dans un excès de réactif.

*Ammoniaque.* — Précipité blanc, soluble dans un grand excès de réactif.

*Carbonate de potasse.* — Précipité rouge, insoluble dans un excès de réactif.

*Carbonate d'ammoniaque.* — Précipité blanc.

*Phosphate de soude.* — Précipité blanc.

*Acide oxalique.* — Précipité blanc.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc, se décomposant à l'air en bleu de Prusse et en cyanure de mercure.

*Tannin.* — Pas de précipité.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif; ce précipité devient blanc ou jaune sale sous l'influence d'un excès de sel de mercure.

*Acide sulfhydrique.* — Précipité d'abord d'un blanc sale, puis d'un jaune rougeâtre, et enfin noir si l'acide sulfhydrique est en excès.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Même réaction; le précipité est insoluble dans un excès de réactif.

*Iodure de potassium.* — Précipité rouge vif, soluble dans un excès d'iodure alcalin et dans un excès de sel de mercure.

*Chromate de potasse.* — Précipité jaune-rouge.

*Acide chlorhydrique et chlorures.* — Pas de précipité.

Pour reconnaître si une dissolution contient à la fois des sels de protoxyde de mercure et des sels de deutoxyde, on l'étend d'eau, et l'on y verse de l'acide chlorhydrique en excès, qui forme, avec le protoxyde de mercure, du protochlorure insoluble, qu'on sépare en filtrant la dissolution. Si la liqueur claire produit un précipité rouge avec l'iodure de potassium et un précipité jaune avec la potasse ou la chaux en excès, on peut être certain que la dissolution contenait un mélange de sels de mercure au minimum et au maximum.

Les sels solubles de deutoxyde de mercure sont décomposés par l'acide sulfureux; le mercure se précipite à l'état métallique. Le bichlorure de mercure est transformé en protochlorure, qui n'est pas altéré par l'acide sulfureux.  
(M. VOGEL.)

#### DOSAGE DU MERCURE ET DES OXYDES DE MERCURE.

On dose le mercure par voie humide ou par voie sèche; chacun de ces deux procédés généraux comprend plusieurs méthodes que nous exposerons successivement.

*Voie humide.* — 1° Le mercure est ordinairement dosé dans les dissolutions à l'état de mercure métallique ou à l'état de protochlorure insoluble. On emploie le plus généralement, comme moyen de réduction, le protochlorure d'étain, que l'on trouve dans le commerce en grande quan-

tité et d'une pureté suffisante. La dissolution peut contenir le mercure à l'état de protoxyde, de deutoxyde, de chlorure ou de bromure. Elle peut aussi renfermer de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique étendu ou d'autres acides à l'état libre, excepté pourtant de l'acide azotique. Il n'est pas même nécessaire que la substance mercurielle à analyser soit soluble dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique. Dans ce cas, on la traite par cet acide dans un matras, et l'on y ajoute une dissolution concentrée de protochlorure d'étain, que l'on a préalablement additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'elle soit devenue tout à fait claire. Il se forme d'abord un précipité blanc de protochlorure de mercure qui devient gris par l'addition d'une plus grande quantité de protochlorure d'étain. Le chlorure de mercure se transforme alors en mercure métallique, et, par une ébullition de quelques minutes, il se trouve complètement réduit après refroidissement. Le métal se sépare d'abord sous la forme d'un précipité noir, composé de globules de mercure à un grand état de division; mais en le faisant bouillir, le mercure se réunit en globules plus gros.

La réduction du mercure et la réunion des globules réussissent d'autant mieux que le protochlorure d'étain est de fabrication plus récente. Les vases dans lesquels on opère, doivent être très-propres; dans le cas contraire, leurs parois intérieures étant recouvertes d'une couche de matière grasse même extrêmement faible et invisible, les globules que l'on obtient ne présentent pas l'aspect métallique.

Si le mercure se trouve dans une dissolution étendue, on la rend acide en y ajoutant de l'acide chlorhydrique, et on y verse le protochlorure d'étain en solution claire. On fait bouillir pendant quelques minutes, et le mercure se sépare, mais rarement en gros globules et seulement sous la forme d'un précipité noir. On décante la liqueur claire, et on verse sur le résidu de l'acide chlorhydrique concentré; sous l'action de la chaleur, il se forme immédiatement de gros globules de mercure.

La détermination du mercure, au moyen du protochlorure d'étain, est incertaine si la liqueur contient de l'acide azotique, il est alors nécessaire d'ajouter peu à peu de l'acide chlorhydrique à la dissolution, et de chauffer pour concentrer le tout. L'acide azotique est ainsi décomposé, et en même temps une certaine quantité du chlore de l'acide chlorhydrique devient libre et se volatilise. Par suite, aussi longtemps que la liqueur laisse dégager une odeur de chlore, on doit ajouter de l'acide chlorhydrique et chauffer ensuite. On traite alors par le protochlorure d'étain.

Lorsque la combinaison mercurielle à analyser contient de l'acide azotique en quantité considérable, il est très-difficile d'obtenir, au moyen de l'acide chlorhydrique, la quantité exacte de mercure qu'elle renferme. Il vaut mieux dans ce cas traiter la dissolution par l'hydrogène sulfuré et précipiter ainsi le mercure à l'état de sulfure; de la quantité de sulfure de mercure obtenue, on déduit celle du mercure comme il sera indiqué plus loin.

La réduction au moyen du protochlorure d'étain du mercure contenu dans une combinaison présente de grandes difficultés; elle exige beaucoup de soin et ne donne des résultats exacts que lorsqu'on observe de grandes précautions.

2° Une méthode sans contredit bien meilleure pour doser le mercure contenu dans une dissolution est la réduction au moyen de l'acide phosphoreux. Les dissolutions des composés mercuriels dans les acides, lorsqu'elles contiennent de l'acide chlorhydrique, sont réduites à la température ordinaire seulement à l'état de protochlorure de mercure; on peut même chauffer jusqu'à 60° sans qu'un excès d'acide phosphoreux réduise le protochlorure de mercure à l'état métallique; au delà de cette température, la réduction n'a encore lieu qu'en présence d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique libre, de sorte qu'il est très-difficile de réduire le mercure à l'état métallique assez complètement pour que les globules qui se séparent soient tout à fait exempts de protochlorure de mercure. Il vaut donc mieux conserver le métal sous ce dernier état, qui, du reste, se prête facilement au lavage et à la dessiccation à 100°.

Comme agent de réduction, on n'emploie pas l'acide phosphoreux pur; mais bien l'acide qui prend naissance si facilement, et en grande quantité, lorsqu'on abandonne pendant quelque temps le phosphore dans une atmosphère saturée d'humidité.

Dans cette méthode de dosage, la liqueur peut contenir une quantité même assez grande d'acide azotique; il suffit qu'elle soit étendue. Elle peut aussi renfermer des chlorures alcalins en proportion notable.

Si l'on veut, au moyen de l'acide phosphoreux, séparer le mercure, non à l'état de protochlorure, mais à l'état métallique, on doit, après l'addition du réactif, chauffer jusqu'à l'ébullition, et ajouter un peu d'acide sulfurique étendu ou mieux d'acide chlorhydrique. On réunit ensuite les petits globules de mercure en globules plus gros, comme il a été dit précédemment.

La détermination du mercure contenu dans une dissolution au moyen de l'acide phosphoreux a encore le grand avantage que l'on peut séparer de cette manière le mercure d'un grand nombre de métaux que l'on peut ensuite rechercher dans la liqueur séparée du protochlorure ou du mercure métallique. Avec le protochlorure d'étain, cette recherche présente de très-grandes difficultés.

La séparation du mercure, à l'état de protochlorure, au moyen de l'acide phosphoreux après addition d'acide chlorhydrique ne réussit cependant pas dans les dissolutions qui contiennent de l'iode.

3° On peut encore précipiter le mercure de ses dissolutions en le réduisant par l'acide sulfureux à l'état de protochlorure de mercure, lorsque la liqueur contient en même temps de l'acide chlorhydrique. Cependant cette méthode offre plus de difficultés et moins d'exactitude que la précédente.

4° M. Bonsdorff a proposé de précipiter le mercure de ses dissolutions au moyen d'un formiate alcalin, afin de pouvoir le séparer ainsi des autres métaux. La liqueur doit être légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique. On laisse le tout en contact pendant quelques jours à la température de 60 ou 80°, et le mercure se sépare à l'état de protochlorure. Mais il ne faut pas oublier que les formiates alcalins peuvent perdre entièrement la propriété de réduire les combinaisons du mercure, non-seulement en présence d'acide chlorhydrique libre, mais aussi lorsque la dissolution contient des chlorures, et spécialement des chlorures alcalins.

5° Si le mercure se trouve dans une dissolution à l'état de deutoxyde ou de bichlorure, on peut le doser à l'état de sulfure en faisant passer dans le liquide un courant d'hydrogène sulfuré. Lorsque la liqueur contient un excès de ce gaz, on recueille sur un filtre pesé d'avance le sulfure de mercure précipité, on le dessèche à 100° et on le pèse. Lorsqu'on ne sait pas d'une manière positive si la composition de ce sulfure est normale et s'il est bien pur, on doit en faire l'analyse.

La meilleure méthode pour opérer cette analyse est la suivante : on met le sulfure encore humide dans un verre avec le filtre, on verse sur le tout une dissolution très-étendue de potasse hydratée, et l'on fait passer un courant de chlore en ayant soin d'agiter de temps en temps. Le sulfure se dissout, surtout si l'on chauffe légèrement; on filtre, et on précipite dans la liqueur filtrée le mercure à l'état de protochlorure par l'acide phosphoreux.

Non-seulement le sulfure noir se dissout facilement de cette manière, mais il en est de même du cinabre.

On peut aussi mettre le sulfure de mercure en suspension dans l'acide chlorhydrique étendu et y faire passer du chlore, ou bien ajouter du chlorate de potasse et chauffer le tout; mais ce mode de transformation est bien plus lent que celui qui précède.

Nous donnerons plus loin une autre méthode par voie sèche qui permet de déterminer dans le sulfure de mercure le métal qu'il renferme.

6° Dans les liqueurs neutres ou ammoniacales, on peut encore précipiter complètement le mercure au moyen du sulfure d'ammonium, sans qu'un excès du précipitant redissolve le sulfure de mercure qui s'est produit; mais il faut que ces liqueurs ne contiennent pas d'hydrate de potasse ni d'hydrate de soude libres; il ne doit pas même y exister de carbonate alcalin.

Le sulfure précipité est lavé avec de l'eau pure ou mieux transformé en bichlorure de mercure.

(M. H. ROSE.)

7° On a proposé de doser le mercure en le traitant par l'acide azotique pour l'oxyder complètement, s'il ne l'était pas déjà. On ajoute de l'acide chlorhydrique ou un chlorure alcalin, et on fait passer ainsi le deutoxyde de mercure à l'état de bichlorure; on transforme ensuite, au

moyen du sulfate de protoxyde de fer, ce bichlorure en protochlorure que l'on pèse après dessiccation. (M. HEMPEL.)

Cette méthode ne fournit pas des résultats très-exacts.

8° Lorsque le mercure se trouve dans une dissolution à l'état de protoxyde, on peut le précipiter au moyen de l'acide chlorhydrique étendu ou au moyen de la dissolution d'un chlorure alcalin, et on le détermine alors à l'état de protochlorure ; mais il est nécessaire que la dissolution soit très-étendue, et elle ne doit pas être chauffée. Il faut aussi qu'elle contienne une petite quantité d'acide azotique libre, aussi petite que possible : en effet, par l'action de cet acide, même à la température ordinaire, une faible partie du protochlorure de mercure pourrait être transformée en bichlorure qui resterait dissous. On recueille le protochlorure de mercure sur un filtre taré et on le dessèche à 100°.

(M. H. ROSE.)

*Voie sèche.* — On détermine souvent la quantité de mercure contenue dans une combinaison en le séparant par distillation des autres substances qu'elle renferme. On emploie un tube de verre à analyse organique, dans lequel on chauffe le corps à analyser avec un excès de chaux, en condensant les vapeurs de mercure dans un tube à boules contenant une petite quantité d'eau destinée à faciliter la condensation de ces vapeurs.

(M. EITLING.)

Pour chasser les vapeurs de mercure qui restent dans l'appareil à la fin de l'opération et les faire rendre dans le tube condensateur, on met à l'extrémité du tube à analyse un bicarbonate qui, en se décomposant par la chaleur, produit un courant d'acide carbonique : on peut aussi faire communiquer le tube à analyse avec un appareil à hydrogène sec.

(M. MILLON.)

Le poids du tube à boules a été déterminé avant l'analyse ; quand l'opération est terminée, on enlève l'eau qui se trouve dans le tube condensateur, on pèse le tube de nouveau, et l'on peut apprécier ainsi la quantité de mercure qui se trouvait dans le composé.

Dans quelques analyses, comme dans celles des azotates de mercure et des substances qui renferment du biiodure de mercure, il faut remplacer la chaux par du cuivre métallique, afin de décomposer les vapeurs nitreuses qui agiraient sur le mercure condensé dans le tube à boules.

Le dentoiodure de mercure est aussi très-facilement décomposé par le cyanure de potassium. Pour doser le mercure dans cet iodure, on opère de la manière suivante : on broie le cyanure, afin d'empêcher la fusion, avec le double de son poids de chaux vive, et on introduit, dans un tube fermé par un bout, d'abord une couche de carbonate de magnésie, puis l'iodure mélangé avec huit ou dix fois son poids du réactif, puis une couche de chaux et de cyanure, et enfin une certaine quantité de carbonate de magnésie. On étire le tube en le recourbant, et on fait plonger son extrémité dans un petit récipient renfermant de l'eau. Il faut chauffer en commençant par la partie supérieure.

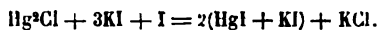
Les autres combinaisons mercuriques peuvent être décomposées de la même manière.

Si le mercure se trouve dans un alliage métallique en présence de métaux non volatils, on peut souvent en déterminer avec exactitude la quantité en calcinant cet alliage : de cette manière, le mercure se volatilise, tandis que les métaux fixes restent comme résidu.

On a encore fait connaître plusieurs méthodes volumétriques, pour poser le mercure dans ses combinaisons. Les deux suivantes sont dues à M. Hempel et la troisième a été proposée récemment par M. Personne.

1° La solution qui contient le mercure à l'état de chlorure, d'azotate ou de sulfate est introduite dans un flacon bouché à l'émeri avec addition de sel marin, si le sel de mercure est un azotate ou un sulfate. La liqueur est traitée par un excès de sulfate de protoxyde de fer et de soude caustique ; puis on agite, et l'oxyde de fer précipité est redissous dans l'acide sulfurique étendu. Il reste du protochlorure de mercure, qui, une fois lavé, est additionné d'un excès d'acide sulfurique étendu et d'hypermanganate de potasse dont on connaît exactement le volume. Cette solution d'hypermanganate est préalablement titrée à l'aide d'une solution normale d'acide oxalique avec laquelle il est facile d'enlever l'excès d'hypermanganate. On connaît ainsi la quantité exacte de ce sel qui a été employée pour faire passer le sel de mercure au maximum. Le titre de la solution manganique donne l'équivalent, en acide oxalique, de la quantité réelle du réactif oxydant qui a été employé, et, par conséquent, la quantité de mercure, si l'on considère qu'à chaque équivalent d'acide oxalique,  $C^2O^3, 3HO$ , correspondent deux équivalents de mercure.

2° Cette seconde méthode volumétrique repose sur l'action qu'exerce une solution d'iodure de potassium ioduré sur le protochlorure de mercure :



L'iodure de mercure formé se dissout dans l'iodure de potassium.

On commence par transformer le sel de mercure en protochlorure, comme nous l'avons déjà indiqué, puis on en pèse une certaine quantité qu'on introduit dans un flacon bouché à l'émeri, renfermant l'iodure de potassium ioduré. Lorsque le précipité est disparu, on ajoute à la liqueur brun-rouge une solution titrée d'hyposulfite de soude, jusqu'à décoloration complète.

D'après M. Rose, les résultats fournis par cette méthode ne seraient pas exacts.

3° Le procédé volumétrique de M. Personne est basé sur la combinaison du deutoiodure de mercure avec l'iodure de potassium formant le

sel double de M. P. Boullay,  $HgI, KI$ , dont la dissolution dans l'eau est incolore. Si l'on prend, en effet, une dissolution renfermant 1 équivalent de bichlorure de mercure et qu'on la verse goutte à goutte dans une dissolution de 2 équivalents d'iodure de potassium, on voit le deutoiodure de mercure, produit au contact des deux liqueurs, se dissoudre au fur et à mesure de sa formation, jusqu'à ce que la solution mercurielle ajoutée soit égale en volume à celle de l'iodure alcalin employé, selon l'égalité suivante :



La plus légère trace de bichlorure, ajoutée en excès, fait naitre dans la liqueur un précipité rouge persistant, qui lui communique une teinte rose très-sensible, même à la lumière artificielle. Cette coloration de la liqueur indique le terme de la saturation. Cette méthode exige l'emploi de deux liqueurs normales :

1° *Liqueur normale titrante d'iodure de potassium* : On l'obtient en dissolvant 33<sup>gr</sup>,20 d'iodure de potassium pur dans l'eau pour faire un litre de solution. 10 centimètres cubes de cette liqueur représentent 0,1 de mercure métallique.

2° *Liqueur normale étalon de bichlorure de mercure* : Elle est préparée en dissolvant 13<sup>gr</sup>,55 de bichlorure de mercure dans l'eau pour un litre de dissolution. La solution du sel mercuriel est facilitée par l'addition de 30 grammes de chlorure de sodium qui ne nuit en rien à la réaction, ainsi que tous les sels alcalins neutres. 10 centimètres cubes de cette liqueur représentent, comme la première, 0,1 de mercure. Cette liqueur sert à contrôler la pureté de la solution d'iodure alcalin.

Pour appliquer cette méthode au dosage des composés mercuriels, il faut d'abord les transformer en solution neutre de bichlorure. On parvient à ce résultat au moyen du procédé général qui consiste à les traiter par le chlore au sein d'une solution d'hydrate de potasse ou de soude.

Cette méthode n'est plus applicable si le composé mercuriel contient des métaux qui peuvent altérer ou précipiter la solution d'iodure de potassium. Il faut, dans ce cas, avoir recours au procédé par la voie sèche.

#### SÉPARATION DES OXYDES DU MERCURE ET DU BIOXYDE DE CUIVRE.

La méthode la plus convenable pour séparer le bioxyde de cuivre des oxydes du mercure est sans contredit celle qui consiste à précipiter dans la dissolution le mercure à l'état de protochlorure au moyen de l'acide phosphoreux. Si, par suite, la dissolution ne contient pas déjà d'acide chlorhydrique ou un chlorure, on y ajoute de l'acide chlorhydrique. Dans la liqueur séparée du protochlorure de mercure, on précipite le bioxyde de cuivre par l'hydrogène sulfuré. Les résultats obtenus par cette méthode sont très-exacts.

M. Bonsdorff propose de séparer les oxydes du mercure du bioxyde



de cuivre de la manière suivante : On ajoute à la dissolution des deux oxydes de l'acide chlorhydrique, en ayant soin de transformer préalablement par l'acide azotique le protoxyde de mercure en deutoxyde, lorsque le mercure est sous le premier état; on sursature ensuite par la potasse, et on précipite le mercure à l'état de protochlorure, comme on l'a déjà indiqué plus haut.

Cette séparation peut aussi être effectuée au moyen du cyanure de potassium, en opérant comme il a été dit pour la séparation du bioxyde de cuivre et de l'oxyde de cadmium au moyen du même réactif.

Lorsque les oxydes du mercure et du cuivre ont été précipités tous deux ensemble d'une dissolution au moyen de l'acide sulfhydrique, on peut, après avoir desséché les sulfures obtenus, les décomposer par un courant de chlore sec qui transforme le sulfure de mercure en bichlorure. On fait ensuite distiller ce bichlorure et on obtient pour résidu un mélange de protochlorure et de bichlorure de cuivre qu'on porte dans de l'eau contenant de l'acide azotique, et on dissout ainsi le tout; dans la dissolution, on précipite le bioxyde de cuivre par l'hydrogène sulfuré.

On analyse plus facilement encore le mélange de sulfure de cuivre et de sulfure de mercure, en le mettant en suspension dans une dissolution étendue d'hydrate de potasse, et en faisant passer dans la liqueur ainsi obtenue un courant de chlore. Les sulfures se dissolvent facilement, surtout si on chauffe un peu. Dans la dissolution filtrée, on sépare le deutoxyde de mercure du bioxyde de cuivre au moyen de l'acide phosphoreux.

Si la combinaison qui contient l'oxyde de cuivre et l'oxyde de mercure est solide et ne renferme pas d'autres substances, on détermine facilement le bioxyde de cuivre, en calcinant un certain poids du mélange dans un creuset de platine ou de porcelaine : l'oxyde de cuivre reste comme résidu, tandis que l'oxyde de mercure se volatilise à l'état de mercure et d'oxygène.

Dans les amalgames, on opère aussi par calcination dans un creuset de porcelaine et une atmosphère d'hydrogène, pour empêcher le cuivre de s'oxyder pendant le refroidissement.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DU BIOXYDE DE MERCURE ET DE L'OXYDE DE PLOMB.

On fait passer les deux métaux à l'état de chlorures (chlorure de plomb et bichlorure de mercure), et l'on traite le mélange des deux sels par l'alcool, qui dissout le bichlorure de mercure et laisse le chlorure de plomb à l'état insoluble.

Une meilleure méthode pour séparer l'oxyde de plomb de l'oxyde de mercure consiste à ajouter de l'acide sulfurique à la dissolution concentrée des deux oxydes, et à y verser ensuite une quantité d'alcool équivalente au sixième environ du volume de la liqueur; il se sépare ainsi du sulfate de plomb. La quantité d'acide sulfurique que l'on ajoute doit

être suffisante pour que le sulfate de mercure ne soit pas décomposé par l'eau, et ne se transforme pas alors en sulfate basique, insoluble dans l'acide sulfurique très-étendu. Lorsqu'un tel sulfate s'est formé, on décante la liqueur qui surnage et on chauffe le résidu avec un peu d'acide sulfurique étendu de 3 à 5 parties d'eau, puis on ajoute de l'eau et de l'alcool. On lave le sulfate de plomb avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique et renfermant un peu d'alcool. Si la dissolution contient de l'acide chlorhydrique ou un chlorure soluble, la formation du sulfate basique de deutoxyde de mercure n'a pas lieu.

Le bioxyde de mercure peut aussi être séparé de l'oxyde de plomb au moyen du cyanure de potassium ; on opère de la même manière que pour la séparation de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de cadmium. Par l'action du cyanure alcalin, l'oxyde de plomb est précipité, tandis que l'oxyde de mercure se dissout à l'état de cyanure de mercure et de potassium. Dans la liqueur, on précipite le mercure à l'état de sulfure au moyen de l'acide sulfhydrique.

Lorsque l'oxyde de mercure et l'oxyde de plomb ont été précipités ensemble par l'acide sulfhydrique à l'état de sulfures, on les sépare assez facilement en les transformant en chlorures, en opérant au moyen d'un courant de chlore, comme pour le mélange des sulfures de mercure et de cuivre.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DES OXYDES DU MERCURE ET DE L'OXYDE DE BISMUTH.

On opère la séparation du bioxyde de mercure et de l'oxyde de bismuth au moyen de l'acide phosphoreux, en ayant soin d'ajouter une quantité suffisante d'acide chlorhydrique, de façon qu'il ne puisse pas se précipiter, en même temps que le protochlorure de mercure, de l'oxychlorure de bismuth.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DU MERCURE ET DE L'ANTIMOINE.

Lorsque le mercure est allié à l'antimoine, on se sert du sulfhydrate d'ammoniaque pour les séparer. Il faut, après avoir agité le réactif, laisser refroidir complètement le tout et ne filtrer qu'après une digestion de quelques instants dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Mais si le mercure et l'antimoine existent dans une dissolution à l'état de perchlorures, il vaut mieux les séparer avec l'acide phosphoreux. Le chlorure de mercure se précipite entièrement, même en présence de l'acide tartrique.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DU PROTOXYDE DE MERCURE ET DE L'ACIDE TITANIQUE.

La marche à suivre est la même que celle qui a déjà été indiquée page 833, pour la séparation de l'acide titanique et de l'oxyde de cadmium, au moyen de l'acide sulfhydrique.

## SÉPARATION DE L'ÉTAIN ET DU MERCURE.

Le mercure peut être séparé de ses alliages avec l'étain par volatilisation, comme on l'a vu pour le dosage du mercure par la voie sèche.

On sépare aussi ces deux métaux au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque qui dissout le sulfure d'étain et n'attaque pas le sulfure de mercure. (M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DES OXYDES DU MERCURE DES ACIDES VANADIQUE, MOLYBDIQUE ET TUNGSTIQUE.

Nous n'avons rien à ajouter à ce qui a été dit pour les séparations des trois acides indiqués et des oxydes métalliques.

## SÉPARATION DES OXYDES DU MERCURE ET DE L'ACIDE HYPONIOBIQUE.

Pour séparer l'acide hyponiobique des oxydes du mercure, on opère de la même manière que pour séparer le même acide des oxydes du cuivre. Dans une analyse d'hyponiobate de protoxyde de mercure, on emploie l'acide azotique. (M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DU PROTOXYDE DE MERCURE ET DE L'ACIDE TANTALIQUE.

Le protoxyde de mercure est séparé de l'acide tantalique par la calcination au rouge intense ; l'acide tantalique reste comme résidu. On peut aussi opérer cette séparation au moyen de l'acide azotique d'une densité de 1,2, en chauffant jusqu'à ce que l'acide tantalique se sépare. On étend le tout d'eau, on ajoute de l'acide sulfurique et on chauffe. L'acide tantalique reste compacte ; on le sépare par filtration. Dans la liqueur filtrée, on précipite le mercure par l'acide sulfhydrique ou par l'acide phosphoreux. (M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DU DEUTOXYDE DE MERCURE ET DE L'OXYDE DE CADMIUM.

On peut effectuer la séparation du deutoxyde de mercure et de l'oxyde de cadmium comme celle du deutoxyde de mercure et de l'oxyde de cuivre, à l'aide de l'acide phosphoreux. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du protochlorure de mercure, on précipite l'oxyde de cadmium par l'hydrogène sulfuré.

Le cyanure de potassium a aussi été proposé pour opérer cette séparation. On ajoute ce réactif à la dissolution jusqu'à ce que le précipité qui s'était d'abord formé se dissolve ; on additionne le tout d'un excès d'acide azotique très-étendu, et on fait bouillir. Le cyanure de mercure n'est pas décomposé, tandis que les cyanures de potassium et de cadmium sont transformés en azotates. Après avoir chassé complètement

l'acide cyanhydrique, on précipite l'oxyde de cadmium par le carbonate de potasse, et on détermine dans la liqueur filtrée le mercure au moyen de l'acide sulfhydrique.

Quand, dans une dissolution acide, on a précipité ensemble le sulfure de mercure et le sulfure de cadmium par l'acide sulfhydrique, on peut très-bien analyser le mélange des deux sulfures en les traitant par une dissolution de potasse hydratée sur le filtre où on les a recueillis, et en les soumettant ensuite à l'action d'un courant de chlore.

(M. H. ROSE.)

**SÉPARATION DES OXYDES DU MERCURE DES OXYDES DU ZINC, DE L'URANIUM, DU COBALT, DU NICKEL, DU CHRÔME, DU FER, DU MANGANÈSE, DES OXYDES TERREUX ET DES OXYDES ALCALINS.**

La précipitation du mercure pouvant toujours avoir lieu par l'hydrogène sulfuré dans une dissolution acide, on peut par ce moyen le séparer complètement des oxydes indiqués qui ne sont pas précipités par ce réactif.

L'oxyde de mercure peut aussi être séparé de la plupart des mêmes bases au moyen de l'acide phosphoreux, pourvu qu'il y ait de l'acide chlorhydrique ou des chlorures dans la dissolution. On doit surtout conseiller l'emploi de cette méthode pour la séparation des oxydes du zinc et du mercure. Lorsqu'on a précipité le mercure à l'état de protochlorure, on doit de préférence, lorsque cela est possible, séparer dans la liqueur filtrée l'autre oxyde à l'état de sulfure au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, à cause de la présence de l'acide phosphorique.

Lorsque celles des bases indiquées qui peuvent être transformées en sulfures insolubles par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque dans une dissolution neutralisée ou même rendue basique par l'ammoniaque, ont été précipitées par le sulfhydrate en même temps que le sulfure de mercure, on peut séparer ce dernier des autres sulfures en chauffant leur mélange dans un creuset de porcelaine. Les sulfures des autres métaux restent alors comme résidu. Les combinaisons du zinc, du fer et du manganèse sont alors analysées avec exactitude en les mélangeant avec un peu de soufre en poudre, et en les calcinant dans une atmosphère d'hydrogène. Mais la quantité de sulfure de mercure est dans ce cas difficile à déterminer.

Du reste, lorsque les sulfures ont été précipités ensemble par le sulfhydrate d'ammoniaque, il est facile d'analyser leur mélange en y ajoutant une dissolution étendue de potasse hydratée, et en faisant passer ensuite un courant de chlore dans cette dissolution. On opère comme pour la décomposition d'un mélange de sulfure de mercure et de sulfure de cuivre.

## SÉPARATION DU DEUTOXYDE ET DU PROTOXYDE DE MERCURE.

Lorsqu'une dissolution contient en même temps les deux degrés d'oxydation du mercure, on doit, pour doser ces deux oxydes, étendre la liqueur d'une grande quantité d'eau, surtout lorsqu'elle est acide. On ajoute de l'acide chlorhydrique qui précipite le protoxyde de mercure à l'état de protochlorure, et on recueille ce corps sur un filtre pesé d'avance. On le dessèche à 100°, et du poids de ce chlorure on déduit la quantité de protoxyde de mercure. Dans la dissolution filtrée, on précipite le deutoxyde de mercure par l'acide phosphoreux ou l'acide sulfhydrique.

Si la substance qui contient les deux oxydes à séparer est insoluble dans l'eau, on la traite à la température ordinaire par l'acide chlorhydrique très-étendu : le protoxyde de mercure reste alors, dans la plupart des cas, comme résidu insoluble à l'état de protochlorure, tandis que le deutoxyde se dissout après s'être transformé en bichlorure. Mais si la substance insoluble contient de l'acide azotique, il est bon de la dissoudre d'abord dans ce même acide très-étendu et d'ajouter seulement alors de l'acide chlorhydrique à la dissolution. On évite ainsi la transformation d'une petite quantité de protochlorure de mercure en bichlorure soluble.

(M. H. ROSE.)

PROTOCHLORURE DE MERCURE (CALOMEL).  $Hg^2Cl$ .

Hg <sup>2</sup> .....	2500,00	.....	84,94
Cl.....	443,20	.....	15,06
	<hr/>		<hr/>
	2943,20		100,00

Le protochlorure de mercure est souvent appelé en médecine *calomel*, *calomélas*, *mercure doux*, etc.

Il est blanc, inodore, insipide; il cristallise en prismes à quatre pans terminés par des pyramides à quatre faces; il est volatil, mais moins que le bichlorure.

Ce corps est insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool; il faut employer 12,000 parties d'eau bouillante pour dissoudre 1 partie de protochlorure de mercure. Il devient phosphorescent par le frottement. Sa densité est 9,156.

Les alcalis le colorent en noir; les chlorures alcalins, le sel ammoniac, surtout en présence des matières organiques, peuvent le transformer en mercure et en bichlorure de mercure. (MM. MIALHE ET SELMI.) Ces réactions sont très-importantes au point de vue des applications thérapeutiques du calomel. Les carbonates de chaux, de baryte, de strontiane, de magnésie, les sulfates alcalins, le sulfate de chaux, décomposent aussi le protochlorure de mercure.

Le protochlorure de mercure est soluble dans le sulfate d'ammo-

niaque, tandis que l'azotate d'ammoniaque n'en dissout que des traces.

(M. WITTSTEIN.)

Le protochlorure de mercure est décomposé par la lumière, il devient gris et se change en un mélange de mercure métallique et de bichlorure.

L'eau de chlore le dissout en le transformant en bichlorure de mercure. L'eau régale agit de la même manière.

L'acide chlorhydrique concentré le transforme par l'ébullition en mercure métallique et en bichlorure. L'acide azotique le dissout à chaud avec production de vapeurs rutilantes; il se forme un mélange de bichlorure et d'azotate de deutoxyde de mercure.

Le protochlorure de mercure se combine aisément avec le gaz ammoniac sec et donne naissance à un composé qui a pour formule :  $Hg^2Cl, AzH^3$ . Cette combinaison est noire; exposée à l'air, elle abandonne l'ammoniaque et repasse au blanc.

(M. H. ROSE.)

Le protochlorure de mercure, traité par l'ammoniaque liquide, produit un précipité gris qui a pour composition :  $Hg^2Cl, Hg^2AzH^3$ . Il est insoluble dans l'eau et décomposé par les acides.

(M. KANE.)

Le calomel est usité en médecine comme vermifuge et purgatif; on l'emploie aussi dans le traitement des maladies vénériennes et scrofuleuses.

**PRÉPARATION.** — On prépare d'une manière générale le protochlorure de mercure en ajoutant 1 équivalent de mercure à 1 équivalent de bichlorure.

On broie du sublimé corrosif avec de l'eau ou de l'alcool et du mercure, dans un mortier de bois; lorsque le mercure est éteint, on fait sécher le mélange à l'étuve, on l'introduit dans un matras à fond plat, et on le porte à une température modérée. Le protochlorure se volatilise et vient se condenser dans la partie froide du matras où il forme un pain que l'on enlève en cassant le vase.

Le protochlorure de mercure peut être encore préparé en chauffant un mélange de sel marin et de sulfate de protoxyde de mercure :  $NaCl + Hg^2O, SO^3 = NaO, SO^3 + Hg^2Cl$ .

Comme il est difficile d'obtenir du sulfate de protoxyde de mercure pur, en attaquant du mercure en excès par l'acide sulfurique, on remplace ce sel par un mélange de mercure et de sulfate de deutoxyde.

Le protochlorure de mercure est presque toujours employé en médecine dans un grand état de division qui le rend plus actif; on lui donne alors le nom de *mercure doux à la vapeur*.

Le procédé que l'on suit depuis longtemps en Angleterre pour obtenir le protochlorure de mercure très-divisé, et qui a été employé pour la première fois en France par M. Soubeiran, consiste à faire arriver les vapeurs de protochlorure de mercure dans un réservoir assez grand pour qu'elles soient condensées avant d'être en contact avec les parois du récipient. M. Soubeiran emploie comme condenseur une fontaine de

grès qui communique par un tube latéral très-court avec le vase distillatoire.

Comme le protochlorure de mercure contient toujours une certaine quantité de bichlorure de mercure qui est un poison très-actif, il est indispensable d'enlever ce dernier corps par des lavages à l'eau bouillante; on lave ordinairement le mercure doux jusqu'à ce que l'eau ne précipite plus par l'acide sulfhydrique.

Le protochlorure de mercure étant insoluble, on peut encore le préparer par précipitation, en traitant un sel de protoxyde de mercure par l'acide chlorhydrique ou par un chlorure soluble.

#### COMBINAISONS FORMÉES PAR LE PROTOCHLORURE DE MERCURE.

Le protochlorure de mercure forme avec le bichlorure de soufre un composé solide, d'un blanc jaunâtre, volatil, qui peut cristalliser en prismes droits rectangulaires et qui est représenté par  $Hg^2Cl, SCl$ . L'eau le décompose immédiatement en bichlorure de mercure et en soufre. On le prépare en distillant un mélange intime de 94 parties de protochlorure de mercure et de 6 parties de fleurs de soufre. On peut aussi faire digérer le protochlorure de mercure avec un excès de chlorure de soufre et soumettre le mélange à la distillation.

On obtient une combinaison des deux protochlorures de mercure et d'étain, en distillant un mélange intime de 24 parties de protochlorure de mercure et d'un amalgame de 2 parties d'étain et 1 partie de mercure. Il se forme un sublimé blanc, cristallin, qui est représenté par  $Hg^2Cl, SnCl$ , et que l'eau décompose en bichlorure d'étain et en mercure métallique qui se précipite sous la forme d'une poudre brune.

(M. CAPITAINE.)

#### BICHLORURE DE MERCURE (SUBLIMÉ CORROSIF). $HgCl$ .

Hg. ....	1250,00	.....	73,82
Cl. ....	413,20	.....	26,18
	<hr/>		<hr/>
	1693,20		100,00

Ce corps est d'un blanc satiné, transparent; sa saveur est âcre et désagréable; il rougit le tournesol; on doit le considérer comme un poison très-violent. Il est plus volatil que le protochlorure de mercure.

100 parties d'eau à 10° dissolvent 6,57 de bichlorure de mercure; à 20°, 7,39 parties; à 50°, 11,34 parties, à 80°, 24,3 parties, et à 100°, 53,96 parties. (M. POGGIALE.) Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau; il se dissout dans 3 parties d'alcool froid. L'éther sulfurique le dissout facilement et l'enlève même à l'eau.

Le bichlorure de mercure cristallise dans l'eau et dans l'alcool; sa forme primitive est le prisme droit rhomboïdal; les cristaux obtenus par sublimation sont des octaèdres à base rectangulaire. Dans les deux cas, ces cristaux sont anhydres.

Trituré avec du mercure, le bichlorure de mercure se change en protochlorure. Il est décomposé à la température ordinaire par le zinc, le fer, le cuivre. Il n'est pas décomposé par l'acide sulfurique, ou du moins cet acide n'agit sur lui qu'avec beaucoup de lenteur, même à chaud.

L'acide azotique, et surtout l'acide chlorhydrique, le dissolvent facilement sans lui faire subir d'altération.

Une dissolution concentrée de chlorure de calcium maintenue pendant quelque temps en ébullition avec du deutoxyde de mercure donne naissance à du bichlorure de mercure et à un précipité d'hydrate de chaux. En présence d'une grande quantité d'eau, la chaux, en réagissant sur le sublimé corrosif, précipite au contraire de l'oxyde de mercure.

(M. HOCHSTETTER.)

Les bicarbonates forment, dans une dissolution de bichlorure de mercure, un précipité blanc d'oxychlorure de mercure qui devient bientôt d'un rouge foncé.

Les alcalis caustiques, employés en quantité suffisante pour décomposer complètement le bichlorure de mercure, le transforment aussi en oxychlorure de mercure.

On obtient encore des oxychlorures de mercure en faisant bouillir une dissolution de sublimé corrosif avec de l'oxyde de mercure.

Les cristaux de bichlorure de mercure ne noircissent pas au soleil; mais lorsqu'on expose leur dissolution à l'influence des rayons solaires, elle devient acide et laisse déposer du protochlorure de mercure.

Les corps combustibles réduisent facilement le bichlorure de mercure sous l'influence de la lumière.

L'ammoniaque forme dans la dissolution de bichlorure de mercure un précipité blanc dont nous donnerons plus loin la composition.

Le bichlorure de mercure est complètement précipité de ses dissolutions par l'albumine; aussi ce dernier corps a-t-il été proposé comme antidote du sublimé corrosif.

(ORFILA.)

Le bichlorure de mercure, traité par une dissolution alcoolique d'iode, donne par l'évaporation des cristaux rouges de biiodure de mercure.

**PRÉPARATION.** — Le bichlorure de mercure peut être préparé en soumettant à la sublimation un mélange de sulfate de deutoxyde de mercure et de sel marin; comme le sulfate de mercure que l'on emploie contient toujours une certaine quantité de sel de protoxyde, qui, en présence du sel marin, formerait une quantité équivalente de protochlorure de mercure, on ajoute au mélange un peu de peroxyde de manganèse, qui transforme, par son oxygène, le sulfate de protoxyde en sulfate de deutoxyde.

On opère en général sur un mélange de 5 parties de sulfate de mercure, 5 parties de chlorure de sodium sec, et 1 partie de peroxyde de manganèse. On l'introduit dans des matras de verre à fond plat, qui sont chauffés par un bain de sable et enterrés jusqu'au col. Le bain de sable



est placé sous une hotte dont le tirage est énergique. On chauffe d'abord doucement, afin de chasser l'humidité; quand le mélange est desséché, on enlève du sable pour laisser les matras couverts seulement à moitié, et l'on augmente le feu qui doit toujours être conduit avec précaution.

La sublimation dure de huit à dix heures. Quand elle est terminée, on donne un coup de feu pour fondre le sublimé et donner de la cohérence à la masse. On laisse refroidir lentement les matras, et on les casse ensuite pour retirer le bichlorure qui s'est condensé dans leurs parties froides.

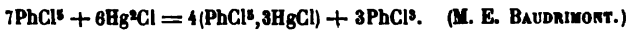
USAGES. — Le sublimé corrosif est employé dans le traitement des maladies syphilitiques; c'est un médicament dangereux, que l'on ne doit appliquer qu'avec une grande prudence.

Il sert aussi à conserver les pièces anatomiques et à préserver les bois de la piqûre des insectes.

#### COMBINAISONS FORMÉES PAR LE BICHLORURE DE MERCURE.

Le bichlorure de mercure peut se combiner directement au perchlorure de phosphore  $\text{PhCl}^5$  dans le rapport de 3 équivalents du premier à 4 équivalent du second. Le résultat de la combinaison se présente en belles aiguilles blanches nacrées, très-fusibles et volatiles vers  $200^\circ$ . Une chaleur brusque et plus élevée les décompose.

Le protochlorure de mercure ne se combine pas directement au perchlorure de phosphore. On a alors :



Le bichlorure de mercure se combine aussi en plusieurs proportions avec les chlorures des métaux dont les oxydes sont des bases énergiques. Il se forme ainsi de véritables *chlorosels*, dans lesquels le bichlorure de mercure joue le rôle d'acide. Ces composés s'obtiennent en mélangeant le chlorure de mercure en proportion convenable avec différents chlorures et faisant cristalliser la dissolution des deux chlorures. Voici les formules des principaux composés de ce genre qui ont été soumis à l'analyse :

$\text{KCl}, \text{HgCl}, \text{HO} \dots\dots\dots$	} Chloromercurates de potassium.
$\text{KCl}, 2\text{HgCl}, 2\text{HO} \dots\dots\dots$	
$\text{KCl}, 4\text{HgCl}, 4\text{HO} \dots\dots\dots$	
$\text{NaCl}, 2\text{HgCl}, 4\text{HO} \dots\dots\dots$	Chloromercurate de sodium.
$\text{AzH}^3, \text{HCl}, \text{HgCl}, \text{HO} \dots\dots\dots$	} Chloromercurates d'ammoniaque.
$\text{AzH}^3, \text{HCl}, 2\text{HgCl}, \text{HO} \dots\dots\dots$	
$\text{BaCl}, 2\text{HgCl}, 4\text{HO} \dots\dots\dots$	Chloromercurate de baryum.
$\text{StCl}, 2\text{HgCl}, 2\text{HO} \dots\dots\dots$	Chloromercurate de strontium.
$\text{CaCl}, 2\text{HgCl}, 6\text{HO} \dots\dots\dots$	} Chloromercurates de calcium.
$\text{CaCl}, 5\text{HgCl}, 8\text{HO} \dots\dots\dots$	
$\text{MgCl}, \text{HgCl}, 6\text{HO} \dots\dots\dots$	} Chloromercurates de magnésium.
$\text{MgCl}, 3\text{HgCl}, \text{HO} \dots\dots\dots$	

$MnCl, HgCl, 4HO$ .....	Chloromercurate de manganèse.
$FeCl, HgCl, 4HO$ .....	Chloromercurate de fer.

*Chloromercurates de potassium.* — On prépare le premier chlorosel  $KCl, HgCl, HO$ , en dissolvant dans l'eau une quantité déterminée de chlorure de potassium, saturant la liqueur à 30° par du bichlorure de mercure en poudre et y ajoutant, après l'avoir décantée encore une fois, autant de chlorure de potassium. Par l'évaporation, le sel cristallise en gros prismes rhomboïdaux.

Lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée la dissolution saturée à 30°, sans addition préalable de chlorure de potassium, on obtient le second chlorosel  $KCl, 2HgCl, 2HO$ , cristallisé en aiguilles fines semblables à l'amiante.

Le troisième chloromercurate  $KCl, 4HgCl, 4HO$ , prend naissance quand on sature de bichlorure de mercure la dissolution de chlorure de potassium chauffée à 60°. La liqueur devient solide en se refroidissant, et l'on obtient le sel indiqué sous la forme d'aiguilles déliées.

*Chloromercurate de sodium.* — Le bichlorure de mercure ne forme avec le chlorure de sodium qu'une seule combinaison cristallisée en prismes hexaédriques, fins et réguliers.

Le *chloromercurate de lithium* est un sel double déliquescent, dont la composition n'a pas encore été déterminée.

*Chloromercurates d'ammoniaque.* — Le composé  $AzH^3, HCl, HgCl, HO$ , était déjà connu, avant les recherches de M. Bonsdorff, sous le nom de *sel alembroth*. Il cristallise en prismes aplatis, rhomboïdaux. Exposé à l'air sec, il perd son eau et devient opaque, mais sans changer de forme.

On prépare le second chloromercurate d'ammoniaque  $AzH^3, HCl, 2HgCl, HO$ , en dissolvant dans l'eau les deux sels constituants, et évaporant la liqueur à cristallisation, ou bien encore en faisant bouillir du chloramide de mercure avec une solution de bichlorure de cuivre. Ce sel se présente sous deux formes différentes, soit en cristaux rhomboïdaux, qui constituent le sel anhydre, soit en aiguilles d'un éclat soyeux, qui contiennent 1 équivalent d'eau de cristallisation. (M. BONSDORFF.)

M. Holmes a encore obtenu deux autres chloromercurates d'ammoniaque :

Le premier  $AzH^3, HCl, 9HgCl$ , se produit lorsqu'on dissout dans une liqueur chlorhydrique 23 parties de chlorure de mercure et 1 partie de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le second  $AzH^3, HCl, 3HgCl, 4HO$ , prend naissance lorsqu'on traite la solution du sel précédent par un grand excès d'acide chlorhydrique, ou bien si l'on fait dissoudre dans cet acide un mélange de 3 équivalents de chlorure de mercure pour 1 de chlorhydrate d'ammoniaque.

*Chloromercurate de baryte.* — Il cristallise en groupes rayonnés, qui s'effleurissent à l'air sec.

*Chloromercurate de strontium.* — Ce sel est cristallisé en aiguilles inaltérables à l'air.

*Chloromercurates de calcium.* — Le chlorosel  $\text{CaCl}_2 \cdot 5\text{HgCl}_2 \cdot 8\text{HO}$ , cristallise en tétraèdres. L'eau froide le décompose, en dissolvant un autre sel double qui cristallise en cubes et n'est autre que le composé  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HgCl}_2 \cdot 6\text{HO}$ . L'eau chaude, au contraire, le dissout sans le décomposer. Ces deux chloromercurates sont très-déliquescents.

*Chloromercurate de magnésium.* — Les deux chlorures doubles de mercure et de magnésium sont aussi très-déliquescents; le second est lamelleux; le premier cristallise en rhombes.

Les chlorosels formés par l'*yttrium*, le *glucinium* et le *cérium* sont également cristallisables.

*Chloromercurates de manganèse, de fer, de zinc.* — Ces trois chlorosels sont isomorphes et présentent des compositions analogues. Les chlorures doubles formés par le zinc et le manganèse offrent cette particularité, que si dans leur dissolution on ajoute un excès de bichlorure de mercure, cet excès cristallise par l'évaporation en beaux cristaux volumineux. Dans aucun autre cas, le bichlorure de mercure ne peut être obtenu sous cette forme.

*Chloromercurates de nickel.* — On connaît deux sels doubles de mercure et de nickel, dont l'un, comme le chloromercurate de calcium, cristallise en tétraèdres.

Les *chloromercurates de cobalt* et de *cuivre* sont des sels cristallisables, inaltérables à l'air.

Le *chlorure de plomb* ne paraît pas former avec le bichlorure de mercure de semblables sels doubles.

Quand on abandonne à l'évaporation spontanée une dissolution de 4 parties de bichlorure de mercure, 2 parties de chlorure de potassium et 1 partie de bichlorure de cuivre, on obtient un composé vert cristallisé en prismes droits, à base rhombe, et représenté par la formule :  $3(\text{HgCl}_2, \text{KCl}) + \text{CuCl}_2 \cdot \text{HO}$ .

(M. BONSORFF.)

Le bichlorure de mercure n'est pas précipité par le bichromate de potasse. Ces deux corps se combinent directement, et leur dissolution bouillante laisse déposer, par le refroidissement, des prismes droits rhomboïdaux de couleur rouge, qui ont pour formule :  $\text{KO}, (\text{CrO}_3)_2, \text{HgCl}_2$ .

(M. MILLON.)

Une dissolution d'acétate neutre de cuivre, mêlée de bichlorure de mercure, laisse déposer, par l'évaporation spontanée, un composé cristallisé, d'un bleu vif, presque insoluble dans l'eau froide et représenté par  $(\text{CuO})_2, \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3, 2\text{HgCl}_2$ .

(M. WÖHLER.)

Le bichlorure de mercure forme avec le sulfure, le phosphore et l'arséniure de mercure, des composés dont nous parlerons plus loin.

Lorsqu'on précipite à la température de 50° environ une dissolution alcoolique de bichlorure de mercure par une dissolution alcoolique de

potasse, on obtient un précipité jaune qui contient du mercure, de l'oxygène, du carbone et de l'hydrogène ; ce composé paraît se comporter comme une base. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose avec détonation. Il n'a pas encore été analysé.

(MM. SOBRERO ET SELMI.)

Le bichlorure de mercure se combine avec le sulfite d'ammoniaque. (Voy. *Sulfites de mercure.*)

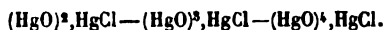
## OXYCHLORURES DE MERCURE.

Le bichlorure de mercure se combine avec l'oxyde de mercure en plusieurs proportions.

On connaît depuis longtemps un oxychlorure de mercure représenté par la formule  $\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO}$  (M. SOUBEIRAN); on le prépare : 1° en décomposant le bichlorure de mercure par les alcalis ou les carbonates alcalins sans en employer un excès ; 2° en faisant bouillir du bichlorure de mercure avec du deutoxyde de mercure ; 3° en traitant un excès de deutoxyde de mercure par le chlore.

Lorsqu'on fait réagir dans des proportions différentes des carbonates ou des bicarbonates sur du bichlorure de mercure, on peut obtenir les composés suivants :

- 1° De l'oxyde jaune de mercure ;
- 2° De l'oxyde rouge ;
- 3° Des oxychlorures ayant pour formules :



Ces oxychlorures affectent des états isomériques différents.

L'oxychlorure bibasique,  $(\text{HgO})^2, \text{HgCl}$ , peut être amorphe ou cristallisé, d'un rouge vif ou d'un rouge briqueté, ou bien pourpre, violet ou noir : lorsqu'il est noir, on en retire l'oxyde de mercure sous la modification rouge ; dans les autres états, il donne de l'oxyde jaune.

L'oxychlorure tribasique,  $(\text{HgO})^3, \text{HgCl}$ , peut être également amorphe ou cristallisé ; il ressemble souvent à l'or mussif ; sa couleur varie du jaune brun au brun très-foncé ; par sa décomposition il produit toujours de l'oxyde jaune amorphe.

L'oxychlorure quadribasique,  $(\text{HgO})^4, \text{HgCl}$ , peut être brun, amorphe, ou bien cristallin et jaune comme l'or mussif ; sous ces deux états, il donne en se décomposant de l'oxyde jaune. On l'obtient aussi en lames rhomboïdales brunes ; dans cet état il produit par sa décomposition de l'oxyde rouge de mercure. (M. MILLON.)

Quand on fait digérer à froid de l'oxyde de mercure avec une petite quantité d'une dissolution de bichlorure de mercure, on obtient une poudre cristalline d'un jaune-serin, représentée par  $(\text{HgO})^6, \text{HgCl}, \text{HO}$  ; si l'on emploie un peu plus de bichlorure, on produit le même composé à l'état anhydre. Lorsque la dissolution de bichlorure de mercure est

bouillante, on obtient des prismes jaunâtres dont la composition correspond à la formule  $\text{HgO}, 2\text{HgCl}$ . (M. ROUCHER.)

PROTOBROMURE DE MERCURE.  $\text{Hg}^2\text{Br}$ .

Ce corps présente la plus grande analogie avec le protochlorure de mercure. Il est blanc, insoluble dans l'eau, volatil au-dessous du rouge sombre.

On prépare le protobromure de mercure en précipitant un sel de protoxyde de mercure par un bromure alcalin.

Le protobromure de mercure se combine directement avec le bromure de strontium et forme un composé cristallisé  $\text{SrBr}, 2\text{Hg}^2\text{Br}$ .

BIBROMURE DE MERCURE.  $\text{HgBr}$ .

Ce composé se produit en dissolvant le protobromure dans un mélange d'eau et de brome. Il forme des aiguilles blanches, volatiles, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le bibromure se distingue facilement du bichlorure de mercure, en ce que sa dissolution n'est pas précipitée par le chromate neutre de potasse. (M. BERTHEMOT.)

L'*oxybromure de mercure*,  $\text{HgBr}, 3\text{HgO}$ , ressemble à l'*oxychlorure* correspondant ; on le prépare par un procédé analogue.

On connaît des combinaisons de bibromure et de sulfure ou de phosphore de mercure, qu'on produit en précipitant une dissolution de bibromure de mercure par l'hydrogène sulfuré ou l'hydrogène phosphoré.

Le bibromure de mercure s'unit à un grand nombre de bromures métalliques et forme ainsi des composés cristallisés analogues aux chloromercurates. Ainsi, le bromomercurate de potassium a pour formule  $\text{KBr}, 2\text{HgBr}, 2\text{HO}$  ; le bromomercurate d'ammoniaque,  $\text{AzH}^3, \text{HBr}, \text{HgBr}, \text{HO}$ , etc.

IODURES DE MERCURE.

Il existe trois iodures de mercure : le proto-iodure de mercure, qui a pour formule  $\text{Hg}^2\text{I}$  ; le deuto-iodure, qui est représenté par  $\text{HgI}$  ; et un iodure de mercure intermédiaire, qui a pour formule  $\text{Hg}^2\text{I}, 2\text{HgI}$ .

PROTO-IODURE DE MERCURE.  $\text{Hg}^2\text{I}$ .

HG <sup>2</sup> .....	2500,00	.....	61,18
I.....	1586,00	.....	38,82
	<u>4086,00</u>		<u>100,00</u>

Ce corps est obtenu en précipitant un excès d'azotate de protoxyde de mercure par l'iodure de potassium, ou en triturant avec un excès de mercure de l'iode humecté d'alcool.

Le proto-iodure de mercure est vert, insoluble dans l'eau ; quand on

le chauffe rapidement, il entre en fusion, et se sublime sans éprouver d'altération : chauffé lentement, il se transforme en mercure et en deuto-iodure; il éprouve la même décomposition sous l'influence de l'acide chlorhydrique, des iodures alcalins et alcalino-terreux. Il est légèrement soluble dans les iodures alcalins. Il absorbe le gaz ammoniac en devenant noir, et abandonne ce gaz quand il reste exposé à l'air.

Le proto-iodure de mercure, traité à chaud par l'acide azotique ou l'acide sulfurique concentré, se dissout en dégageant du bioxyde d'azote ou de l'acide sulfureux; la liqueur laisse déposer des combinaisons cristallisées, représentées par  $HgI, HgO, AzO^5$  et  $HgI, HgO, SO^3$ .

## DEUTO-IODURE DE MERCURE. HgI.

Hg.....	1250,00	.....	44,07
I.....	1586,00	.....	55,93
	<u>2836,00</u>		<u>100,00</u>

Ce corps se dépose sous la forme d'une poudre de couleur écarlate lorsqu'on précipite un sel de deutoxyde de mercure par l'iodure de potassium; on l'obtient encore en triturant avec une petite quantité d'alcool un mélange à équivalents égaux d'iode et de mercure.

On peut obtenir le deuto-iodure de mercure en beaux cristaux rouges, dont la forme primitive est l'octaèdre à base carrée, en saturant d'iodure de mercure une dissolution d'iodure de potassium, et laissant refroidir la liqueur lentement. Une dissolution de sel marin dissout à chaud l'iodure de mercure, et le laisse cristalliser par le refroidissement.

(M. MITSCHERLICH.)

Le deuto-iodure de mercure entre facilement en fusion, et se volatilise en donnant naissance à de beaux cristaux jaunes, dont la forme primitive est le prisme droit rhomboïdal. L'iodure sublimé change peu à peu de couleur, redevient rouge en reprenant la forme de l'iodure de mercure cristallisé par voie humide. Le deuto-iodure de mercure est donc un corps dimorphe.

L'iodure de mercure jaune redevient immédiatement rouge quand on le frotte contre un corps dur.

Il est un peu soluble dans l'eau; il se dissout dans 150 parties d'eau froide. L'alcool et les acides le dissolvent aussi à l'aide de la chaleur, et le laissent cristalliser par le refroidissement.

La dissolution alcoolique d'iodure de mercure est incolore; lorsqu'elle cristallise lentement, l'iodure qui se dépose est rouge; si la cristallisation est rapide, l'iodure se précipite sous la modification jaune.

(M. SELMI.)

Le zinc métallique décompose entièrement l'iodure de mercure en présence de l'eau, avec formation d'iodure de zinc. (M. H. ROSE.)

## COMBINAISONS FORMÉES PAR LE DEUTO-IODURE DE MERCURE.

Lorsqu'on fait digérer le deuto-iodure de mercure avec de la potasse, il se forme une poudre jaunâtre dont la composition est représentée par la formule  $3\text{HgO}, \text{HgI}$ . M. Rammelsberg prépare le même oxyiodure en fondant ensemble 3 équivalents d'oxyde et 1 équivalent d'iodure de mercure.

L'acide sulfhydrique décompose le deuto-iodure de mercure et forme un composé jaune qui a pour formule :  $\text{HgI}, 2\text{HgS}$ .

Le deuto-iodure de mercure se combine avec les autres iodures, et forme des composés cristallisables. Voici les formules des principaux iodomercurates :

$\text{KI}, 2\text{HgI}, 3\text{HO}$ .....	Iodomercurate de potassium.
$\text{NaI}, 3\text{HgI}, \text{Aq}$ .....	} Iodomercurates de sodium.
$\text{NaI}, 2\text{HgI}, \text{Aq}$ .....	
$\text{NaI}, \text{HgI}, \text{Aq}$ .....	
$\text{AzH}_3, \text{HI}, 2\text{HgI}, 3\text{HO}$ .....	Iodomercurate d'ammoniaque.
$\text{BaI}, 2\text{HgI}$ .....	} Iodomercurates de baryum.
$\text{BaI}, \text{HgI}$ .....	
$\text{SrI}, 2\text{HgI}$ .....	} Iodomercurates de strontium.
$\text{SrI}, \text{HgI}$ .....	

*Iodomercurate de potassium.* — On obtient ce sel en dissolvant le deuto-iodure de mercure dans l'iodure de potassium. La liqueur, abandonnée au refroidissement, dépose des cristaux rouges d'iodure de mercure et retient en dissolution le composé  $\text{KI}, 2\text{HgI}, 3\text{HO}$ , qui cristallise en prismes jaunes brillants, quand on la soumet à l'évaporation. Ce sel double est inaltérable à l'air; chauffé, il perd d'abord son eau, puis il fond en un liquide rouge, qui, à une température plus élevée, donne de l'iodure de mercure sublimé. Il se dissout incomplètement dans l'eau, mais il est entièrement soluble dans l'éther et dans l'alcool.

L'eau-mère où le sel précédent s'est déposé, donne par l'évaporation un sel non cristallisable, de couleur jaune, soluble dans l'eau sans altération et représenté par  $\text{KI}, \text{HgI}$ .

*Iodomercurates de sodium.* — Lorsqu'on ajoute de l'iodure de mercure à une dissolution d'iodure de sodium, il se forme dans cette dissolution l'iodomercurate  $\text{NaI}, 3\text{HgI}$ , qui, par le refroidissement, laisse cristalliser le tiers de son iodure de mercure et se change en  $\text{NaI}, 2\text{HgI}$ . Par l'évaporation du liquide, on obtient ce dernier sel sous la forme d'une masse jaune amorphe, décomposable par l'eau. La solution filtrée, et évaporée dans le dessiccateur, donne le composé  $\text{NaI}, \text{HgI}$ , en longues aiguilles jaunes, déliquescentes.

*Iodomercurate d'ammoniaque.* — On le prépare comme les deux précédents : 1 équivalent d'iodhydrate d'ammoniaque dissout, à chaud, 3 équivalents d'iodure de mercure, dont 1 se sépare quand on laisse

refroidir. La solution décantée donne, par l'évaporation, des cristaux du composé  $AzH^3, HI, 2HgI, 3HO$ , semblables pour la couleur et la forme à ceux du sel de potassium correspondant. Il fond sans difficulté, et perd de l'eau en devenant rouge foncé. Lorsqu'on le soumet à une température élevée, une partie se sublime et une autre se décompose. L'alcool et l'éther le dissolvent sans altération, mais l'eau le décompose, surtout quand elle est en grand excès.

Les *iodomercurates de baryum, de strontium, de calcium et de magnésium*, forment des combinaisons analogues aux précédentes.

(M. P. BOULLAY.)

Le deuté-iodure de mercure se combine aussi avec les chlorures métalliques. Il forme avec le bichlorure de mercure deux combinaisons :  $HgI, HgCl$  et  $HgI, 2HgCl$ ; la première est jaune et amorphe, la seconde est incolore et cristallisée.

Quand on suspend des cristaux de protochlorure de mercure dans un flacon au fond duquel on a mis de l'iode, ces cristaux augmentent beaucoup de poids en absorbant de la vapeur d'iode, et deviennent rouges sans changer de forme; il se produit une combinaison de bichlorure et de deuté-iodure de mercure :  $Hg^2Cl + I = HgCl, HgI$ . (M. BOUTIGNY.)

Ce composé est fusible et assez fixe pour qu'on puisse le fondre et le couler en cylindres, comme la pierre infernale.

#### IODURE DE MERCURE INTERMÉDIAIRE. $Hg^2I, 2HgI$ .

Ce corps a été découvert par M. P. Boullay. Il est jaune; on l'obtient en précipitant l'azotate de protoxyde de mercure par l'iodure de potassium ioduré. Il contient souvent une certaine quantité de bi-iodure de mercure, dont on le débarrasse par des lavages à l'alcool.

#### PROTOFLUORURE DE MERCURE. $Hg^2Fl$ .

Lorsqu'on ajoute un excès de protochlorure de mercure récemment précipité à une solution de fluorure d'argent obtenue par le carbonate d'argent et l'acide fluorhydrique, le mercure se dissout à l'état de fluorure, et l'argent se précipite sous la forme de chlorure. L'évaporation de la liqueur fournit de petits cristaux jaunes de protofluorure de mercure.

On obtient le même composé plus facilement encore en introduisant dans de l'acide fluorhydrique du carbonate de protoxyde de mercure récemment précipité; à un moment donné, le protofluorure se précipite sous la forme d'une poudre cristalline jaune clair.

Le protofluorure de mercure est partiellement décomposé par l'eau avec production d'oxyde de mercure et d'acide fluorhydrique. Il peut être chauffé dans l'air sec jusque vers  $260^\circ$  sans altération.

La potasse précipite du protoxyde de mercure de la dissolution du



protofluorure de mercure. L'ammoniaque y produit un dépôt noir qui devient ensuite grisâtre.

Le protofluorure de mercure absorbe en noircissant 1 équivalent de gaz ammoniac sec. Cette combinaison se décompose à peine lorsqu'on la chauffe à 100° dans un courant d'air desséché. (M. FINKENER.)

On obtient, d'après Berzelius, un fluorure double de mercure et de silicium,  $3\text{Hg}^2\text{Fl}, 2\text{SiFl}^3$ , en faisant digérer l'oxydure de mercure fraîchement précipité et encore humide avec de l'acide hydrofluosilicique : une partie du sel se dissout dans l'acide libre, et, en évaporant la liqueur, on peut l'obtenir sous forme de petits cristaux.

M. Finkener prépare le même fluorure double en dissolvant du carbonate de protoxyde de mercure dans l'acide hydrofluosilicique et évaporant. Ce sel forme alors des prismes limpides, qui, lavés avec un peu d'eau, exprimés entre des doubles de papier Joseph et desséchés sur l'acide sulfurique, ont donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule :



#### BIFLUORURE DE MERCURE. $\text{HgFl}_2$ .

On obtient le bifluorure de mercure cristallisé en faisant dissoudre du deutoxyde de mercure dans un excès d'acide fluorhydrique et en laissant évaporer lentement la liqueur en présence de la chaux. Il se dépose en longues aiguilles incolores.

Ce sel est hydraté ; il se décompose sous l'influence de la lumière, dégage de l'acide fluorhydrique et se transforme en oxyfluorure, qui est d'un jaune rougeâtre.

L'eau lui fait éprouver la même décomposition. Il n'est stable que dans un excès d'acide fluorhydrique. A une température supérieure à 130°, il se décompose en acide fluorhydrique et en oxyfluorure. (FREMY.)

L'oxyde de mercure fraîchement précipité est dissous par l'acide fluorhydrique étendu ; la température s'élève tout d'abord, et il se produit ensuite une poudre jaune cristalline d'un oxyfluorure  $\text{HgI}, \text{HgFl}, \text{HO}$  ; par l'évaporation de la dissolution d'oxyde de mercure, on obtient le même composé, mais en cristaux d'un jaune orange. Lorsqu'on arrose l'oxyfluorure de mercure avec de l'acide fluorhydrique concentré, ce corps se change, presque instantanément, en une masse blanche cristalline, qui n'est autre chose qu'un hydrate de fluorure de mercure,  $\text{HgFl}_2, 2\text{HO}$ .

(M. FINKENER.)

Le bifluorure de mercure forme avec le fluorhydrate d'ammoniaque un composé blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau.

En évaporant une solution d'oxyde de mercure dans l'acide hydrofluosilicique, on voit se déposer de petits cristaux aciculaires d'un fluorure double de mercure et de silicium.

(BERZELIUS.)

M. Finkener a reconnu que ce corps n'est pas un fluorure double,

mais bien un *oxyfluorure de mercure et de silicium hydraté*, dont la composition est représentée par la formule



Ce sel est décomposé par l'eau à la température ordinaire, avec production d'un sel plus acide qui entre en dissolution ; il se dépose en même temps une poudre jaune, riche en oxyde de mercure.

Si l'on concentre la solution d'oxyde de mercure dans l'acide hydrofluosilicique jusqu'à ce que les aiguilles d'oxyfluorure commencent à se former, et que l'on abandonne alors la liqueur à une température ne dépassant pas 15°, on obtient des cristaux limpides, rhomboédriques, accolés en gradins. Ces cristaux sont très-instables et ont pour composition  $3\text{HgFl}, 2\text{SiFl}^2, 18\text{HO}$ . (M. FINKENER.)

Lorsqu'on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution de fluorure de mercure, il se produit un précipité blanc, qui, par une forte dessiccation, perd un peu d'eau et jaunit. Il a pour formule  $\text{HgFl}, 2\text{HgS}$ .

CYANURE DE MERCURE. HgCy.

Hg.....	1250,00	.....	79,36
Cy.....	325,00	.....	20,64
	1575,00		100,00

Le cyanure de mercure est un corps blanc, très-pesant, inodore ; il cristallise en prismes à base carrée, qui sont tantôt opaques, tantôt transparents, et qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation ; il se décompose, à une température peu élevée, en mercure et en cyanogène : c'est ainsi qu'on obtient le cyanogène dans les laboratoires.

Le cyanure de mercure est peu soluble dans l'alcool, mais il se dissout facilement dans l'eau, surtout dans l'eau bouillante ; sa dissolution est neutre.

Il a la saveur des sels de mercure, et doit être considéré comme un poison très-violent.

Le mercure a une telle affinité pour le cyanogène, que l'oxyde de mercure décompose tous les cyanures, même celui de potassium ; dans cette dernière réaction, il se forme du cyanure de mercure et de la potasse.

La potasse bouillante présente la propriété curieuse de dissoudre le cyanure de mercure, sans le décomposer.

Les acides qui décomposent le cyanure de mercure, en dégageant de l'acide cyanhydrique, sont les acides chlorhydrique, iodhydrique et sulfhydrique ; l'acide azotique le dissout sans l'altérer ; l'acide sulfurique concentré et froid le transforme en une masse blanche et opaline, semblable à la colle d'amidon, qui donne du sulfate de mercure quand on la chauffe ; il se produit en même temps un dégagement d'acide carbonique et d'acide sulfureux, et il se forme du sulfate d'ammoniaque, par suite de la décomposition du cyanogène.

Une dissolution bouillante de cyanure de mercure peut dissoudre de l'oxyde de mercure et former des combinaisons cristallisables de cyanure et d'oxyde de mercure, qui ont pour formules :  $\text{HgCy}$ ,  $\text{HgO}$  et  $\text{HgCy}, 3\text{HgO}$ .

Soumis à une chaleur forte et brusque, le premier oxycyanure se décompose avec explosion. Le second se présente en petits cristaux aciculaires qui donnent, quand on les distille, de l'acide cyanhydrique, de l'eau, du cyanhydrate d'ammoniaque et de l'acide carbonique.

PRÉPARATION. — Si l'on met de l'acide cyanhydrique en contact avec de l'oxyde de mercure, les deux corps se combinent avec dégagement de chaleur, et forment de l'eau et du cyanure de mercure.

On prépare ordinairement le cyanure de mercure en faisant bouillir 2 parties de bleu de Prusse réduit en poudre fine, avec 1 partie d'oxyde rouge de mercure, et 8 parties d'eau ; on filtre la liqueur et on l'évapore jusqu'à ce qu'elle cristallise : dans cette opération, le fer s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'oxyde de mercure et cède son cyanogène au mercure. Comme la liqueur filtrée contient souvent du fer qui pourrait être entraîné avec le cyanure de mercure, on la fait digérer avec de l'oxyde de mercure qui précipite l'oxyde de fer. On filtre de nouveau la liqueur, et, pour la saturer complètement d'acide cyanhydrique, on y fait passer de l'hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'elle commence à sentir fortement l'acide cyanhydrique ; on la concentre ensuite jusqu'à ce qu'elle cristallise.

On peut préparer le cyanure de mercure en traitant de l'oxyde de mercure par de l'acide cyanhydrique faible qu'on obtient en distillant jusqu'à siccité un mélange de 15 parties de cyanoferrure de potassium, 13 parties d'acide sulfurique concentré, et 100 parties d'eau ; les produits volatils sont reçus dans un récipient qui contient 90 parties d'eau. On met à part une petite quantité d'acide cyanhydrique distillé, on sature le reste par 16 parties d'oxyde de mercure, et l'on verse ensuite l'acide qui a été mis en réserve, pour détruire l'oxycyanure formé. (M. WINKLER.)

Le cyanure de mercure peut encore être obtenu en faisant bouillir 2 parties de cyanoferrure de potassium avec 15 parties d'eau et 3 parties de sulfate de dentoxyde de mercure ; il se forme du sulfate de potasse, du cyanure de fer, et du cyanure de mercure qui cristallise par le refroidissement de la liqueur.

#### COMBINAISONS FORMÉES PAR LE CYANURE DE MERCURE.

Le cyanure de mercure absorbe directement le gaz ammoniac et laisse dégager ce gaz quand on l'abandonne au contact de l'air.

Les cyanures alcalins et terreux forment, avec le cyanuré de mercure, des combinaisons solubles et cristallisables ; les autres cyanomercurates sont insolubles dans l'eau et peuvent être obtenus par double décomposition au moyen de différents sels métalliques et des cyanomercurates solubles.

Le cyanomercurate de potassium  $\text{KCy, HgCy}$  cristallise en octaèdres anhydres, incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool. On le produit directement en évaporant une dissolution de cyanure de potassium et de cyanure de mercure.

Les autres cyanomercurates préparés par M. Jackson, sont :

Le cyanomercurate de sodium ;  $\text{NaCy, 2HgCy, 8HO}$ , cristallisé en octaèdres ;

Les cyanomercurates de magnésium  $\text{MgCy, 2HgCy, HO}$ , et de calcium  $\text{CaCy, 2HgCy, 3HO}$ , également cristallisés en octaèdres ;

Le cyanomercurate de strontium  $\text{StCy, HgCy}$  ; il forme des prismes quadrilatères solubles dans l'eau.

Quant au sel double de baryum, il a pour formule :  $2\text{BaCy, 3HgCy, 23HO}$ .

Les chlorures métalliques se combinent avec le cyanure de mercure ; la plupart des composés ainsi formés sont solubles dans l'eau et dans l'alcool et peuvent cristalliser aisément. Voici les formules de ceux de ces composés qui ont été analysés :

COMBINAISONS DU CYANURE DE MERCURE  
avec le

Chlorure de potassium.....	$\text{KCl, (HgCy)}_2, \text{HO}$ .
Chlorure de sodium.....	$\text{NaCl, (HgCy)}_2$ .
Chlorhydrate d'ammoniaque.....	$\left. \begin{array}{l} \text{AzH}^3, \text{HCl, (HgCy)}_2. \\ (\text{AzH}^3, \text{HCl})^2, \text{HgCy}. \end{array} \right\}$
Chlorure de baryum.....	$\text{BaCl, (HgCy)}_2, 4\text{HO}$ .
Chlorure de strontium.....	$\text{StCl, (HgCy)}_2, 6\text{HO}$ .
Chlorure de calcium.....	$\text{CaCl, (HgCy)}_2, 6\text{HO}$ .
Chlorure de magnésium.....	$\text{MgCl, (HgCy)}_2, 2\text{HO}$ .
Chlorure de manganèse.....	$\text{MnCl, (HgCy)}_2, 3\text{HO}$ .
Chlorure de nickel.....	$\text{NiCl, HgCy, 6HO}$ .
Chlorure de cobalt.....	$(\text{CbCl})^2, \text{HgCy, 4HO}$ .
Chlorure de zinc.....	$\text{ZnCl, (HgCy)}_2, 6\text{HO}$ .
Chlorure de mercure.....	$\text{HgCl, HgCy}$ .

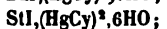
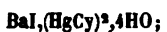
Les bromures alcalins donnent des composés qui renferment deux fois plus de cyanure de mercure. Voici les formules de ceux dont on a fait l'analyse :

$\text{KBr, 2HgCy, 4HO}$ ;		$\text{StBr, 2HgCy, 6HO}$ ;
$\text{NaBr, 2HgCy, 8HO}$ ;		$\text{CaBr, 2HgCy, 5HO}$ .
$\text{BaBr, 2HgCy, 6HO}$ ;		

L'iode de potassium forme, avec le cyanure de mercure, un composé représenté par  $\text{KI, 2HgCy}$ , qui est peu soluble dans l'eau, et se sépare sous la forme de paillettes brillantes quand on mêle les dissolutions saturées de ces deux sels.

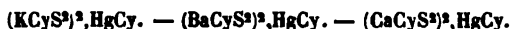
L'iode de sodium produit, avec le cyanure de mercure, une combinaison  $\text{NaI, (HgCy)}_2, 4\text{HO}$  qui cristallise en prismes soyeux très-solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Les iodures de baryum, de strontium et de calcium, donnent les composés suivants :



Lorsqu'on évapore jusqu'à cristallisation une dissolution de 2 parties de cyanure de mercure et de 1 partie de cyanoferrure de potassium, on obtient un composé qui est représenté par  $\text{K}^2\text{Cy}^3\text{Fe, 3HgCy, 4HO}$ , et dont l'apparence est la même que celle du cyanoferrure de potassium.

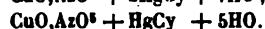
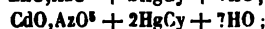
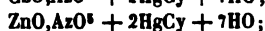
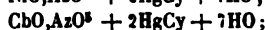
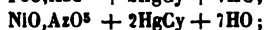
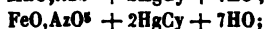
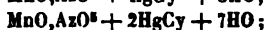
Le cyanure de mercure forme des composés cristallisables avec plusieurs sulfocyanures. Voici les formules de ces combinaisons :



Une combinaison de sulfocyanure de magnésium et de cyanure de mercure à été préparée, mais non analysée.

Le cyanure de mercure se combine avec l'azotate d'argent et l'azotate de deutoxyde de mercure; la première de ces deux combinaisons est représentée par  $\text{AgO, AzO}^2, 2\text{HgCy, 4HO}$ .

En ajoutant du cyanure de mercure à des solutions de divers azotates, lorsque ces derniers sont en excès par rapport au cyanure, M. Nylander a obtenu des cristaux des sels doubles suivants :



Ces sels se dissolvent sans décomposition dans l'alcool, mais non dans l'eau. Les alcalis fixes n'en précipitent pas le mercure.

Le même chimiste a encore préparé deux combinaisons cristallisées du cyanure de mercure avec le chlorate de cuivre et avec le molybdate d'ammoniaque; la première détone avec autant d'énergie que le fulminate de mercure.

On a préparé une combinaison de cyanure de mercure et d'hyposulfite de potasse cristallisée en prismes et représentée par  $\text{KO, S}^2\text{O}^2, \text{HgCy}$ .

(M. KESSLER.)

Quand on abandonne à l'évaporation spontanée une dissolution de 1 partie de chromate de potasse et de 3 parties de cyanure de mercure, on obtient des cristaux rouges dont la composition correspond à la formule  $(\text{KO, CrO}^2)^2, (\text{HgCy})^3$ .

(M. RAMMELSBERG.)

Voici les formules de quelques autres combinaisons formées par le cyanure de mercure :

Bichromate d'argent et cyanure de mercure.....	$\text{AgO, 2CrO}^2, 2\text{HgCy}$ .
Formiate d'ammoniaque et cyanure de mercure.....	$\text{AzH}^3, \text{HO, C}^2\text{HO}^2, \text{HgCy}$ .
Formiate de potasse et cyanure de mercure.....	$\text{KO, C}^2\text{HO}^2, \text{HgCy}$ .
Acétate de soude et cyanure de mercure.....	$\text{NaO, C}^2\text{H}^2\text{O}^2, \text{HgCy, 7HO}$ .
Oxalate de mercure et cyanure de mercure.....	$\text{Hg}^2\text{O, C}^2\text{O}^2, 4\text{HgCy}$ .

M. Bunsen a préparé le cyanoferrure ammoniacal de mercure  $\text{Hg}^2\text{Cy}^2\text{Fe}, \text{AzH}^3, \text{HO}$ .

SULFOCYANURE DE MERCURE.  $\text{Hg}^2\text{CyS}^2$ .

On prépare ce composé en mêlant de l'azotate de protoxyde de mercure avec du sulfocyanure de potassium. Il forme un précipité blanc qui est décomposé par l'acide chlorhydrique et par l'hydrogène sulfuré. Lorsqu'on le chauffe après l'avoir desséché, il se boursoufle subitement, dégage de l'azote et des vapeurs de sulfure de carbone, de mercure, et laisse une masse volumineuse, semblable à une écume et composée de paillettes analogues au graphite; cette masse, qui contient encore du cyanogène, n'est attaquée ni par la potasse bouillante, ni par la plupart des acides; chauffée plus fortement, elle se transforme en cinabre.

SULFOCYANIDE DE MERCURE.  $\text{HgCyS}^2$ .

Le sulfocyanide de mercure prend naissance quand on dissout du deutoxyde de mercure dans l'acide sulfocyanhydrique; la liqueur abandonne, en s'évaporant, des cristaux en forme d'aiguilles, renfermant de l'eau, et donnant à la distillation des produits très-divers.

Le sulfocyanide de mercure se combine avec l'oxyde de mercure pour donner le composé  $\text{HgCyS}^2, 2\text{HgO}$ , qu'on obtient en précipitant par l'ammoniaque la dissolution du sulfocyanide double de potassium et de mercure. Cette combinaison a l'aspect d'une poudre jaune, qui détone à  $180^\circ$  en se décomposant. Les alcalis et les acides ont peu d'action sur elle.

(M. CLAUS.)

La poudre jaune obtenue par Berzelius en faisant digérer l'oxyde de mercure avec une dissolution de sulfocyanide de mercure, et qu'il regardait comme le sulfocyanure du même métal, est probablement un oxy-sulfocyanide.

(M. GMELIN.)

Le sulfocyanide de mercure forme plusieurs sels doubles avec les sulfocyanures des autres métaux.

Le sel de potassium  $\text{KCyS}^2, 2\text{HgCyS}^2$  cristallise en larges lames incolores ou en longues aiguilles, lorsqu'on mélange du sulfocyanure de potassium avec du protochlorure de mercure, en ajoutant de l'eau par petites quantités: le mélange noircit, le chlorure se décompose, et il se sépare du mercure mêlé d'un excès du chlorure employé. La liqueur filtrée, soumise à l'évaporation, donne d'abord le sel double, puis du chlorure de potassium.

(M. CLAUS.)

Lorsqu'on abandonne dans le vide une solution de sulfocyanide de mercure et de protochlorure de fer, il se forme une poudre cristalline soluble dans l'eau, qui renferme  $\text{FeCyS}^2, \text{HgCyS}^2$ .

On obtient directement le sulfocyanure double de mercure et de nickel  $\text{NiCyS}^2, \text{HgCyS}^2, 2\text{HO}$ ; il cristallise en petites aiguilles d'un bleu de ciel, solubles dans l'eau bouillante et qui perdent leur eau à  $120^\circ$ .

Quand on mélange des solutions de cyanure de mercure et de sulfocyanure de cobalt, il se forme, outre la combinaison  $\text{CbCyS}^2, 2\text{HgCy}, 4\text{HO}$ , un sulfocyanide double de cobalt et de mercure, qu'on peut aussi obtenir par l'union directe des deux sels qui le constituent. Il a pour formule  $\text{CbCyS}^2, \text{HgCyS}^2$ .

Cette combinaison est peu soluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique étendu, mais elle se dissout dans l'acide azotique. L'acide sulfurique la décompose et l'ammoniaque la transforme en une poudre d'un jaune sale ; elle est anhydre et inaltérable à une température de  $120^\circ$ .

Le sulfocyanide de mercure et de zinc  $\text{ZnCyS}^2, \text{HgCyS}^2$ , se produit quand on ajoute du sulfocyanide de mercure à un sel de zinc : il se dépose un précipité volumineux, cristallin, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'acide chlorhydrique et dans le sulfocyanure de potassium.

(M. CLEVE.)

Le sélénocyanure de mercure n'a pu être obtenu ; une dissolution de sélénocyanure de potassium traitée par le deutochlorure de mercure n'a produit que le sel double  $\text{HgCySe}^2, \text{HCl}$ .

(M. CROOKES.)

## SULFURES DE MERCURE.

Le soufre forme avec le mercure des composés qui correspondent aux oxydes, et qui ont pour formule :  $\text{Hg}^2\text{S}$  et  $\text{HgS}$ .

PROTOSULFURE DE MERCURE.  $\text{Hg}^2\text{S}$ .

Hg <sup>2</sup> .....	2500,00	.....	92,59
S. ....	200,00	.....	7,41
	<u>2700,00</u>		<u>100,00</u>

Le protosulfure de mercure, de même que le protoxyde, est très-peu stable ; il se décompose avec une grande facilité, en mercure métallique et en bisulfure ; lorsqu'on l'examine à la loupe, on y reconnaît souvent des globules de mercure.

Ce corps est noir, insoluble dans l'eau ; il se décompose par la chaleur en mercure et en bisulfure. On le prépare en versant goutte à goutte de l'azotate de protoxyde de mercure dans une dissolution de sulfure de potassium, ou bien en arrosant du protochlorure de mercure avec un sulfure alcalin en dissolution. Il peut encore être obtenu facilement en précipitant l'acétate de protoxyde de mercure par l'acide sulfhydrique ; on doit le laver à l'eau froide et le dessécher dans le vide, sans employer la chaleur.

DEUTOSULFURE DE MERCURE.  $\text{HgS}$ .

Hg.....	1250,00	.....	86,20
S.....	200,00	.....	13,80
	<u>1450,00</u>		<u>100,00</u>

Ce sulfure est appelé ordinairement *cinabre* quand il est en masses cristallines, et *vermillon* quand il est en poudre très-fine.

Le deutosulfure de mercure existe sous deux états isomériques différents : il peut être rouge ou noir; dans les deux cas, il présente exactement la même composition.

Le cinabre est d'un rouge violacé quand il est en masses, et d'un rouge clair très-vif quand il est réduit en poudre impalpable.

Il est insoluble dans l'eau; il se volatilise sans entrer en fusion à une température peu élevée; les cristaux qu'on obtient en condensant ses vapeurs sont des prismes hexaèdres.

Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se grille très-facilement, s'enflamme et dégage de l'acide sulfureux et des vapeurs de mercure. Il est réduit par l'hydrogène et le charbon; il cède son soufre à un grand nombre de métaux, tels que le fer, le cuivre, l'antimoine, l'étain, le zinc, etc. Aussi l'emploie-t-on souvent dans les laboratoires comme agent de sulfuration.

Les acides l'attaquent difficilement; son meilleur dissolvant est l'eau régale.

Lorsqu'on fait digérer du sulfure de mercure, même cristallisé, avec de l'acide iodhydrique concentré et froid, ou étendu et chaud, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, et il se forme du deuto-iodure de mercure.

(M. KEKULÉ.)

Le sulfure de mercure est réduit par les alcalis et les carbonates alcalins, et dégage des vapeurs de mercure.

Plusieurs oxydes le décomposent sous l'influence de la chaleur, brûlent son soufre et régénèrent du mercure. Le deutoxyde de mercure le décompose avec une grande facilité.

On obtient une combinaison de bichlorure et de bisulfure de mercure  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgS}$ , sous la forme d'une poudre blanche insoluble, en précipitant incomplètement le bichlorure de mercure par l'acide sulfhydrique ou en faisant digérer du sulfure de mercure récemment précipité avec une dissolution de bichlorure de mercure.

Quand on traite du sulfure de mercure récemment précipité par une dissolution chaude et concentrée de bichlorure de cuivre, il se transforme en une poudre d'un jaune orangé dont la composition est représentée par la formule  $(\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgS})_x (\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{CuS})_y$ . Ce corps est mélangé avec un hyposulfite de mercure et de cuivre :  $(\text{Cu}_2\text{O}, \text{S}_2\text{O}_3)_z (\text{Hg}_2\text{O}, \text{S}_2\text{O}_3)_w$  qui se forme dans les mêmes circonstances.

(M. RAMMELSBURG.)

Quand on agite du mercure avec une solution d'acide iodhydrique en partie décomposé, pour lui enlever l'iode, le deuto-iodure de mercure formé se dissout dans l'acide restant. Si l'on fait alors passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur, il ne se dépose pas de sulfure de mercure, à moins que cette liqueur ne soit très-étendue; quand on l'étend ensuite, il se sépare une combinaison de sulfure et de deuto-iodure de mercure, ou du deutosulfure de mercure.

(M. KEKULÉ.)



ÉTAT NATUREL. — Le sulfure de mercure existe à l'état natif ; c'est de ce minerai qu'on extrait le mercure.

Le sulfure de mercure ne se trouve qu'en petite quantité dans les terrains primitifs. Il se rencontre presque toujours dans les terrains secondaires, dans les schistes bitumineux, dans le calcaire compacte et dans les terrains argileux ; il est fréquemment accompagné de sulfures de fer et de cuivre.

Le sulfure de mercure naturel est tantôt d'un brun très-foncé presque noir, tantôt d'un beau rouge. Il cristallise ordinairement en prismes hexaèdres. On le trouve aussi en masses amorphes.

Il peut être transparent, translucide ou opaque ; il est tendre et cassant. Sa densité est 8,098.

A Idria, le cinabre est souvent mêlé de mercure natif. La teneur moyenne des minerais est de 86 pour 100 de mercure.

PRÉPARATION. — Le sulfure noir de mercure est obtenu en faisant arriver un courant d'acide sulfhydrique en excès dans un sel de mercure au maximum.

Pour préparer le *cinabre*, on emploie le procédé suivant :

On commence par produire un corps noir qui porte le nom d'*éthiops minéral*, en chauffant à une température modérée 150 parties de soufre avec 950 parties de mercure ; il est important de chauffer avec précaution, sinon le soufre et le mercure se combineraient vivement avec une sorte d'explosion.

Il suffit de soumettre ensuite l'*éthiops minéral* à la sublimation pour le transformer en cinabre. Cette opération se fait ordinairement dans des vases formés de deux parties : la pièce inférieure est de terre ; la pièce supérieure, qui fait l'office de récipient, est de fonte ; elle est lutée sur la première.

On chauffe d'abord les vases sublimateurs ; lorsqu'ils sont rouges, on y introduit peu à peu l'*éthiops* ; on continue à chauffer, et le cinabre vient se condenser dans la partie supérieure du vase distillatoire. On obtient ainsi le cinabre sous forme de pains.

Le cinabre sublimé, broyé avec de l'eau, et réduit en poudre très-fine, donne le *vermillon*.

Le *vermillon* qui vient de la Chine est remarquable par sa belle teinte ; ce corps ne paraît pas avoir été produit par la pulvérisation du cinabre, mais bien par voie humide, en faisant agir le soufre sur le mercure en présence d'une dissolution alcaline.

Pour préparer le *vermillon* par voie humide, on prend 300 parties de mercure et 114 de soufre, on les triture d'abord à froid pendant deux ou trois heures, et l'on ajoute ensuite à la masse 75 parties de potasse et 400 parties d'eau. Le mélange doit être maintenu à une température de 50° environ. Au bout de quelques heures, le précipité, qui était noir, prend une belle couleur rouge. Aussitôt qu'il a pris la teinte convenable, on le lave à grande eau.

(M. BRUNNER.)

La théorie de cette opération n'est pas encore bien connue; on suppose qu'il se forme d'abord un sulfosel résultant de la combinaison du sulfure de mercure avec le sulfure de potassium, qui se décompose ensuite au contact de l'air, en hyposulfite alcalin et en sulfure de mercure très-divisé.

On peut aussi admettre que le soufre forme avec la potasse un hyposulfite et un polysulfure qui, sous l'influence de la chaleur, cède au mercure une partie de son soufre pour produire directement le vermillon.

Un vermillon de belle qualité est encore obtenu, en chauffant ensemble 300 parties de mercure et 114 parties de soufre; il se forme ainsi du sulfure de mercure que l'on pulvérise, et que l'on fait chauffer dans une étuve à 50 ou 60° pendant plusieurs jours, avec 75 parties de potasse dissoute dans 450 parties d'eau.

On prépare un vermillon d'une belle teinte par le procédé suivant :

On sublime le cinabre ordinaire préalablement mélangé avec la centième partie de son poids de sulfure d'antimoine; on le réduit en une poudre fine qu'on fait bouillir à plusieurs reprises avec une dissolution de foie de soufre. On lave le précipité avec de l'eau ordinaire, on le met en digestion avec de l'acide chlorhydrique, et on le lave une dernière fois avec de l'eau.

(M. WEBER.)

Nous citerons encore deux modes de préparation du vermillon.

Le premier, dû à M. Firmenich, consiste à dissoudre dans 3 fois  $1/2$  son poids d'eau bouillante du pentasulfure de potassium exempt d'hyposulfite et de sulfite, obtenu en réduisant 20 parties de sulfate de potasse au rouge par 3 parties de charbon pulvérisé. Quand la dissolution est terminée, on filtre à chaud, et on fait bouillir avec 4 équivalents de soufre, qui se dissolvent.

On verse alors dans de grands flacons 5 kilogrammes de mercure, 2 kilogrammes de soufre et 4 litres  $1/2$  de la solution; on chauffe au bain-marie, et on agite pendant plusieurs heures le flacon hermétiquement bouché. Au bout de trois heures et demie, le mercure est sulfuré et transformé en une poudre d'un brun très-foncé.

On laisse refroidir lentement et on place les flacons dans un local chauffé de 44 à 54°, où ils restent deux à trois jours, pendant lesquels on les retourne de temps à autre.

Là le sulfure brun se change en vermillon rouge; sa nuance est d'autant plus rosée que le mélange primitif a été plus froid. On décante les eaux-mères. Il ne s'agit plus que de dissoudre l'excédant de soufre en traitant le vermillon par une lessive de soude caustique; on lave ensuite complètement, et on le fait sécher à une température d'environ 62°.

Dans le second procédé, recommandé par M. Gauthier-Bouchard, on emploie le sulfhydrate d'ammoniaque sulfuré ou polysulfure d'ammonium. On introduit dans un cruchon de grès, de 1 litre  $1/2$  environ, 200 grammes de fleurs de soufre, 400 centim. cubes de polysulfure d'ammonium et 1,000 grammes de mercure. On bouche promptement et on agite

vivement pendant sept heures environ; on abandonne ensuite le mélange à lui-même pendant trois à quatre jours à la température de 50 à 60°; on débouche alors le cruchon, et, ayant introduit de l'eau chaude, on agite pour délayer le magma rouge qui s'est formé, et faire sortir le vermillon, qu'on lave à l'eau chaude jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de trace de sulfhydrate d'ammoniaque. Il ne reste plus qu'à soumettre le produit à de nouveaux lavages, à l'égoutter et à le sécher.

Toutefois, il est bon de traiter le vermillon par l'acide azotique, suivant le conseil de M. Leuchs. Ce traitement parait lui donner de la fixité.

Lorsque le vermillon obtenu par la voie humide a été chauffé pendant trop longtemps avec de la potasse et du soufre, il perd sa belle couleur rouge et devient brun. Il suffit de le faire bouillir dans l'eau, pour le convertir de nouveau en un très-beau vermillon.

Le vermillon est souvent mêlé par fraude à du minium, du colcothar, de la brique pilée ou du sulfure d'arsenic. On constate la présence des trois premiers corps en chauffant le mélange au rouge; le sulfure de mercure seul se volatilise. Quant au sulfure d'arsenic, on le reconnaît à l'odeur alliagée qu'il répand lorsqu'on le chauffe sur des charbons.

A Idria, on fabrique en grand le sulfure de mercure, en mêlant 85 parties de mercure avec 15 parties de soufre. On fait tourner le mélange dans de petits tonneaux de bois, pendant trois heures et demie; on obtient ainsi une masse noire que l'on sublime dans des vases de fonte. Le cinabre se condense dans des chapiteaux de terre cuite.

#### SÉLÉNIURE DE MERCURE. $HgSe$ .

Le sélénure de mercure est un minéral assez rare qui accompagne souvent le sélénure de plomb.

On le prépare en faisant agir de l'hydrogène sélénié sur une dissolution de perchlorure de mercure. Il forme un précipité noir qui se sublime sous l'action de la chaleur.

#### PHOSPHURE DE MERCURE.

Le phosphure de mercure est un corps solide, rouge, qu'on obtient en chauffant du protochlorure de mercure dans un courant d'hydrogène phosphoré ou de vapeur de phosphore. Ce composé, soumis à une distillation ménagée, laisse dégager tout le phosphore qu'il contient.

Le phosphure de mercure forme avec le bichlorure une combinaison représentée par  $(HgCl)_2, Hg^3Ph, 8HO$ , qu'on obtient en faisant passer un courant d'hydrogène phosphoré dans une dissolution de bichlorure de mercure. Il se forme un précipité qui est d'abord brun, puis jaune. Ce corps n'est pas altéré par l'eau froide, mais l'eau bouillante le décompose en mercure métallique et en acides chlorhydrique et phosphoreux.

(M. H. ROSE.)

## ARSÉNIURE DE MERCURE.

L'arsenic se combine directement avec le mercure en formant un composé solide, de couleur grise.

On obtient une combinaison d'arséniure et de bichlorure de mercure  $HgCl, HgAs$ , sous la forme d'un sublimé cristallin d'un jaune clair, quand on soumet à la distillation un mélange intime de 3 parties de protochlorure de mercure et de 1 partie d'arsenic. Lorsqu'on le traite par l'eau bouillante, il se forme de l'acide chlorhydrique, de l'acide arsénieux et un résidu d'arséniure de mercure.

Il existe une autre combinaison d'arséniure et de chlorure de mercure, qui renferme plus d'arsenic que la précédente, et qui n'est pas décomposée par l'eau. (BERZELIUS.)

AZOTURE DE MERCURE.  $Hg^{\Delta}Az$ .

L'azoture de mercure a été découvert par M. Plantamour. On l'obtient en soumettant pendant plusieurs heures à l'influence du gaz ammoniac l'oxyde de mercure préparé par voie humide.

Lorsque cet oxyde est saturé d'ammoniaque à la température ordinaire, on le chauffe à  $130^{\circ}$  dans un bain d'huile, en le soumettant en même temps à l'action d'un rapide courant d'ammoniaque. On doit continuer le dégagement d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de vapeur d'eau.

L'azoture de mercure ainsi préparé n'est pas absolument pur; il retient toujours une certaine quantité d'oxyde de mercure; pour le purifier, on le lave avec de l'acide azotique très-étendu, qui ne dissout que l'oxyde de mercure.

L'azoture de mercure est une poudre d'un brun foncé; lorsqu'on le chauffe, il détone avec une grande violence; il détone aussi par le choc du marteau et par le contact de l'acide sulfurique concentré; les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique étendus le dissolvent lentement en formant des sels de mercure et des sels ammoniacaux.

## ALLIAGES DE MERCURE, OU AMALGAMES.

Le mercure ne s'allie pas en général avec les métaux dont le point de fusion est très-élevé, tels que le fer, le manganèse, le nickel, le cobalt, le chrome, etc. Il se combine cependant avec le platine, quand ce dernier métal est très-divisé.

Les amalgames sont liquides lorsque le mercure est en grand excès, et solides lorsque le métal allié prédomine. Ils peuvent cristalliser, et forment des combinaisons à proportions constantes.

Tous les amalgames sont décomposés par la chaleur; quand on les chauffe, le mercure se volatilise.

Le mercure s'allie facilement avec le potassium et le sodium, et donne des amalgames qui décomposent l'eau. (Voy. *Alliages de potassium et de sodium.*)

M. Joule a obtenu une série d'amalgames au moyen du courant électrique qui décompose en présence du mercure les sels des différents métaux que l'on veut allier à ce dernier. Parmi ces amalgames, quelques-uns sont cristallisés, par exemple, les amalgames de cuivre et de plomb. M. Joule est aussi parvenu à amalgamer le fer, mais cette combinaison est peu stable; elle se détruit spontanément, et plus rapidement encore quand on l'agite avec force, le fer se séparant sous forme de poudre noire.

#### AMALGAMES D'ÉTAIN.

L'amalgame qui est formé de 1 partie d'étain et de 10 parties de mercure est liquide, mais moins coulant que le mercure. Celui qui contient 1 partie d'étain et 3 parties de mercure, est mou et cristallise facilement; l'amalgame formé de parties égales de mercure et d'étain est solide. On observe en général une contraction dans la combinaison de l'étain avec le mercure, excepté dans l'amalgame qui est formé de 1 partie d'étain et de 2 parties de mercure.

Les amalgames d'étain sont brillants et ne s'altèrent pas à l'air; ils servent à passer les glaces au *tain*.

Pour faire cette opération, on étend une feuille d'étain sur une table horizontale; on verse du mercure sur toute l'étendue de cette feuille, de manière à former une couche de 1 centimètre d'épaisseur. On glisse alors une glace de manière à couper cette couche en deux, ce qui empêche l'interposition des bulles d'air; on charge la glace de poids, l'excès de mercure s'écoule, et au bout de quelques jours la surface du verre s'est recouverte d'une pellicule adhérente d'un amalgame qui contient environ 4 parties d'étain et 1 partie de mercure.

#### AMALGAMES DE BISMUTH, DE CUIVRE.

Le bismuth s'amalgame très-facilement. Quand le mercure est en excès, l'amalgame est liquide et peut dissoudre beaucoup de plomb sans se solidifier; aussi introduit-on souvent par fraude du plomb et du bismuth dans le mercure; mais alors le mercure *fait toujours la queue*.

L'amalgame formé de 1 partie de bismuth et de 4 parties de mercure, présente la propriété curieuse d'adhérer fortement aux corps avec lesquels on le met en contact. Lorsqu'on verse cet amalgame dans un ballon bien sec et un peu chaud, et qu'on le promène sur toute la surface du vase, on produit un étamage qui est souvent très-beau.

L'amalgame obtenu en chauffant un mélange de 497 parties de bismuth, 310 parties de plomb, 177 parties d'étain, et 100 parties de mercure, est solide à la température ordinaire et d'un blanc d'argent; il

fond à 77°,5, et se congèle à 60°. Il est très-propre à l'injection des pièces d'anatomie.

(M. GOBEL.)

Le cuivre forme un amalgame que les dentistes ont employé comme mastic pour les dents. Cet amalgame possède des propriétés remarquables : chauffé à une température voisine de l'ébullition du mercure, il se gonfle et se recouvre de mercure ; mais broyé dans un mortier, il se ramollit et peut être pétri entre les doigts, même longtemps après son refroidissement. Au bout d'un certain temps, il devient très-dur et possède une texture cristalline à grain fin.

On le prépare en dissolvant du mercure dans l'acide sulfurique, et en triturant le sulfate obtenu avec du cuivre en poudre et de l'eau à 60 ou 70°. L'amalgame est ensuite lavé et exprimé dans un nouet pour séparer le mercure en excès.

L'emploi de cet amalgame a été abandonné par les dentistes, à cause de sa couleur foncée ; ils l'ont remplacé par un autre d'étain et de cadmium, ou de cadmium seul.

#### AZOTATES DE PROTOXYDE DE MERCURE.

L'acide azotique et le protoxyde de mercure peuvent se combiner en plusieurs proportions ; on a signalé cinq combinaisons différentes de l'acide azotique avec le protoxyde de mercure.

(M. LEFORT.)

#### AZOTATE NEUTRE. $\text{Hg}^2\text{O}, \text{AzO}^5, 2\text{HO}$ .

$\text{Hg}^2\text{O}$ .....	2600,00	.....	74,28
$\text{AzO}^5$ .....	675,00	.....	19,28
$2\text{HO}$ .....	225,00	.....	6,44
	<u>3500,00</u>		<u>100,00</u>

On obtient ce sel en dissolvant un excès de mercure dans de l'acide azotique froid ; il se dépose par le refroidissement en beaux cristaux incolores qui dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique. Il est décomposé par l'eau froide en sous-azotate qui se précipite, et en azotate acide qui reste en dissolution. L'azotate neutre de protoxyde de mercure contient 2 équivalents d'eau de cristallisation. (M. MITSCHERLICH jeune.)

L'azotate de protoxyde de mercure, soumis à l'action prolongée de l'eau bouillante, donne un résidu noirâtre formé de mercure métallique et d'un sel double de protoxyde et de deutoxyde de mercure, tandis que la liqueur retient un sel de protoxyde de mercure. Plusieurs sels de mercure au minimum subissent le même genre de décomposition en présence de l'eau bouillante.

(M. H. ROSE.)

M. Rammelsberg a préparé un azotate double de protoxyde de mercure et d'ammoniaque cristallisé, en mélangeant les dissolutions d'azotate d'ammoniaque et d'azotate d'oxyde de mercure ; ce composé a pour formule :



L'azotate de protoxyde de mercure se combine directement avec les iodures de potassium, de mercure, d'argent et forme ainsi des composés cristallisables représentés par la formule générale :  $(MI)^2, Hg^2O, AzO^5$ .  
(M. P. REUSS.)

#### AZOTATES DE MERCURE BASIQUES.

On connaît trois combinaisons basiques formées par l'acide azotique avec le protoxyde de mercure :

1° Quand on traite le mercure en excès par l'acide azotique étendu et froid, on obtient, outre l'azotate neutre de protoxyde de mercure, des cristaux incolores qui dérivent d'un prisme rhomboïdal droit et qui sont représentés par la formule :  $4Hg^2O, 3AzO^5, HO$ .

2° Lorsqu'on fait bouillir pendant plusieurs heures avec du mercure en excès les eaux-mères qui ont laissé déposer les sels précédents, il se forme un autre sel basique  $5Hg^2O, 3AzO^5, 2HO$ , qui paraît être le plus stable des azotates de protoxyde de mercure. Les cristaux de ce sel sont incolores et dérivent d'un prisme oblique non symétrique.

(M. MARIIGNAC.)

3° En traitant l'azotate neutre de protoxyde de mercure par un excès d'eau tiède, on obtient un azotate bibasique, de couleur jaune, qui a pour formule :  $(Hg^2O)^2, AzO^5$ .

Lorsqu'on mélange des dissolutions moyennement concentrées d'azotate de protoxyde de mercure et d'azotate de plomb, on obtient, au bout de quelques instants, un précipité dense, formé par des octaédres microscopiques. Ce précipité est un sel double, renfermant  $2(PbO, AzO^5) + 2Hg^2O, AzO^5$ . L'eau froide le décompose et sépare les deux sels constituants.

On obtient de la même manière un sel double avec l'azotate de baryte ; sa composition est analogue.

La combinaison de strontiane correspondante est beaucoup plus soluble dans l'eau, et ne peut être obtenue qu'en mélangeant les solutions concentrées des deux sels.

Ces composés se colorent à la lumière, et le sel de strontiane est presque aussi impressionnable que le chlorure d'argent lui-même.

(M. ST. EDLER.)

#### AZOTATES DE DEUTOXYDE DE MERCURE.

L'acide azotique peut se combiner avec le deutoxyde de mercure en plusieurs proportions, et former une série de sels qui a été examinée par MM. Kane, G. Mitscherlich et Millon.

Lorsqu'on dissout du deutoxyde de mercure dans de l'acide azotique en excès, on obtient une liqueur sirupeuse qui tient en dissolution un sel ayant pour composition :  $HgO, AzO^5, 2HO$ .  
(M. MILLON.)

On prépare le même sel en faisant réagir l'acide azotique en excès sur le mercure.

La liqueur sirupeuse précédente, conservée pendant longtemps, laisse déposer des cristaux volumineux qui ont pour formule :  $(\text{HgO}, \text{AzO}^5)_2, \text{HO}$ .

Quand on sature de l'acide azotique par un excès d'oxyde de mercure, ou qu'on traite l'azotate sirupeux par de l'oxyde de mercure récemment précipité, on forme un sel qui a pour composition :  $(\text{HgO})^2, \text{AzO}^5, \text{HO}$ .

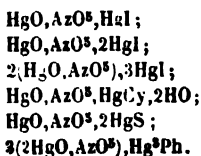
Lorsqu'on refroidit à  $15^\circ$  une dissolution neutre concentrée d'azotate de deutoxyde de mercure, on obtient des paillettes limpides qui fondent bientôt en un liquide incolore quand la température s'élève; ce liquide laisse ensuite déposer un nouveau sel cristallisé en aiguilles courtes, représentées par la formule  $2\text{HgO}, \text{AzO}^5, 3\text{HO}$ . Le premier sel en paillettes n'est autre chose que de l'azotate neutre à 8 équivalents d'eau :  $\text{HgO}, \text{AzO}^5, 8\text{HO}$ . (M. DITTEN.)

En dissolvant à chaud un excès de deutoxyde de mercure dans de l'acide azotique de 1,21 de densité, il se sépare peu à peu de la liqueur le sel basique  $(\text{HgO})^2, \text{AzO}^5, 2\text{HO}$  en cristaux appartenant au système rhombe. Si, dans cette préparation, on emploie de l'acide azotique plus concentré, il se forme en même temps du sel neutre, et les cristaux précédents sont déliquescents. On obtient encore le même sel basique en abandonnant pendant quelques mois le sel sirupeux de M. Millon avec du deutoxyde de mercure de couleur jaune. (M. MARIGNAC.)

Enfin, les azotates précédents sont décomposés par l'eau et donnent d'abord un azotate basique qui a pour formule :  $(\text{HgO})^2, \text{AzO}^5, \text{HO}$ ; par des lavages prolongés à l'eau bouillante, ce sel se transforme en oxyde rouge de mercure.

Les azotates de bioxyde de mercure, mis en contact avec le mercure, dissolvent peu à peu ce métal, même à froid, et passent à l'état de sels de protoxyde :  $\text{HgO}, \text{AzO}^5 + \text{Hg} = \text{Hg}^2\text{O}, \text{AzO}^5$ .

L'azotate de mercure forme avec l'iodure, le cyanure, le sulfure et le phosphore du même métal les composés

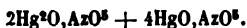


L'azotate de protoxyde de mercure se colore en jaune quand on le conserve pendant assez longtemps; il absorbe de l'oxygène, et il se produit un azotate double de protoxyde et de bioxyde de mercure. On prépare ce sel à l'état de pureté et d'une composition constante en faisant bouillir 1 partie de mercure avec 1 partie  $1/2$  d'acide azotique d'une densité égale à 1,2. Pendant l'ébullition le sel jaune commence déjà à se déposer, et il continue quand on maintient la température près du point d'ébullition. (M. WITTSTOCK.)

D'après M. Gerhardt, on obtiendrait encore le sel en question, en fon-



dant l'azotate neutre de protoxyde de mercure; sa composition est représentée par la formule :



#### AZOTITE DE DEUTOXYDE DE MERCURE.

En décomposant le bichlorure de mercure par l'azotite d'argent, on obtient par l'évaporation un sel dont la composition est représentée par la formule  $3\text{HgO}, \text{AzO}^3, \text{HO}$ .

On a aussi préparé l'azotite double de mercure et de potasse  $\text{KO}, \text{AzO}^3, \text{HgO}, \text{AzO}^3$ , sous la forme de beaux prismes jaune-paille, par le mélange des deux sels qui le constituent. (M. J. LANG.)

#### PERCHLORATES DE MERCURE.

La dissolution du protoxyde de mercure dans l'acide perchlorique étendu donne par l'évaporation de petites aiguilles réunies autour d'un centre commun, inaltérables à l'air. Elles sont formées de perchlorate de protoxyde de mercure  $\text{Hg}^2\text{O}, \text{ClO}^7$ .

Le sel de deutoxyde  $(\text{HgO})^2, \text{ClO}^7$  est obtenu de la même manière; il cristallise en prismes rectangulaires et incolores qui se liquéfient à l'air. L'alcool le dissout en laissant une substance blanche formée en grande partie de deutoxyde de mercure. (M. SÉRULLAS.)

#### CHLORATE DE PROTOXYDE DE MERCURE. $\text{Hg}^2\text{O}, \text{ClO}^5$ .

On prépare le chlorate de protoxyde de mercure en dissolvant le protoxyde dans l'acide chlorique. La solution, évaporée dans le dessiccateur, donne de longs cristaux prismatiques, qui perdent à l'air leur transparence et leur éclat, bien qu'ils soient anhydres. L'eau et l'alcool dissolvent assez facilement le sel tant qu'il possède encore sa transparence; mais le sel opaque laisse dans ces deux liquides un résidu qui noircit par l'ébullition.

Chauffé à  $230^\circ$ , le chlorate de protoxyde de mercure perd de l'oxygène et se change en un sous-sel qui se décompose lui-même vers  $300^\circ$ .

On obtient le chlorate de mercure sous une seconde modification, reconnue déjà par M. Vauquelin, en évaporant à sec et dans un bain d'eau, la solution du protoxyde de mercure dans l'acide chlorique : il reste alors indissous après qu'on a épuisé le résidu par l'eau pour en extraire tout ce qui est soluble. Il forme une poudre cristalline, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide acétique.

Lorsqu'on mêle le chlorate de mercure avec des substances combustibles, il détone, sous le choc, plus violemment que le chlorate de potasse. (M. WÆCHTER.)

#### CHLORATES DE DEUTOXYDE DE MERCURE.

Le chlorate neutre  $\text{HgO}, \text{ClO}^5$  forme des cristaux aciculaires, solubles

dans 4 parties d'eau froide; les acides le décomposent en dégageant du chlore et de l'oxygène.

Lorsqu'on sature l'acide chlorique par du deutoxyde de mercure, on obtient, en évaporant la liqueur, un chlorate basique  $2\text{HgO}, \text{ClO}^5, \text{HO}$ , cristallisé en octaèdres dont les sommets opposés sont tronqués de manière à former de larges faces. (BERZELIUS.)

BROMATES DE PROTOXYDE DE MERCURE.

On obtient le bromate neutre  $\text{Hg}^2\text{O}, \text{BrO}^5$  sous forme de lamelles cristallines brillantes, en dissolvant le protoxyde de mercure dans un faible excès d'acide bromique, et en évaporant doucement la liqueur : le sel se précipite, au contraire, à l'état de poudre quand on sature l'acide bromique d'oxyde de mercure. Chauffé brusquement, il se décompose avec une faible détonation.

Lorsqu'on fait bouillir le bromate neutre dans l'eau, il se dépose une poudre jaune cristalline :  $2\text{Hg}^2\text{O}, \text{BrO}^5$ . (M. RAMMELSBURG.)

BROMATE DE DEUTOXYDE DE MERCURE.  $\text{HgO}, \text{BrO}^5, 2\text{HO}$ .

Le deutoxyde de mercure fraîchement précipité se combine avec l'acide bromique étendu, surtout avec le secours de la chaleur; par le refroidissement, le sel se dépose en petits prismes très-peu solubles dans l'eau froide. Il détone quand on élève sa température à 140° environ.

(M. RAMMELSBURG.)

IODATES DE MERCURE.

L'iodate de protoxyde de mercure  $\text{Hg}^2\text{O}, \text{IO}^5$  est blanc, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore.

L'iodate de deutoxyde est également insoluble dans l'eau et prend naissance sous la forme d'une poudre blanche quand on fait digérer l'oxyde de mercure avec l'acide iodique. Il ne se précipite pas quand on traite l'azotate de deutoxyde de mercure par un iodate alcalin.

(M. RAMMELSBURG.)

CYANATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.

Lorsqu'on mélange les dissolutions de cyanate de baryte et d'azotate de protoxyde de mercure, il se forme un précipité blanc de cyanate de mercure. (M. WÖHLER.)

FULMINATE DE MERCURE. (POUDRE D'HOWARD).  $(\text{HgO})^3, \text{Cy}^2\text{O}^3$ .

$2\text{HgO}$ .....	2700,00	.....	78,05
$\text{Cy}^2\text{O}^3$ ..	850,00	.....	23,95
	<hr/>		<hr/>
	3550,00		100,00

La composition de la poudre d'Howard a été formulée de différentes manières par les chimistes qui ont étudié ce composé. La formule que nous avons adoptée a été donnée par M. Liebig ; M. Kekulé le représente par  $C^2(AzO^4)HgHgCy$ , et M. Schischkoff lui donne pour composition :  $(C^2O^3AzHg)^2, AzC^4Hg^2(AzO^4)$ .

Ce sel est le produit principal de l'action de l'alcool sur l'azotate acide de mercure. Il se forme également lorsqu'on décompose une dissolution de fulminate d'argent par du mercure.

Le fulminate de mercure est inodore, d'une saveur styptique et métallique ; il est sans action sur les réactifs colorés. Frotté légèrement contre un corps dur, il détone avec violence ; aussi ne doit-on le toucher qu'avec des cartes ou des baguettes de bois. Humecté avec 5 parties d'eau, il détone encore par le choc du fer contre le fer, mais la partie frappée brûle seule et sans flamme.

Soumis à l'action du chlore, le fulminate de mercure donne naissance à du chlorure de cyanogène, à du chlorure de mercure et à de la chloropicrine. (M. ΚΕΚΥΛÉ.) L'hydrogène sulfuré, en agissant sur lui, provoque un dégagement d'acide carbonique, et il y a formation de sulfocyanure d'ammonium.

Le fulminate de mercure est une des poudres les plus Brisantes que l'on connaisse. Les armes les plus solides ne pourraient résister à son action ; elles seraient toutes brisées, ou mises hors de service au bout d'un temps très-court.

Si l'on place l'une contre l'autre sur du papier, ou même l'une sur l'autre, une trainée de fulminate de mercure et une trainée de poudre à tirer, et qu'on mette le feu au fulminate, la poudre à tirer sera dispersée, et on la retrouvera presque en entier. Si l'on met au contraire le feu à la poudre à tirer, dès que l'inflammation sera parvenue au fulminate, ce corps dispersera instantanément le reste de la poudre, avant que l'inflammation ait pu l'atteindre. Ces observations démontrent que la combustion du fulminate de mercure est plus rapide que celle de la poudre. Un mélange intime de fulminate et de pulvérin brûle, au contraire, en totalité. (MM. GAY-LUSSAC, AUBERT ET PÉLISSIER.)

**PRÉPARATION.** — Pour préparer le fulminate de mercure, on fait dissoudre 4 partie de mercure dans 12 parties d'acide azotique à 38 ou 40° Baumé, et l'on ajoute peu à peu à la dissolution 14 parties d'alcool à 85 ou 88° centésimaux. On entretient le mélange à l'ébullition, dont on modère la vivacité, en ajoutant de temps en temps une petite quantité d'alcool mis en réserve. Quand la dissolution commence à se troubler et à dégager d'abondantes vapeurs blanches, on cesse de chauffer, et l'on abandonne la liqueur à elle-même. Il se dépose par le refroidissement de petits cristaux d'un blanc jaunâtre qui sont ordinairement employés dans cet état pour faire les amorces fulminantes, mais qu'on peut obtenir en belles aiguilles incolores, en les dissolvant dans l'eau bouillante, et en abandonnant de nouveau la dissolution à elle-même. Un kilogramme de

mercure produit en fabrique 1,000 à 1,200 grammes de fulminate (1).

Pendant la réaction de l'azotate acide de mercure sur l'alcool, il se forme de l'acide carbonique, du bioxyde d'azote et de l'acide hypo-azotique, des éthers acétique, formique, azoteux, et peut-être de l'éther azotique, de l'aldéhyde, des acides formique, acétique, oxalique, homolactique.

L'opération se fait dans des cornues de verre, et les produits volatils qui contiennent une grande quantité d'alcool échappé à la réaction, sont condensés avec soin. On peut les décomposer par de l'hydrate de chaux qui régénère de l'alcool, qu'on fait rentrer dans la fabrication du fulminate de mercure; on peut aussi remplacer directement par ces produits une partie de l'alcool qui sert à décomposer la dissolution acide d'azotate de mercure.

Lorsque, au lieu d'alcool ordinaire, on emploie de l'alcool amylique, ou, comme l'ont constaté MM. Dumas et Péligot, lorsqu'on fait usage d'alcool méthylique, on n'obtient pas de composé explosif analogue au fulminate de mercure.

M. Stahlschmidt ayant cependant obtenu une substance explosive en opérant avec de l'esprit de bois du commerce, en a recherché la cause et a reconnu qu'elle était due à la présence du lignone ou xylite, qui est toujours contenu en proportion plus ou moins grande dans l'esprit de bois commercial. Il a donc été conduit au mode de préparation qui suit pour le fulminate de mercure :

On prend 6 parties de lignone avec 4 parties d'eau, et on y ajoute 4 parties d'une solution d'azotate de protoxyde de mercure, contenant 1 partie de sel sur 8 d'eau; enfin, on ajoute encore graduellement 5 parties d'acide azotique, et on chauffe jusqu'à ce que des bulles commencent à se dégager; à partir de ce moment on éloigne le feu, la réaction continue d'elle-même et devient même quelquefois tumultueuse; dans ce cas, on ajoute un peu d'eau, ou mieux encore on plonge la cornue dans l'eau froide. Bientôt le fulminate de mercure se dépose.

Il est important d'observer les proportions données, car avec un excès d'azotate de mercure, on n'obtient qu'un précipité caséux d'oxalate de mercure.

FABRICATION DES CAPSULES FULMINANTES. — Le fulminate de mercure est employé en grande quantité pour la fabrication des amorces ou capsules fulminantes.

Pour faire ces capsules, on commence par laver avec soin le fulminate et on le broie, lorsqu'il est encore mêlé avec un grand excès d'eau; on le passe à travers un tamis pour le séparer des corps étrangers qu'il pourrait contenir accidentellement. On le laisse ensuite égoutter, et quand il ne contient plus que 20 pour 100 d'eau environ, on le mêle avec les

(1) A Montreuil, dans la capsulerie du gouvernement, chaque opération se fait avec 300 grammes de mercure, 3,180 grammes d'acide azotique à 40°, et à peu près 2 lit. 1/2 d'alcool à 90° centésimaux.

4/10 de son poids de nitre ou de pulvérin, en broyant ce mélange sur une table de marbre avec une molette de bois de gâfac.

L'addition du salpêtre présente plusieurs avantages incontestables. Elle augmente la flamme de l'amorce et empêche la combustion d'être instantanée : elle atténue la violence de l'explosion du fulminate, qui briserait rapidement les cheminées des fusils : en outre, la présence du nitre ou du pulvérin diminue le danger du grenage et du séchage de la poudre fulminante.

On introduit le mélange fulminant dans des capsules de cuivre, au moyen de dispositions ingénieuses qui permettent de charger à la fois un nombre considérable de capsules.

Le poids de la charge de mille capsules destinées aux fusils d'infanterie est de 40 grammes ; chaque amorce contient donc environ 40 milligrammes de mélange. Cette quantité est moitié moindre pour les amorces des fusils de chasse, qui sont beaucoup plus petites.

Les capsules des fusils de munition sont recouvertes d'une couche mince de vernis qui les préserve de l'humidité. Ce vernis est formé de 500 grammes de gomme laque par kilogramme d'alcool à 94°.

Les capsules au fulminate de mercure, généralement employées aujourd'hui, doivent être préférées, surtout pour la conservation des armes, à celles qui sont faites avec un mélange de chlorate de potasse, de soufre et de charbon. Ces dernières crassent beaucoup les armes, et corrodent le fer.

La pyroxyline mêlée à la poudre, ou mieux au chlorate de potasse, peut servir à préparer des amorces fulminantes.

#### SULFATES DE MERCURE.

L'acide sulfurique concentré attaque le mercure sous l'influence de la chaleur, dégage de l'acide sulfureux, et forme, suivant la proportion de métal, un sel de protoxyde ou un sel de deutoxyde.

##### SULFATE DE PROTOXYDE DE MERCURE. $\text{Hg}^{\circ}\text{O}, \text{SO}^{\circ}$ .

$\text{Hg}^{\circ}\text{O}$ .....	2600,00	.....	83,87
$\text{SO}^{\circ}$ .....	500,00	.....	16,13
	<u>3100,00</u>		<u>100,00</u>

On prépare ce sel en chauffant le mercure en excès avec l'acide sulfurique ; l'acide doit être porté à une température peu élevée, pour éviter la production du sulfate de deutoxyde de mercure.

Ce sel exige pour se dissoudre 500 p. d'eau froide et 300 p. d'eau bouillante. Il cristallise en prismes blancs volumineux ; il est transformé, sous l'influence d'une petite quantité d'alcali, en un sous-sel gris qui est insoluble.

##### SULFATE DE DEUTOXYDE DE MERCURE. $\text{HgO}, \text{SO}^{\circ}$ .

$\text{HgO}$ .....	1350 00	.....	72,97
$\text{SO}^{\circ}$ .....	500,00	.....	27,03
	<u>1850,00</u>		<u>100,00</u>

Ce sel est préparé en faisant bouillir 5 parties d'acide sulfurique avec 4 parties de mercure.

Il cristallise en aiguilles blanches qui attirent l'humidité de l'air; il est décomposé par l'eau froide, et donne naissance à un sel jaune tribasique qui a pour formule :  $(\text{HgO})^2, \text{SO}^2$ , et que l'on nommait autrefois *turbith minéral*. La liqueur contient un sel très-acide qu'on peut faire cristalliser en l'évaporant.

Une dissolution d'acide sulfhydrique versée dans un excès de sulfate de mercure y produit un précipité blanc, floconneux, formé de sulfure de mercure et d'un sulfate basique :  $(\text{HgO})^2, \text{SO}^2, \text{HgS}$ . Un excès d'hydrogène sulfuré donne naissance à du sulfure noir de mercure :  $\text{HgS}$ .

Le sulfate de mercure n'est décomposé par la chaleur qu'à la température rouge. Les acides chlorhydrique, iodhydrique, cyanhydrique, le transforment en chlorure, iodure, ou cyanure de mercure, par voie sèche et par voie humide, en mettant l'acide sulfurique en liberté.

(M. MOHR.)

#### HYPOSULFATES DE MERCURE.

On prépare l'hyposulfate de protoxyde de mercure  $\text{HgO}, \text{S}^2\text{O}^5$  en dissolvant l'oxydure récemment précipité dans l'acide hyposulfurique, et en évaporant la dissolution à une douce chaleur.

Ce sel forme des cristaux blancs irréguliers, très-peu solubles dans l'eau, qui les noircit et les décompose par l'ébullition. Ils se dissolvent facilement dans l'acide azotique. Par la distillation sèche, cet hyposulfate donne du mercure, de l'acide sulfureux et du sulfate de deutoxyde de mercure.

Lorsqu'on fait digérer l'acide hyposulfurique avec du deutoxyde de mercure, il se dépose du sulfate de mercure; en employant un excès de base, la partie non dissoute se change en une poudre blanche, jaunâtre, qui n'est autre qu'un hyposulfate basique de deutoxyde de mercure :  $(\text{HgO})^2, \text{S}^2\text{O}^5$ .

(M. RAMMELSBERG.)

#### SULFITES DE MERCURE.

Le sulfite de protoxyde de mercure n'a pas encore été obtenu. Lorsqu'on fait réagir l'acide sulfureux sur le deutoxyde de mercure, on obtient d'abord un mélange de sulfate de protoxyde et de sulfite de deutoxyde, qui se décompose complètement sous l'influence d'un excès de réactif, et laisse un résidu de mercure métallique.

#### SULFITES DE DEUTOXYDE DE MERCURE.

Le deutoxyde de mercure se combine avec l'acide sulfureux en plusieurs proportions, pour former un sel neutre, un sel basique et un sel acide. On produit les deux premiers par double décomposition en précipitant par un sulfite alcalin une dissolution très-concentrée d'azotate

basique de deutoxyde de mercure. On obtient ainsi facilement le sulfite basique  $(\text{HgO})^2, \text{SO}^2$ , en employant l'azotate correspondant  $(\text{HgO})^2, \text{AzO}^5$ ; mais lorsqu'on veut préparer le sulfite neutre  $\text{HgO}, \text{SO}^2$ , au moyen de l'azotate  $\text{HgO}, \text{AzO}^5$ , le produit qu'on obtient est très-instable et se décompose spontanément en un mélange de mercure métallique et de sulfate de protoxyde, avant qu'on ait pu le laver et le recueillir.

Le sulfite acide a été préparé pour la première fois par M. Wicke, en arrosant du perchlorure de mercure solide avec une dissolution saturée de sulfite acide de soude. Desséché sur l'acide sulfurique, il a pour formule  $\text{HgO}, 2\text{SO}^2, \text{HO}$ , et forme une poudre blanche, assez soluble dans l'eau, que la chaleur décompose en séparant du mercure métallique.

Le sulfite de deutoxyde de mercure bibasique est une poudre blanche, pesante, insoluble dans l'eau; il se décompose très-facilement sous l'influence des acides étendus et d'une température peu élevée. Les hydrides, ainsi que les cyanures alcalins, le dissolvent sans laisser de résidu, et l'iodure de potassium le transforme en deuto-iodure de mercure d'un rouge écarlate.

Lorsque le sulfite basique de mercure présente exactement la composition  $(\text{HgO})^2, \text{SO}^2$ , il se change, par une légère élévation de température, en sulfate de protoxyde, sans donner lieu à un dépôt de mercure métallique :



#### COMBINAISONS DU SULFITE NEUTRE DE DEUTOXYDE DE MERCURE AVEC LES SULFITES ALCALINS.

Ces sulfites doubles se produisent toutes les fois qu'on met un sulfite alcalin en contact avec le bichlorure ou le bi-iodure de mercure. Ils sont tous solubles dans l'eau pure et se conservent sans altération à la température ordinaire. En général, leurs dissolutions ne sont précipitées que par l'acide sulfhydrique et les sulfures solubles; les alcalis n'ont pas d'action sur elles. Lorsqu'on les porte à l'ébullition, elles se décomposent comme le sulfite simple; mais l'addition d'un chlorure suffit pour leur donner de la stabilité.

Les sels doubles suivants ont été obtenus :

SULFITE DE MERCURE ET DE POTASSE.  $(\text{HgO}, \text{SO}^2), (\text{KO}, \text{SO}^2), \text{HO}$ .

Se dépose en petits cristaux aciculaires; sa dissolution est neutre au papier de tournesol.

#### SULFITES DE MERCURE ET DE SOUDE.

SULFITE A :  $(\text{HgO}, \text{SO}^2), (\text{NaO}, \text{SO}^2), \text{HO}$ .

Cristallise en tables rhomboïdales et présente les mêmes réactions que le précédent.

SULFITE B :  $2(\text{HgO}, \text{SO}^2), (\text{NaO}, \text{SO}^2), \text{HO}$ .

On l'obtient en employant un excès de bichlorure de mercure; sa dis-

solution ramène fortement au bleu le papier rouge de tournesol; l'iodure de potassium en précipite immédiatement la moitié du mercure à l'état de deuto-iodure, et la potasse, qui n'agit pas sur lui à froid, en sépare à chaud le quart du mercure à l'état de deutoxyde.

## SULFITE D'AMMONIAQUE ET BICHLORURE DE MERCURE.



Dans des conditions analogues aux précédentes, le bichlorure de mercure se combine directement avec le sulfite d'ammoniaque. Le composé cristallise en paillettes nacrées; porté à l'ébullition dans l'eau pure, il se décompose avec dégagement d'acide sulfureux et dépôt de protochlorure de mercure.

## HYPOSULFITES DE MERCURE.

On ne connaît l'hyposulfite de protoxyde de mercure qu'à l'état de sel double qu'il forme avec l'hyposulfite de cuivre. En traitant la dissolution d'un sel de mercure au minimum par un hyposulfite, on n'obtient jamais qu'un précipité noir de sulfure de mercure; les dissolutions de sels au maximum donnent un précipité blanc ou jaune d'une combinaison du sel de deutoxyde avec du sulfure de mercure. (M. H. ROSE.)

On prépare l'hyposulfite double de cuivre et de mercure en mélangeant une dissolution d'hyposulfite double de mercure et de potasse avec du sulfate de cuivre. L'eau décompose ce sel à la température de l'ébullition, et il se dissout de l'acide sulfurique. Nous avons déjà vu que ce composé  $5(Cu^2O, S^2O^3), 3(Hg^2O, S^2O^3)$  prend aussi naissance quand on traite du sulfure de mercure récemment précipité par une dissolution chaude et concentrée de bichlorure de cuivre.

L'hyposulfite de deutoxyde de mercure n'a pas non plus été obtenu à l'état de liberté; M. Rammelsberg a décrit plusieurs combinaisons de ce sel avec les hyposulfites alcalins:

Le sel double de mercure et de potasse  $5(KO, S^2O^3), 3(HgO, S^2O^3)$  cristallise facilement, car il est très-peu soluble dans l'eau. Il forme de petits prismes déliés, incolores, qui noircissent à la lumière du soleil. Traité par l'iodure de potassium, il ne sépare pas de mercure. Les acides le décomposent en soufre, sulfure de mercure et acide sulfureux.

L'hyposulfite double à base de soude ne cristallise pas. L'alcool le précipite sous la forme d'une matière sirupeuse, qui ne tarde pas à laisser déposer du sulfure de mercure.

Le sel à base d'ammoniaque se décompose très-facilement; l'alcool le précipite de sa dissolution en prismes colorés dont la formule est:  $4(AzH^3, HO, S^2O^3), (HgO, S^2O^3), 2HO.$

## SÉLÉNIATES DE MERCURE.

La dissolution de séléniate de soude mélangée avec de l'azotate de pro-



toxyde de mercure laisse déposer un précipité blanc, probablement le séléniate neutre, qui, par le lavage, devient jaune; sa formule est alors :  $6\text{Hg}^2\text{O}, 5\text{SeO}^3$ .

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'acide séléinique renfermant du deutoxyde de mercure, ces deux corps se combinent et donnent naissance à un sel basique d'un rouge vif,  $2(3\text{HgO}, \text{SeO}^3), \text{HO}$ , qui passe au brun par la dessiccation.

La liqueur filtrée et séparée du sel précédent donne par l'évaporation à une douce chaleur le sel neutre  $\text{HgO}, \text{SeO}^3, \text{HO}$ . (M. KÖHLER.)

#### SÉLÉNITES DE MERCURE.

Le sélénite neutre de protoxyde de mercure forme une poudre blanche, insoluble dans l'eau; lorsqu'on le chauffe, il se change en un liquide brun qui devient plus clair en se refroidissant, et prend une couleur jaune. A une température plus élevée, ce liquide entre en ébullition et distille en gouttes foncées, ordinairement transparentes. La potasse caustique et l'acide chlorhydrique décomposent le sélénite neutre de protoxyde de mercure.

D'après M. Kœhler, lorsqu'on élève la température au delà de  $180^\circ$ , point de fusion du sel précédent, il se forme une masse cristalline, opaque, couleur rouge de brique, représentée par la formule  $3\text{Hg}^2\text{O}, 4\text{SeO}^3$ .

Le sélénite neutre de deutoxyde de mercure est une poudre blanche, peu soluble dans l'eau.

Quand on sature l'acide séléineux par l'oxyde de mercure, jusqu'à ce qu'on voie apparaître un précipité de sélénite neutre, on obtient par l'évaporation du liquide le bisélénite  $\text{HgO}, 2\text{SeO}^3$ , cristallisé en grands prismes striés, renfermant une grande proportion d'eau et légèrement solubles dans l'alcool.

En faisant bouillir de l'oxyde de mercure dans une dissolution d'acide séléineux, M. Kœhler a obtenu un sel d'un jaune pâle, insoluble, représenté par la formule :  $7\text{HgO}, 4\text{SeO}^3$ .

#### TELLURATES DE MERCURE.

Le tellurate de protoxyde de mercure  $\text{Hg}^2\text{O}, \text{TeO}^3$  se présente sous l'aspect d'une poudre brune qu'on obtient en arrosant de l'azotate de protoxyde de mercure cristallisé et réduit en poudre fine, avec une solution de tellurate neutre de potasse.

Le tellurate de deutoxyde  $\text{HgO}, \text{TeO}^3$  est un précipité volumineux, d'une couleur blanche et qui se présente en flocons. (BERZELIUS.)

#### TELLURITES DE MERCURE.

Le tellurite  $\text{Hg}^2\text{O}, \text{TeO}^3$  forme un dépôt jaune foncé, qui tire sur le brun après quelque temps.

Le sel de deutoxyde est blanc; il forme avec la liqueur qui l'a produit

un lait d'où il ne se dépose pas. On l'obtient encore en laissant réagir l'air atmosphérique sur le sel précédent. (BERZELIUS.)

CARBONATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.  $\text{Hg}^2\text{O}, \text{CO}^2$ .

Ce composé est obtenu en versant goutte à goutte de l'azotate de protoxyde de mercure dans une dissolution de bicarbonate de potasse. Il se forme un précipité blanc-jaunâtre qu'on doit laisser quelque temps en contact avec le bicarbonate alcalin, afin de décomposer le sel basique qui aurait pu se précipiter en même temps que le carbonate.

Lorsqu'on emploie du carbonate neutre de potasse, ce sel enlève de l'acide carbonique au carbonate de mercure, en sorte qu'on obtient un précipité noirâtre qui contient du protoxyde de mercure libre.

## CARBONATE DE DEUTOXYDE DE MERCURE.

Quand on verse peu à peu de l'azotate de deutoxyde de mercure dans un grand excès de carbonate de potasse, on obtient un précipité brun foncé, représenté par  $(\text{HgO})^4, \text{CO}^2$ .

Si l'on opère de la même manière avec le bicarbonate de potasse, il se forme un précipité brun clair de carbonate tribasique  $(\text{HgO})^3, \text{CO}^2$ .

(M. MILLON.)

## PHOSPHATES DE PROTOXYDE DE MERCURE.

Quand on précipite un sel de protoxyde de mercure par le phosphate neutre de soude, on obtient un phosphate de protoxyde de mercure sous la forme d'une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau et dans l'acide phosphorique. Ce phosphate est décomposé par la chaleur et laisse un résidu d'acide phosphorique qui retient une très-petite quantité de mercure.

Le pyrophosphate de protoxyde de mercure  $2\text{Hg}^2\text{O}, \text{PhO}^5, \text{HO}$  forme une poudre blanche cristalline, très-dense, soluble dans l'acide azotique, et aussi dans le pyrophosphate de soude quand elle vient d'être précipitée, mais non après dessiccation à  $100^\circ$ . (M. SCHWARZENBERG.)

## PHOSPHATES DE DEUTOXYDE DE MERCURE.

Le phosphate de deutoxyde de mercure est obtenu par double décomposition comme le précédent; c'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide phosphorique.

L'azotate de deutoxyde de mercure traité par le pyrophosphate de soude donne d'abord un précipité blanc, puis un autre rouge-jaunâtre de pyrophosphate de mercure:  $2\text{HgO}, \text{PhO}^5$ . (M. SCHWARZENBERG.)

On obtient un phosphate de protoxyde et de deutoxyde de mercure  $(\text{Hg}^2\text{O}, \text{HgO}, \text{HO}), \text{PhO}^5$ , lorsqu'on arrose l'azotate correspondant avec une dissolution concentrée de phosphate de soude. (M. BROOKS.)

## ARSÉNIATES DE PROTOXYDE DE MERCURE.

L'arséniat neutre de protoxyde de mercure ( $\text{Hg}^2\text{O}$ )<sup>2</sup>, HO,  $\text{AsO}^5$  est une poudre d'un rouge brun, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique, soluble dans l'acide azotique. Il se précipite avec une teinte variable quand on traite une dissolution acide d'azotate de protoxyde de mercure par un arséniate alcalin ou par l'acide arsénique. Lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans une dissolution d'arséniate de mercure dans l'acide azotique, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité, on obtient par le refroidissement de la liqueur de petits cristaux mamelonnés d'un jaune clair, insolubles dans l'eau et l'acide acétique, solubles dans l'acide azotique; leur composition est représentée par  $[(\text{Hg}^2\text{O})^2, \text{AzO}^5]^2, [(\text{Hg}^2\text{O})^2, \text{AsO}^5]^2$ .

L'arséniat neutre de protoxyde de mercure, traité par un excès d'acide arsénique, se transforme en une poudre blanche, anhydre, représentée par  $\text{Hg}^2\text{O}, \text{AsO}^5$ . Cet arséniate, de même que le précédent, est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, et soluble dans l'acide azotique.

*L'arsénite de protoxyde de mercure* ressemble beaucoup à l'arséniate neutre; on l'obtient par double décomposition ou en traitant le mercure métallique par l'acide arsénieux.

*L'arséniate de deutoxyde de mercure* est un précipité jaune, soluble dans les acides.

*L'arsénite de deutoxyde de mercure* se présente sous la forme d'une poudre brune qui se dissout dans l'arsénite de potasse.

## BORATES DE MERCURE.

Le borate de protoxyde de mercure n'a pas été obtenu.

Le borate de deutoxyde ne se produit ni par double décomposition, ni par l'action de l'acide borique en dissolution sur l'oxyde de mercure. On le prépare en chauffant légèrement un mélange à équivalents égaux d'acide borique cristallisé et d'oxyde de mercure; on obtient ainsi une masse fondue, d'un gris jaune, qui se décompose par l'action de l'eau bouillante en abandonnant de l'acide borique.

L'action de l'oxyde de mercure sur le borate d'ammoniaque donne un corps grisâtre qui paraît être une combinaison d'acide borique avec la base ammonio-mercurique.

## CHROMATES DE MERCURE.

Quand on mélange les dissolutions de chromate de potasse et d'azotate de protoxyde de mercure, il se précipite un chromate d'oxyde de mercure sous la forme d'une poudre rouge sombre, représentée par

$4\text{Hg}^2\text{O}, 3\text{CrO}^3$ , d'après les analyses concordantes de M. Godon et de M. Gmelin.

En chauffant le sel précédent avec un peu d'acide azotique, il se transforme en une poudre cristalline, d'un rouge magnifique qui n'est autre que le sel neutre  $\text{Hg}^2\text{O}, \text{CrO}^3$ . (M. DARBY.)

Le chromate neutre de deutoxyde de mercure,  $\text{HgO}, \text{CrO}^3$ , cristallise en prismes d'un grenat foncé. La chaleur le décompose en mercure, oxygène et oxyde de chrome. L'eau lui enlève une partie de son acide et le transforme en un sel basique.

On prépare le chromate neutre de mercure en arrosant avec de l'eau parties égales d'acide chromique sec et d'oxyde jaune de mercure, chauffant et évaporant la liqueur jusqu'à ce que tout l'oxyde de mercure ait disparu.

L'acide chromique forme avec le deutoxyde de mercure deux sels basiques insolubles, qui ont pour formules :  $(\text{HgO})^3, \text{CrO}^3$  et  $(\text{HgO})^4, \text{CrO}^3$ .

Le chromate tribasique est amorphe, insoluble, d'un rouge brun foncé. On l'obtient en versant de l'azotate de mercure dans une solution de bichromate de potasse.

Le chromate quadribasique se forme par une ébullition prolongée de l'oxyde de mercure avec le bichromate de potasse.

En faisant bouillir de l'oxyde de mercure fraîchement précipité, avec une dissolution concentrée de chromate acide de potasse, et en soumettant la poudre rouge ainsi obtenue à des décantations répétées M. Geuther est arrivé à produire le chromate basique  $7\text{HgO}, 2\text{CrO}^3$  sous la forme d'une poudre jaune, amorphe, soluble dans l'acide chlorhydrique.

#### TUNGSTATES DE MERCURE.

Le tungstate de protoxyde de mercure  $\text{Hg}^2\text{O}, \text{TuO}^3$ , se précipite quand on traite l'azotate de mercure par le tungstate de soude. Il est jaune, et acquiert, par la dessiccation, une couleur plus foncée.

Ce sel est si peu soluble qu'on utilise cette propriété pour le dosage de l'acide tungstique : cet acide est complètement précipité par l'azotate de protoxyde de mercure, à l'état de tungstate de mercure, que l'on décompose en le calcinant.

Une solution de deutochlorure de mercure traitée par le tungstate de soude, donne un précipité blanc, assez lourd, pulvérulent, qui possède une saveur métallique, et dont la composition est représentée par la formule :  $3\text{HgO}, 2\text{TuO}^3$ .

On obtient un autre sel acide  $2\text{HgO}, 3\text{TuO}^3$  en précipitant une solution d'azotate de mercure par le tungstate de soude. (M. ANTHON.)

En précipitant le métatungstate de soude par l'azotate d'oxydure de mercure, M. Scheibler a obtenu le métatungstate de protoxyde de mercure  $\text{Hg}^2\text{O}, 4\text{TuO}^3, 25\text{HO}$  (?), insoluble dans l'acide métatungstique.

MOLYBDATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.  $\text{Hg}^2\text{O}, \text{Mbo}^3$ .

Ce molybdate forme une poudre jaune insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide azotique. L'infusion de noix de galle le décompose; mais le cuivre ne réduit pas le mercure qu'il contient.

## VANADATES DE MERCURE.

Le vanadate neutre de protoxyde de mercure  $\text{Hg}^2\text{O}, \text{VO}^3$ , obtenu par double décomposition, donne un liquide d'un jaune orangé, qui ne laisse déposer que fort peu de sel, et qui s'éclaircit en conservant sa couleur.

Le sel acide  $\text{Hg}^2\text{O}, 2\text{VO}^3$  se précipite, au contraire, et laisse un liquide incolore; il est d'un jaune orangé.

Les deux vanadates correspondants de deutoxyde de mercure sont jaunes; le sel neutre est légèrement soluble dans l'eau; le sel acide est plus soluble et n'est pas précipité par l'alcool. (BERZELIUS.)

## STANNATES DE MERCURE.

Le stannate de potasse précipite en vert la dissolution d'azotate de protoxyde de mercure. On obtient ainsi un stannate de protoxyde de mercure renfermant 5 équivalents d'eau :  $\text{Hg}^2\text{O}, \text{SnO}^2, 5\text{HO}$ .

L'azotate de deutoxyde est d'abord précipité en blanc par le stannate de potasse; mais le dépôt passe ensuite au vert, et renferme 6 équivalents d'eau :  $\text{HgO}, \text{SnO}^2, 6\text{HO}$ . (M. MOBERG.)

## ANTIMONIATES DE MERCURE.

On prépare l'antimoniote de protoxyde de mercure par double décomposition; il forme un précipité orange.

L'antimoniote de deutoxyde  $\text{HgO}, \text{Sb}^2\text{O}^5$ , obtenu par double décomposition, forme également un précipité orange. On peut aussi le préparer par voie sèche en mêlant 1 partie d'antimoine en poudre avec 6 ou 8 parties de deutoxyde de mercure, et chauffant le mélange dans une cornue de verre : l'antimoine s'oxyde avec dégagement de lumière, du mercure distille, et il reste dans la cornue une masse d'un vert-olive foncé, qui supporte une légère chaleur rouge sans altération. Elle est inattaquable par voie humide par les acides et les alcalis.

## SULFOSELS DE MERCURE.

Le mercure forme deux sulfobases, correspondant aux deux oxydes :

Le protosulfure  $\text{Hg}^2\text{S}$ , donne naissance à des sulfosels, qui sont, pour la plupart, noirs ou d'un brun foncé et insolubles dans l'eau. Sous l'action de la chaleur, beaucoup d'entre eux dégagent du mercure et se transforment en sulfosels à base de deutosulfure; mais presque toujours la base se sépare et se sublime.

Les sulfosels formés par le deutosulfure  $\text{HgS}$ , ont une couleur plus

claire, et sont parfois légèrement solubles dans l'eau. Les acides ne les attaquent pas, mais les oxydes de deutoxyde de mercure les décomposent très-promptement. (BERZELIUS.)

## SULFOTELLURITES DE MERCURE.

On connaît deux combinaisons des sulfures de mercure avec le sulfure de tellure  $\text{TeS}^2$  :  $3\text{Hg}^2\text{S}, \text{TeS}^2$  et  $3\text{HgS}, \text{TeS}^2$ . La première se précipite en brun foncé, la seconde en brun tirant sur le jaune. Dans la distillation sèche, le premier composé se change dans le second en dégageant du mercure. (BERZELIUS.)

SULFOPHOSPHATE DE MERCURE.  $(\text{HgS})^2, \text{PhS}^2$ .

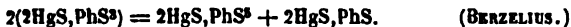
On le prépare en chauffant dans un vase distillatoire le sulfosel  $\text{HgS}, \text{PhS}$ . Il forme une masse jaune pâle, qui se présente, dans le col de la cornue, en petites aiguilles transparentes, brillantes et qui donnent une poudre d'un jaune pâle. Il faut le conserver dans un vase bien fermé. (BERZELIUS.)

## SULFOPHOSPHITE ET HYPOSULFOPHOSPHITE DE MERCURE.

Le composé  $2\text{HgS}, \text{PhS}^2$ , prend naissance quand on maintient le même sulfosel  $\text{HgS}, \text{PhS}$  à une température de  $360^\circ$  environ, dans un vase distillatoire : il se produit un sublimé noir, composé de globules de mercure et de soufre. Le sulfophosphite reste dans la cornue sous la forme d'une masse pulvérulente jaunâtre.

La combinaison  $\text{HgS}, \text{PhS}$ , qui sert à préparer les deux précédentes, est obtenue en chauffant doucement du sulfure de mercure en poudre avec un excès de sulfure de phosphore  $\text{PhS}$ . Elle forme une masse rougeâtre, qui donne une poudre jaune-orange.

Lorsqu'on décompose le sulfophosphite par la distillation sèche, il se sublime du sulfophosphate de mercure, et il reste un hyposulfophosphite  $2\text{HgS}, \text{PhS}$ , qui se sublime lui-même à la fin en beaux cristaux brillants, d'un rouge pâle :



## SULFARSÉNIATES DE MERCURE.

Les deux sulfures de mercure se combinent au sulfacide  $\text{AsS}^5$  pour donner deux sulfosels :

1° Le sulfosel  $2\text{Hg}^2\text{S}, \text{AsS}^5$ , qui forme un précipité noir, quand le sel qui le fournit est entièrement exempt d'oxydure de mercure ; et, dans le cas contraire, un précipité jaunâtre foncé ;

2° Le composé  $2\text{HgS}, \text{AsS}^5$ , qui prend naissance quand on distille le sel précédent. Lorsqu'on le prépare par voie humide, il forme un précipité jaune foncé, dont la couleur ne change pas pendant la dessiccation. (BERZELIUS.)

## SULFARSÉNITES DE MERCURE.

On connaît également deux sulfarsénites de mercure :

Le sulfarsénite  $2\text{Hg}^2\text{S}, \text{AsS}^3$ , qui se précipite en noir, ou bien en vert, si le sel de mercure contient de l'oxyde de mercure. Soumis à la distillation, il décrépité avec violence et dégage du mercure métallique ; on obtient ensuite le sulfosel  $2\text{HgS}, \text{AsS}^3$ .

On prépare ce dernier composé sous la forme d'un précipité floconneux, rouge orangé, qui passe au blanc quand la liqueur contient un excès de chlorure de mercure. Quand on le chauffe, il fond et se sublime ensuite en se transformant en bisulfarsénite translucide et jaunâtre.

(BERZELIUS.)

## SULFOCARBONATES DE MERCURE.

Le sulfocarbonate  $\text{Hg}^2\text{S}, \text{CS}^2$  ressemble au sel de plomb correspondant ; il se précipite en une masse translucide, d'un brun foncé, qui devient noire quand on la dessèche.

Le composé  $\text{HgS}, \text{CS}^2$  forme un précipité noir, qui se maintient en dissolution quand la liqueur renferme un excès du réactif. (BERZELIUS.)

## SULFOTUNGSTATES DE MERCURE.

Le sulfotungstate  $\text{Hg}^2\text{S}, \text{TuS}^3$  est un précipité noir.

Quand on mêle du chlorure de mercure avec du sulfotungstate de potasse, le sulfosel  $\text{HgS}, \text{TuS}^3$  se précipite en flocons d'une belle couleur orange, qui passent au brun quand on les dessèche. Sa poudre est rouge foncé, et prend du poli sous le brunissoir.

(BERZELIUS.)

## SULFOMOLYBDATES ET HYPERSULFOMOLYBDATES DE MERCURE.

Le sulfomolybdate  $\text{Hg}^2\text{S}, \text{MbS}^3$  est brun foncé, presque noir, et donne par la dessiccation une poudre brune.

Le sulfosel  $\text{HgS}, \text{MbS}^3$  est plus clair ; il n'est pas altéré par un excès de sulfomolybdate, mais il se décompose instantanément dans une liqueur qui contient un excès de chlorure de mercure.

Des deux hypersulfomolybdates  $\text{Hg}^2\text{S}, \text{MbS}^4$  et  $\text{HgS}, \text{MbS}^4$ , le premier est brun foncé, le second se précipite en poudre rouge. (BERZELIUS.)

## SULFANTIMONIATES DE MERCURE.

On connaît deux sulfosels basiques formés par les sulfures de mercure avec le sulfure d'antimoine  $\text{Sb}^2\text{S}^5$ .

Le sulfosel  $3\text{Hg}^2\text{S}, \text{Sb}^2\text{S}^5$  est obtenu par double décomposition, en traitant l'azotate de protoxyde de mercure par le sulfure d'antimoine cristallisé. Il n'est pas altéré par un excès du sel de mercure.

Le composé correspondant  $3\text{HgS}, \text{Sb}^2\text{S}^5$ , est préparé d'une manière analogue, au moyen du perchlorure de mercure. Il forme un précipité

orange, qui brunit par la dessiccation. Pour l'obtenir, il faut verser goutte à goutte la solution du chlorure dans la solution du sulfure; car, en procédant d'une manière inverse, il se produirait un précipité blanc composé de  $3\text{HgS}, \text{Sb}^2\text{S}^3 + 3\text{HgCl}, \text{HgO}$ . (M. RAMMELSBERG.)

## COMPOSÉS AMMONIO-MERCURIQUES.

OXYDE AMMONIO-MERCURIQUE.  $(\text{HgO})^2, \text{HgAzH}^2$ .

Hg <sup>1</sup> .....	5000,00	90,90
O <sup>2</sup> .....	300,00	5,50
Az.....	175,00	3,15
H <sup>2</sup> .....	25,00	0,45
	5500,00	100,00

L'ammoniaque et l'oxyde de mercure peuvent se combiner directement et produire une véritable base double, qui forme avec tous les acides des sels bien définis. L'oxyde de mercure ammoniacal a été découvert par MM. Thenard et Fourcroy; ses propriétés et sa composition ont été déterminées par M. Millon.

Plus tard, M. Schrötter a cherché à démontrer que les amidures de mercure pouvaient être regardés comme des multiples du protoxyde ou du bioxyde, du protochlorure ou du bichlorure de mercure, dans lesquels un ou plusieurs équivalents d'oxygène ou de chlore seraient remplacés par le radical amidogène  $\text{AzH}^2$ .

M. Rammelsberg, et après lui M. Hirzel, ont préféré voir dans ces combipaisons de l'azoture de mercure combiné avec de l'oxyde ou du chlorure de mercure.

Depuis que M. Hofmann a démontré la grande mobilité des équivalents d'hydrogène dans l'ammoniaque, la théorie qui rattache à l'ammonium les composés ammonio-mercuriques tend à prévaloir.

L'oxyde ammonio-mercurique est obtenu en faisant agir de l'ammoniaque sur de l'oxyde de mercure; la réaction est rapide lorsqu'on emploie de l'oxyde de mercure sous la modification jaune; elle est, au contraire, assez lente quand on opère sur de l'oxyde rouge de mercure.

Le produit de cette réaction est un corps jaunâtre qui se décompose à la lumière; il décrépité quand on le triture dans un mortier, sans jamais faire entendre de détonation violente. Il se déshydrate et devient anhydre lorsqu'on le chauffe à  $130^\circ$ ; il prend alors une teinte brune.

L'oxyde ammonio-mercurique est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Une dissolution de potasse ne le décompose qu'à chaud et en dégage de l'ammoniaque.



Cet oxyde possède des affinités chimiques assez énergiques; il se combine avec l'acide carbonique, l'acide sulfurique, l'acide oxalique; il chasse l'ammoniaque de ses combinaisons salines. Cette dernière réaction peut être utilisée pour préparer les sels d'oxyde ammonio-mercurique.

L'oxyde ammonio-mercurique hydraté résulte de la combinaison de 4 équivalents d'oxyde de mercure et de 1 équivalent d'ammoniaque, ou de 3 équivalents d'oxyde de mercure, de 1 équivalent d'amidure de mercure et de 4 équivalent d'eau :  $(\text{HgO})^3, \text{HgAzH}^2, \text{HO} = (\text{HgO})^4, \text{AzH}^3$ .

A l'état hydraté, il peut être représenté par la formule suivante :  $(\text{HgO})^4, \text{AzH}^3, 2\text{HO}$ .

Quand on le chauffe à  $120^\circ$ , il se forme 1 équivalent d'eau aux dépens de l'oxygène de l'oxyde et de l'hydrogène de l'ammoniaque, et la base anhydre est alors représentée par la formule :  $(\text{HgO})^3, \text{HgAzH}^2$ .

#### PRÉCIPITÉS FORMÉS PAR L'AMMONIAQUE DANS LA DISSOLUTION DU BICHLORURE DE MERCURE.

Lorsqu'on verse du bichlorure de mercure dans un excès d'ammoniaque, il se forme un composé insoluble, connu depuis longtemps en médecine sous le nom de *précipité blanc*. La composition de ce corps est représentée par  $\text{HgCl}, \text{HgAzH}^2$ . (M. KANE.)

On le considère généralement comme une combinaison de chlorure de mercure  $\text{HgCl}$ , et d'amidure de mercure  $\text{HgAzH}^2$ , et on lui donne le nom de *chloramidure de mercure*. Pour expliquer le mode de production de ce composé, on admet que dans la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure de mercure, il s'est formé un équivalent d'acide chlorhydrique aux dépens de l'hydrogène de l'ammoniaque :



Le chloramidure de mercure est amorphe, à peine soluble dans l'eau froide; il est décomposé par l'eau bouillante qui lui fait prendre une teinte jaune. Exposé à une température voisine de  $360^\circ$ , il se décompose en produisant de l'ammoniaque, du protochlorure de mercure ammoniacal  $(\text{Hg}^2\text{Cl})^2, \text{AzH}^3$ , qui se sublime, et un résidu rouge, cristallin, qui contient les éléments du protochlorure et de l'azoture de mercure :  $\text{Hg}^2\text{Cl}, \text{Hg}^2\text{Az}$ . A une température plus élevée, il se dégage de l'azote, et il se forme du protochlorure de mercure. (M. MITSCHERLICH.)

Le composé  $\text{Hg}^2\text{Cl}, \text{Hg}^2\text{Az}$  est insoluble dans l'eau et inaltérable par les dissolutions alcalines bouillantes.

Le chloramidure de mercure est soluble dans les acides inorganiques et dans l'azotate, le sulfate et l'acétate d'ammoniaque, lorsque ces sels sont mêlés avec de l'ammoniaque libre. Aussi n'obtient-on pas de précipité en traitant par un excès d'ammoniaque une dissolution de bichlorure de mercure préalablement mêlée avec une certaine quantité d'acide azotique, sulfurique ou acétique.

La dissolution du chloramidure de mercure dans l'acide sulfurique étendu laisse déposer des cristaux lamelleux dont la composition est représentée par  $(\text{HgO}, \text{SO}^3)^2, (\text{AzH}^3, \text{HCl}), \text{HgCl}$ , formule que l'on peut encore écrire de cette manière :  $(\text{HgO}, \text{SO}^3)^2, (\text{HgAzH}^2, 2\text{HCl})$ .

Le chloramidure de mercure dissous à l'aide de la chaleur dans l'acide azotique étendu abandonne par l'évaporation un composé cristallisé qu'on peut considérer comme une combinaison d'azotate d'ammoniaque et de bichlorure de mercure  $(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{AzO}^5), 4\text{HCl}$ . L'éther enlève aisément à ce composé du bichlorure de mercure.

Quand on fait bouillir du chloramidure de mercure avec du chlorure de sodium et de l'acide chlorhydrique étendu, on obtient une combinaison cristallisée représentée par  $(\text{AzH}^3, \text{HCl}), 4\text{NaCl}, 2\text{HgCl}$ .

(M. KOSMANN.)

La potasse versée, soit à froid, soit à chaud, sur le chloramidure de mercure, en dégage de l'ammoniaque, et le convertit en une poudre jaune.

La réaction de l'ammoniaque sur le bichlorure de mercure employé en excès peut produire toute une série de composés particuliers.

Lorsqu'on précipite du bichlorure de mercure par une petite quantité d'ammoniaque, et que le précipité est lavé à l'eau bouillante, on obtient un corps jaune représenté par la formule :  $(\text{HgO})^2, \text{HgCl}, \text{HgAzH}^2$ .

Ce corps n'est autre chose que le chlorure de la base ammonio-mercure.

Lorsque le bichlorure de mercure est maintenu en très-grand excès, il se forme un composé représenté par la formule  $(\text{HgCl})^3, \text{HgAzH}^2$ , qui correspond à la base ammonio-mercure  $(\text{HgO})^3, \text{HgAzH}^2$ , dans laquelle les 3 équivalents d'oxygène ont été remplacés par du chlore.

L'amidure de mercure,  $\text{HgAzH}^2$ , s'unit, non-seulement aux chlorures et au deutoxyde de mercure, mais encore à plusieurs sels mercuriels.

C'est ainsi qu'en traitant le sulfate de mercure par un excès d'ammoniaque, l'oxyde  $\text{HgO}$  est réduit, forme de l'eau avec un des 3 équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque, tandis que le mercure s'unit à l'amidogène  $\text{AzH}^2$  pour former de l'amidure de mercure  $\text{HgAzH}^2$  qui se combine avec une partie du sulfate de bioxyde de mercure non décomposé.

(M. MILLON.)

#### COMBINAISONS DU PROTOBROMURE DE MERCURE AVEC L'AMMONIAQUE.

Le protobromure de mercure forme avec l'ammoniaque caustique une poudre noire,  $\text{Hg}^2\text{Br}, \text{HgAzH}^2$ , correspondant à celle que produit, dans les mêmes circonstances, le protochlorure de mercure.

A l'état anhydre, le protobromure de mercure absorbe 2 équivalents de gaz ammoniac qu'il perd par l'action de la chaleur.

## COMBINAISONS DU BIBROMURE DE MERCURE AVEC L'AMMONIAQUE.

Le bibromure de mercure absorbe directement le gaz ammoniac et se transforme ainsi en une poudre blanche, amorphe, représentée par  $(\text{HgBr})^2, \text{AzH}^3$ .

Quand on traite le bibromure de mercure par un excès d'ammoniaque liquide, on obtient des composés analogues à ceux que donne le bichlorure dans les mêmes circonstances.

## COMBINAISONS DU DEUTO-IODURE DE MERCURE AVEC L'AMMONIAQUE.

Le deuto-iodure de mercure absorbe le gaz ammoniac, et se change ainsi en une poudre blanche, représentée par  $\text{HgI}, \text{AzH}^3$ ; elle perd son ammoniaque à l'air et devient rouge.

L'iodure de mercure, traité par l'ammoniaque liquide, donne une autre combinaison aussi en poudre blanche,  $2\text{HgI}, \text{AzH}^3$ . On l'obtient également en faisant bouillir l'iodure de mercure dans l'ammoniaque; la solution devient jaunâtre, et, par le refroidissement, laisse déposer de longues aiguilles blanches.

Quand on fait bouillir à plusieurs reprises de l'iodure de mercure avec un excès d'ammoniaque, on obtient un résidu insoluble d'un brun pourpré, qui n'est autre que l'iodure de la base ammonio-mercurique  $(\text{HgO})^2, \text{HgI}, \text{HgAzH}^3$ . Ce corps supporte une chaleur de  $180^\circ$  sans se décomposer. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique, et détone quand on le chauffe brusquement.

On prépare encore ce composé en ajoutant de la potasse, puis de l'ammoniaque à une dissolution d'iodo-mercurate de potassium (M. NESSLER), ou bien en faisant passer, à la température de  $120^\circ$ , un courant de gaz ammoniac sur de l'oxyiodure de mercure, ou enfin, d'après M. Rammeisberg, en faisant digérer le chlorure ammonio-mercurique correspondant avec une dissolution d'iodure de potassium.

## AZOTATE DE PROTOXYDE DE MERCURE AMMONIACAL (MERCURE SOLUBLE DE HANNEMANN).

Lorsqu'on traite par l'ammoniaque l'azotate de protoxyde de mercure, on forme un précipité qui porte en pharmacie le nom de *mercure soluble de Hannemann*. Ce corps a été examiné par plusieurs chimistes, et principalement par M. Soubeiran.

Il résulte des observations de ce dernier chimiste, que, lorsqu'on verse goutte à goutte de l'ammoniaque dans de l'azotate de protoxyde de mercure, il se produit d'abord un précipité gris noir de sous-azotate de protoxyde de mercure; lorsque la liqueur renferme une quantité suffisante d'azotate d'ammoniaque, le précipité blanchit, et il se forme un sel qui résulte de la combinaison de l'azotate d'ammoniaque avec le sous-azotate de mercure.

La composition du mercure soluble de Hannemann ne paraît pas constante ; cependant quelques chimistes considèrent ce corps comme une combinaison définie, qui aurait pour formule :  $(\text{Hg}^{\text{O}})^2, \text{AzO}^5, \text{AzH}^3$ .

#### COMBINAISONS DE L'AZOTATE DE DEUTOXYDE DE MERCURE AVEC L'AMMONIAQUE.

Quand on mêle à froid une solution étendue d'azotate de mercure avec de l'ammoniaque également étendue, on obtient un précipité blanc qui se dépose avec lenteur. Il se compose, selon M. G. Mitscherlich, de  $3\text{HgO}, \text{AzO}^5, \text{AzH}^3$ , sans renfermer d'eau chimiquement combinée. M. Kane le regarde comme composé d'amidure et d'azotate bibasique de mercure :  $\text{HgAzH}^3, (2\text{HgO}, \text{AzO}^5), \text{HO}$ .

En traitant une dissolution d'azotate de mercure par l'ammoniaque, on obtient un sel blanc, insoluble, qui doit être considéré comme de l'azotate ammonio-mercurique :  $(\text{HgO})^4, \text{AzH}^3, \text{HO}, \text{AzO}^5$ . (M. SOUBEIRAN.)

D'après M. Kane, ce précipité serait formé d'amidure de mercure et d'azotate tribasique de mercure, et aurait alors pour formule :  $\text{HgAzH}^3, (\text{HgO})^3, \text{AzO}^5$ ; cette formule diffère de la précédente par 4 équivalents d'eau.

Quand on fait bouillir de l'azotate de mercure ammoniacal  $3\text{HgO}, \text{AzO}^5, \text{AzH}^3$  avec de l'azotate d'ammoniaque et de l'ammoniaque caustique, le sel se dissout en bonne partie, et la solution filtrée bouillante laisse, à mesure que l'excès d'ammoniaque s'évapore, déposer de petites écailles cristallines, d'un jaune pâle, composées de  $2\text{HgO}, \text{AzO}^5, \text{AzH}^3$ .

(M. MITSCHERLICH.)

M. Kane pense qu'il faut ici doubler le nombre d'équivalents, et regarder ce corps comme une combinaison d'azotate d'ammoniaque avec le sel de M. Soubeiran :  $(\text{AzH}^3, \text{HO}), \text{AzO}^5 + \text{HgAzH}^3, (\text{HgO})^3, \text{AzO}^5$ .

Le sel de M. Soubeiran se dissout en grande quantité dans une solution concentrée et bouillante d'azotate d'ammoniaque; par le refroidissement, la liqueur dépose de petites aiguilles brillantes, qui ont été obtenues et analysées par M. Kane. Elles renferment les éléments de 4 équivalents d'oxyde de mercure et de 3 équivalents d'azotate d'ammoniaque. M. Milon les représente par la formule :  $2(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{AzO}^5) + (3\text{HgO}, \text{HgAzH}^3), \text{AzO}^5 + 2\text{HO}$ .

M. Hirzel a encore préparé le composé  $2(3\text{HgO}, \text{AzO}^5), \text{Hg}^3\text{Az}$ , en traitant à plusieurs reprises de l'oxyde de mercure, d'abord avec une dissolution froide, puis avec une dissolution bouillante d'azotate d'ammoniaque.

#### COMBINAISON DU BROMATE DE MERCURE AVEC L'AMMONIAQUE.

Quand on ajoute à une solution de bromate neutre de deutoxyde de mercure de l'ammoniaque en excès, il se produit un précipité jaune clair qui tombe lentement au fond du vase. Traité par la potasse, le pré-

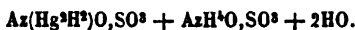
cipité séparé et desséché, ne dégage pas d'ammoniaque; mais il s'en dégage en abondance sous l'action du sulfure et de l'iodure de potassium. Ce corps a pour formule, d'après M. Rammelsberg :  $(\text{HgO}, \text{Hg}^3\text{A}^3, 2\text{HO}), \text{BrO}^5$ . Chauffé, il détone avec violence.

COMBINAISONS DU SULFATE DE DEUTOXYDE DE MERCURE AVEC L'AMMONIAQUE.

Lorsqu'on ajoute à froid, et par petites quantités, de l'oxyde de mercure jaune à une solution de sulfate d'ammoniaque, en attendant, après chaque addition d'oxyde, que la dissolution de la portion ajoutée soit complète, et continuant jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler, on obtient, par l'évaporation spontanée, un sel cristallisé, du type rhomboïdal. Ces cristaux sont décomposés par l'eau qui les transforme en sel basique. Ils sont solubles dans le sulfate et le chlorhydrate d'ammoniaque, dans l'acide chlorhydrique, dans les acides sulfurique et azotique étendus, et insolubles dans l'acide azotique concentré.

La potasse étendue les transforme à froid en sel basique, avec dégagement d'ammoniaque. Bouillis avec une solution concentrée de cet alcali, ils donnent de l'oxyde de mercure pur.

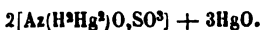
L'analyse a donné à M. Schmieder pour leur composition :



Les deux équivalents d'eau peuvent être chassés à  $115^\circ$ ; le sel prend alors une teinte rougeâtre.

Le sel basique, obtenu en traitant le composé précédent par l'eau, aussi longtemps que celle-ci lui enlève de l'acide sulfurique, forme une poudre blanche, pesante, à laquelle l'ébullition ou un lavage à l'eau chaude enlève encore de l'acide sulfurique. Il se dissout dans le sulfate d'ammoniaque en se transformant de nouveau dans le sel précédent. Il jaunit à  $115^\circ$  sans rien perdre de son poids.

M. Schmieder lui assigne pour formule :

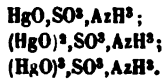


Lorsqu'on soumet le premier des deux sels précédents à une ébullition prolongée dans l'eau, on obtient un sel basique analogue au dernier examiné, et qui renferme :  $\text{Az}(\text{H}^2\text{Hg}^2)\text{O}, \text{SO}^3 + 2\text{HgO}$ .

Cette formule exprimerait aussi, selon le chimiste cité plus haut, la composition de la substance connue sous le nom de *turbith ammoniacal*. Cette substance prend aussi naissance quand on traite par un excès d'ammoniaque caustique, le sulfate neutre de bioxyde de mercure  $\text{HgO}, \text{SO}^3$ ; elle forme alors une poudre blanche, légère, que l'on peut encore représenter par  $\text{HgAzH}^3, (\text{HgO})^3, \text{SO}^3$ , en la considérant comme le sulfate de la base ammonio-mercurique. Les alcalis caustiques ne la décomposent pas, mais le monosulfure de potassium l'attaque facilement.

Il peut se former par l'action de l'ammoniaque sur le sulfate de mer-

cure, outre le turbith ammoniacal, trois sels cristallisables qui ont pour formules :



Ces trois sels sont décomposés par l'eau. (M. MILLON.)

Par l'action de la potasse étendue sur la solution sulfurique du premier sel de M. Schmieder, on obtient un précipité blanc qui, séché à 115°, forme une poudre jaunâtre, et dont la formule est :

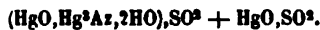


Si l'on dissout le même sel dans l'acide chlorhydrique étendu, et qu'on ajoute de la potasse hydratée, on obtient une poudre blanche qui jaunit à 115°, et qui donne à l'analyse des nombres correspondant à la formule :



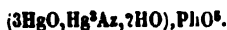
Ce dernier composé se dissout dans le chlorhydrate d'ammoniaque avec dégagement d'ammoniaque. Chauffé à l'ébullition avec de la potasse, il donne un corps jaune :  $\text{Az}(\text{H}^2\text{Hg}^2)\text{Cl} + 4\text{HgO}$ ; et enfin, par une plus longue ébullition avec l'alcali, on obtient de l'oxyde de mercure pur. (M. SCHMIEDER.)

En traitant la dissolution du sulfite double de mercure et d'ammoniaque par la potasse, M. Hirzel a obtenu un précipité blanc, qu'il représente par la formule



#### COMBINAISON DE L'OXYDE DE MERCURE AVEC LE PHOSPHATE D'AMMONIAQUE.

De l'oxyde de mercure fraîchement précipité, traité par une dissolution bouillante de phosphate neutre ordinaire d'ammoniaque,  $2(\text{AzH}^3, \text{HO}), \text{HO}, \text{PhO}^5$ , donne naissance à un composé blanc, qui, chauffé avec de la potasse, ne donne pas d'ammoniaque; il en dégage, au contraire, lorsqu'au lieu de potasse, on emploie l'iodure ou le sulfure de potassium. D'après M. Hirzel, qui a découvert ce composé, on peut formuler sa composition de la manière suivante :



Formule qui peut s'écrire :

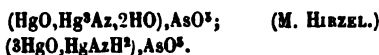


C'est un phosphate ordinaire  $3\text{HgO}, \text{PhO}^5$ , dans lequel 1 équivalent

d'oxyde de mercure est remplacé par 1 équivalent de la base ammonio-mercurique.

#### COMBINAISON DE L'OXYDE DE MERCURE AVEC L'ARSENATE D'AMMONIAQUE.

Cette combinaison qu'on obtient, d'après M. Hirzel, comme la précédente, renferme 2 équivalents d'oxyde de mercure en moins, et peut être formulée de l'une des deux manières suivantes :



#### COMBINAISONS DE L'OXYDE DE MERCURE AVEC LE CARBONATE D'AMMONIAQUE.

L'oxyde de mercure, traité par le carbonate d'ammoniaque à la température de l'ébullition, se change en un corps blanc, jaunâtre, que M. Hirzel représente par la formule

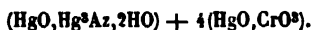


En opérant à froid, et dans l'obscurité, ce chimiste obtient le même composé, mais avec 1 équivalent d'eau en plus.

M. Millon avait aussi obtenu ce carbonate en faisant passer un courant d'acide carbonique dans de l'eau renfermant de l'oxyde de mercure; il formule sa composition :  $(3\text{HgO}, \text{HgAzH}^{\text{Az}}), \text{CO}^{\text{Az}}$ , et lui donne 1/2 équivalent d'eau de plus que le premier sel de M. Hirzel.

#### COMBINAISONS DE L'OXYDE DE MERCURE AVEC LE CHROMATE D'AMMONIAQUE.

Lorsqu'on traite comme précédemment l'oxyde de mercure par le bichromate d'ammoniaque, on obtient un corps rose-orange, qui passe au jaune quand on l'arrose avec de l'ammoniaque. M. Hirzel trouve pour le corps rose la composition :



Quant au composé jaune, il est analogue aux précédents et peut se formuler :  $(\text{HgO}, \text{Hg}^{\text{Az}}, 2\text{HO}), \text{CrO}^{\text{Az}}$ , ou bien  $(3\text{HgO}, \text{HgAzH}^{\text{Az}}), \text{CrO}^{\text{Az}}$ .

---

#### RECHERCHE DU MERCURE OU DE SES COMPOSÉS DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

Dans les cas d'empoisonnement par les composés mercuriels, le chimiste expert a pour mission de rechercher le corps du délit, soit dans les matières des vomissements ou des évacuations alvines, soit dans les

organes ou les débris du cadavre, avant ou après l'inhumation. Si les recherches portent sur les matières provenant du tube digestif, et que le corps toxique puisse être saisi en nature ou séparé par de simples lavages ou par des dissolutions, l'eau, l'alcool, l'éther sont les seuls dissolvants à employer; en soumettant ces dissolutions à l'action des réactifs, on observe souvent alors des réactions propres à signaler un composé mercuriel.

Mais s'il faut séparer le mercure des matières avec lesquelles il est entré en combinaison, s'il faut retrouver la portion toujours extrêmement faible du poison qui a été entraînée par l'absorption, et portée, pendant la vie, dans les différents organes de l'économie, l'analyse chimique devient plus délicate, et l'on ne peut y donner trop de soin et d'attention.

La calcination des matières suspectes seules ou mêlées avec de l'acide sulfurique dans un appareil distillatoire, ne donne pas un résultat satisfaisant, parce que la présence du mercure distillé se trouve masquée par des matières pyrogénées.

Le procédé suivant permet de reconnaître de petites quantités de sels de mercure dans une liqueur. On prend un fil d'or assez gros, autour duquel on roule en spirale une bande mince d'étain laminé; on plonge cet élément de pile dans le liquide à essayer, après l'avoir rendu acide au moyen de l'acide chlorhydrique. Au bout de quelques heures, le mercure se précipite sur l'or et le blanchit. (M. SMITHSON.)

Cette méthode pourrait induire en erreur, si l'on n'examinait pas avec soin la tache qui s'est produite sur l'or, parce qu'il se dissout un peu d'étain qui se précipite à la longue sur l'or et le blanchit; pour reconnaître si la tache est due au mercure, il faut traiter le fil d'or par l'acide chlorhydrique; si la tache est produite par l'étain, ce métal entre immédiatement en dissolution; lorsqu'elle est due au mercure, elle persiste.

(ORFILA.)

La méthode précédente n'est pas applicable à tous les cas; lorsque le composé mercuriel n'existe qu'en petite quantité, la présence d'une matière animale s'oppose à sa réduction.

Il faut avoir recours alors au procédé suivant. On liquéfie les matières animales à une basse température, au moyen de l'acide sulfurique à 66°. On ajoute au liquide noirâtre qui s'est produit de l'hypochlorite de chaux à l'état pulvérulent, et, au besoin, de l'eau distillée et même de l'acide sulfurique, afin de faciliter le dégagement du chlore. Quand la liqueur est devenue transparente et à peu près incolore, on la filtre, on lave le résidu solide avec de l'alcool pour entraîner jusqu'aux dernières traces de deutochlorure de mercure formé, et l'on essaie le liquide, préalablement concentré, dans un appareil spécial.

Cet appareil se compose d'un petit ballon qui sert de réservoir au liquide, et d'un petit entonnoir dont l'extrémité, recourbée à angle droit, se termine par un orifice presque capillaire. On renverse dans



l'entonnoir le col du petit ballon, dont l'orifice se trouve ainsi d'abord immergé dans le liquide. Mais l'écoulement s'opérant goutte à goutte à l'extrémité de l'entonnoir, cet orifice est bientôt à découvert; une bulle d'air rentre dans le ballon, et en fait sortir une certaine quantité de liquide. Le même phénomène se reproduisant d'instant en instant, on conçoit que tout le liquide doit s'écouler lentement et régulièrement par le bec de l'entonnoir. On le recueille dans une capsule. En plaçant le ballon de manière à élever plus ou moins le niveau du liquide dans l'entonnoir, on peut régler la vitesse de l'écoulement, de manière à l'accélérer ou à le ralentir presque à volonté.

Dans la partie évasée de l'entonnoir, on plonge le pôle positif d'une pile de Bunsen à un seul couple, et l'on introduit le pôle négatif de la pile dans l'orifice presque capillaire de l'entonnoir. L'un et l'autre de ces éléments conducteurs ou pôles est constitué par un fil d'or pur. Les fils sont rapprochés presque jusqu'au contact au moment où la pile est mise en activité; un dégagement de gaz s'opère, et le mercure de la dissolution se dépose sur le fil d'or négatif, ou sur celui qui se trouve en contact avec le liquide dans le bec de l'entonnoir. L'opération étant terminée, on lave le fil d'or négatif, soit avec de l'alcool, soit avec de l'éther bouillant, pour le débarrasser de toute matière charbonneuse; on le dessèche complètement, et on l'introduit dans un petit tube de verre. A l'aide du chalumeau, on volatilise le mercure, et on le rassemble dans un petit renflement du tube de verre sous forme de gouttelettes métalliques. A ce caractère essentiel, on ne peut méconnaître l'élément toxique qui fait l'objet des recherches du chimiste. (MM. FLANDIN ET DANGER.)

Les composés mercuriels se trouvent spécialement dans le foie, dans la rate et dans les reins. Dans quelques cas, il peut être utile de s'assurer dans quel état le mercure existait dans le tube digestif; car les recherches des physiologistes, et en particulier celles de M. Mialhe, ont démontré que le protochlorure de mercure, qui n'est pas vénéneux, peut, au contact des chlorures alcalins contenus dans l'économie animale, passer à l'état de deutochlorure (sublimé corrosif), corps éminemment toxique. On doit tâcher alors d'isoler le composé mercuriel et de le soumettre aux réactions qui caractérisent les sels de mercure au minimum et au maximum.

#### MÉTALLURGIE DU MERCURE.

Les minerais de mercure se réduisent à deux, qui sont le mercure natif et le mercure sulfuré. On les trouve surtout dans les grès, les schistes argilo-bitumineux, les calcaires compactes superposés au terrain houiller appartenant principalement au terrain jurassique.

La métallurgie du mercure est très-simple : elle consiste à réduire le minerai de mercure par le fer ou par la chaux; ou bien à soumettre le sulfure de mercure à un grillage, qui transforme le soufre en acide sulfureux, et qui isole le mercure.

Dans l'une et l'autre de ces deux méthodes, le minerai de mercure est chauffé dans des fourneaux qui communiquent avec des appareils de forme variable, où les vapeurs de mercure viennent se condenser.

Les mines d'Almaden en Espagne, d'Idria en Carniole, sont les plus importantes; la Hongrie, la Transylvanie, le duché des Deux-Ponts, possèdent aussi des mines de mercure; on exploite également le mercure en Chine, au Japon, au Pérou et dans l'Amérique septentrionale, en Californie.

#### EXTRACTION DU MERCURE PAR LA CHAUX.

Dans le duché des Deux-Ponts, on réduit le sulfure de mercure en le chauffant avec de la chaux qui forme du sulfure de calcium, du sulfate de chaux et du mercure qui devient libre.

On commence par trier la mine, on la broie, on la mêle avec de la chaux éteinte, et l'on introduit le mélange dans des cornues de fonte C, C qui sont au nombre de 30 à 50 dans chaque fourneau (*fig. 42*).

On place les cornues sur deux rangs en hauteur, dans un fourneau de galère F. Le col de chaque cornue communique avec un récipient de terre R rempli d'eau jusqu'au tiers et dans lequel le mercure vient se condenser; les jointures sont lutées avec de la terre; on chauffe d'abord avec précaution, et ensuite jusqu'au rouge; chaque opération dure dix heures.



*Fig. 41.*

Il se forme pendant la distillation une poussière noire qui est entraînée dans les récipients; c'est un mélange de sulfure de mercure et de mercure divisé, que l'on distille une seconde fois avec de la chaux, et qui donne du mercure coulant.

#### EXTRACTION DU MERCURE A ALMADEN.

Les mines d'Almaden étaient connues dès la plus haute antiquité; les Grecs et les Romains en tiraient des quantités considérables de mercure et de cinabre. Le sulfure de mercure qui constitue le minerai d'Almaden est réduit par le grillage.

L'appareil que l'on emploie à Almaden (*fig. 43*) se compose d'un fourneau prismatique AB ayant deux grilles de briques placées à une certaine distance l'une au-dessus de l'autre et occupant toute la section du fourneau; la grille inférieure sert de foyer; c'est sur la grille supérieure que l'on charge le minerai de mercure. A la partie supérieure et

latérale du fourneau, on a pratiqué des ouvertures *o* communiquant avec des files d'allonges de terre cuite *abc* qui s'embottent les unes dans les autres; ces allonges, connues sous le nom d'*aludels*, sont destinées à condenser les vapeurs de mercure. Les aludels viennent se rendre dans

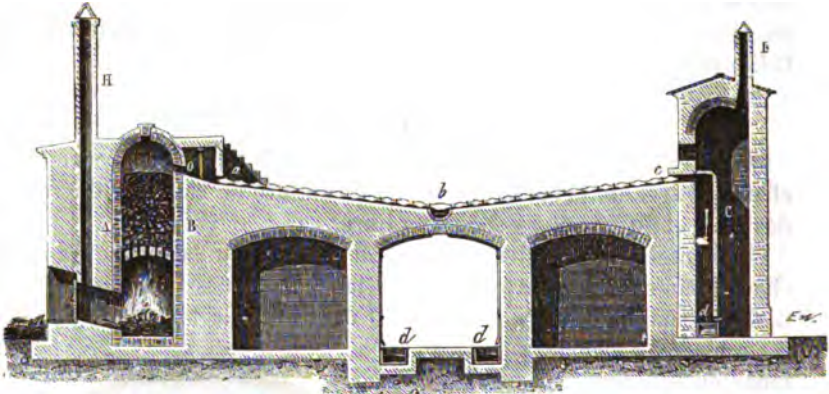


Fig. 43.

deux chambres de condensation *C*, munies d'une fenêtre par laquelle on pénètre dans la chambre pour récolter les produits qui s'y sont déposés; pendant la journée, les fenêtres sont lutées avec soin.

On met d'abord dans le fourneau de gros fragments de grès imprégné de cinabre; au-dessus on place le minerai riche; le chargement se termine avec des briques façonnées avec un mélange de menu minerai, de suie des aludels et des chambres de condensation, et d'un peu d'argile qui leur donne de la consistance.

Le fourneau est chauffé avec des broussailles qui produisent une flamme abondante. L'opération dure quinze heures.

On laisse refroidir l'appareil pendant trois jours, et après ce temps, on délute les aludels.

Cette méthode, qui donne de bons résultats, a cependant l'inconvénient d'être intermittente.

#### EXTRACTION DU MERCURE A IDRIA.

A Idria, le minerai de mercure est décomposé par le grillage, comme à Almaden; mais les appareils de condensation sont mieux disposés que dans la méthode espagnole.

On emploie un fourneau à réverbère à sept soles superposées au-dessus du foyer dans lequel on brûle du bois (*fig. 44*); la flamme, après avoir léché successivement la surface des sept soles, se rend dans une série de chambres de condensation *C, C*.

Les gros blocs de minerai sont placés sur les deux premières soles en

ménageant des passages pour la flamme ; les plus gros morceaux sont à la partie inférieure, et les plus petits se trouvent en haut.

La troisième et la quatrième sole sont destinées aux minerais menus que l'on place dans des écuelles de terre.

Les trois soles supérieures sont entièrement chargées d'écuelles contenant du schlich (minerai broyé et lavé).

Si le minerai menu n'était pas placé dans des écuelles, il obstruerait les ouvertures ménagées pour la flamme et retarderait le grillage.

La chaleur doit être portée jusqu'au rouge-cerise ; l'opération dure dix à douze heures.

Tous les produits de la combustion et les vapeurs de mercure passent dans des chambres de condensation communiquant entre elles par des ouvertures placées alternativement à la partie supérieure et à la partie inférieure, pour que le chemin parcouru par les vapeurs soit aussi long que possible.

On fait même arriver un courant d'eau dans les dernières chambres, afin de faciliter la condensation du mercure.

Voici la description détaillée de l'appareil employé à Idria, qui se compose de deux fourneaux adossés l'un à l'autre :

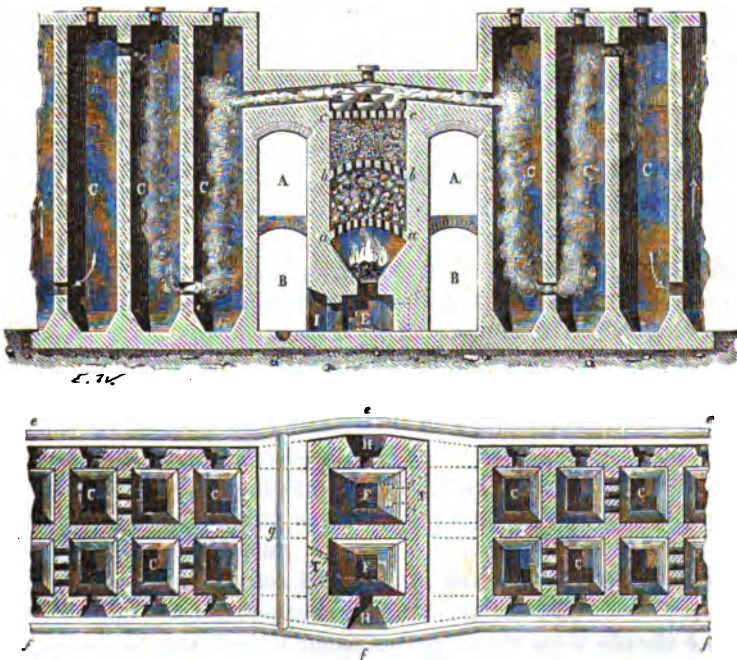


Fig. 44.

H, entrée de la chauffe. F, chauffe. E, cendrier. aa, bb, cc, voûtes sur lesquelles sont placés les minerais. C, C, chambres de condensation.

*g*, bassins de réception dans lesquels vient se rendre le mercure condensé, pour s'écouler ensuite, par une rigole, dans une chambre commune. Les ouvertures supérieures des chambres sont fermées pendant l'opération par des bouchons lutés. On les ouvre ensuite pour faciliter le refroidissement de l'appareil, et pour recueillir la suie mêlée de mercure qui s'est déposée sur les parois des chambres.

---

## ARGENT.

ÉQUIVALENT : Ag = 1349,01.

---

L'argent est, de tous les métaux, le plus blanc, et celui qui peut prendre le plus beau poli. Lorsqu'il a été précipité d'une dissolution par un autre métal, il se présente sous la forme d'une éponge blanche, composée de grains cristallins qui s'agrègent par la pression et le martelage. Lorsqu'on le fond et qu'on le laisse refroidir lentement, il cristallise en octaèdres volumineux ou en cubes.

L'argent n'a ni odeur ni saveur. Il est un peu plus dur que l'or et plus mou que le cuivre ; en l'alliant avec une petite quantité de cuivre, on lui donne de la dureté ; après l'or, c'est le plus ductile et le plus malléable de tous les métaux.

Il occupe le quatrième rang parmi les métaux pour la ténacité : un fil de 2 millimètres de diamètre exige un poids de 85 kilogrammes pour se rompre. Il est un peu moins lourd que le plomb. Sa densité est représentée par 10,4743 : cette densité augmente par l'écroutissage, et peut s'élever à 10,542.

L'argent entre en fusion à 22° du pyromètre de Wedgwood ; cette température correspond à peu près à 1000° centigrades ; il est peu volatil ; sa volatilité augmente considérablement en présence d'un courant de gaz ; l'argent se vaporise rapidement sous l'influence de la chaleur produite à l'aide d'une forte lentille ou d'un chalumeau à gaz hydrogène et oxygène.

Dans les ateliers d'affinage des métaux précieux où l'on fond chaque jour de grandes masses d'argent, on évite les pertes considérables qui résulteraient de la volatilisation et de l'entraînement mécanique de ce métal, en faisant communiquer les fourneaux de fusion avec des conduits de maçonnerie de 25 à 30 mètres de long, qui débouchent, avant de s'engager dans la cheminée de l'usine, dans de grandes chambres d'où l'on retire de temps en temps des poussières argentifères.

Lorsqu'on fond de l'argent dans un creuset de terre, on remarque souvent des globules métalliques adhérents au couvercle, qui proviennent de la volatilisation de l'argent.

L'argent ne s'oxyde ni dans l'air sec, ni dans l'air humide ; il ne se ternit à l'air que sous l'influence des vapeurs sulfureuses.

L'argent en éponge devient incandescent lorsqu'on le chauffe à 130° dans un courant d'hydrogène.

L'argent pur, maintenu en fusion pendant quelque temps, a la propriété de dissoudre une certaine quantité d'oxygène et de l'abandonner en se solidifiant.

(M. LUCAS.)

La quantité d'oxygène absorbé peut être de vingt-deux fois le volume de l'argent; la présence d'une petite quantité de cuivre fait perdre à l'argent la propriété d'absorber l'oxygène. L'argent ne dissout pas de traces d'azote.

La manière la plus simple de constater la solubilité de l'oxygène dans l'argent fondu consiste à maintenir pendant quelque temps l'argent fondu sous une couche de salpêtre qui, en se décomposant à la chaleur rouge, oxyde le cuivre, et dégage de l'oxygène qui entre en dissolution dans l'argent. En retirant le creuset quand il est encore rouge, et en le portant sous une cloche remplie d'eau, on voit l'oxygène se dégager subitement. Au moment de l'immersion du creuset incandescent dans l'eau, il se produit quelquefois une détonation accompagnée d'une projection de métal; ce qui rend l'expérience dangereuse.

(GAY-LUSSAC.)

Lorsqu'on laisse refroidir à l'air l'argent qui a absorbé de l'oxygène, le gaz, au moment de la solidification du métal, détermine souvent une projection d'argent qui se solidifie aussitôt en formant une sorte de végétation métallique : on dit alors que l'argent *voche*.

Si l'on verse dans de l'argent fondu, et tenant en dissolution de l'oxygène, environ son poids d'or pur également fondu, les deux métaux se combinent et l'oxygène se dégage en produisant une sorte d'ébullition dans la masse fondue.

(M. LEVOL.)

La dissolution de l'oxygène dans l'argent ne saurait être considérée comme le résultat d'une combinaison; il faudrait admettre, en effet, qu'une telle combinaison ne peut exister qu'au rouge, ce qui serait sans exemple en chimie; et de plus l'oxygène et l'argent s'y trouveraient unis dans des rapports bien différents de ceux qu'on observe dans les composés définis; car le calcul indique, dans l'argent fondu et saturé d'oxygène, à peine quelques millièmes en poids de ce gaz.

L'argent n'est attaqué que par un petit nombre d'acides. Son meilleur dissolvant est l'acide azotique qui produit ainsi de l'azotate d'argent et du dentoxyde d'azote pur :



L'acide sulfurique étendu n'attaque pas l'argent; mais l'acide concentré le dissout à l'aide de la chaleur en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide phosphorique ne l'attaque que par voie sèche.

L'acide chlorhydrique chaud et concentré attaque sensiblement l'argent, surtout s'il est en contact avec du platine, et forme un sous-chlorure d'argent; il se dégage en même temps de l'hydrogène. L'eau régale le change rapidement en chlorure.

L'argent décompose l'acide chlorhydrique gazeux, à la température rouge en formant du chlorure d'argent et mettant l'hydrogène en liberté; l'action s'arrête lorsque le métal s'est recouvert d'une couche de chlorure d'argent fondu. Mais l'argent est complètement attaqué par l'acide

chlorhydrique en présence d'un ciment argileux contenant du sel marin, qui forme avec le chlorure d'argent une combinaison très-fusible, dont le ciment se pénètre, en sorte que la surface du métal est toujours à nu.

(M. BOUSSINGAULT.)

L'argent est attaqué avec énergie par l'acide iodhydrique dissous dans l'eau. Il y a dégagement d'hydrogène, et, si l'on opère dans un tube de verre avec de l'argent laminé et de l'acide concentré, la liqueur s'échauffe et peut s'échapper hors du vase, par suite de l'abondant dégagement de ce gaz. A froid, l'action s'arrête à peu près quand l'acide est saturé d'iode d'argent.

(M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.)

L'acide sulfhydrique attaque l'argent à la température ordinaire, et le transforme en sulfure : une lame d'argent que l'on plonge dans une dissolution de cet acide devient immédiatement noire.

Les acides végétaux sont sans action sur l'argent.

L'argent n'est pas altéré par les alcalis caustiques, les carbonates, les azotates et les chlorates alcalins : aussi se sert-on souvent de creusets d'argent, pour attaquer les silicates par ces diverses substances.

Quand on maintient un silicate alcalin en fusion dans un creuset d'argent, il se forme une petite quantité d'oxyde d'argent qui colore le silicate en jaune.

L'argent divisé, chauffé avec le deutoxyde de cuivre, l'acide plombique, le minium, le peroxyde de manganèse, ramène ces oxydes au minimum.

L'argent se dissout à chaud dans le sulfate de sesquioxyde de fer en ramenant ce sel à l'état de sulfate de protoxyde :  $Ag + Fe_2O_3, 3SO_3 = AgO, SO_3 + 2(FeO, SO_3)$ . Lorsque la dissolution se refroidit, l'argent se précipite en petits cristaux brillants, et le sulfate de sesquioxyde de fer se régénère.

(M. WOBBLER.)

L'argent se combine directement avec le soufre, le sélénium, le phosphore et l'arsenic. Il absorbe, à une température blanche, plus de phosphore qu'il ne peut en retenir à une chaleur moins forte ; aussi, quand on sature l'argent de phosphore, il se dégage, au moment du refroidissement, une certaine quantité du métalloïde qui brûle dans l'air avec éclat.

(PELLETIER.)

Le chlore n'est absorbé que lentement par l'argent. Le contact prolongé de l'argent et du sel marin en fusion donne lieu à la formation d'une quantité notable de chlorure d'argent. La dissolution de sel marin peut dissoudre, au contact de l'air, une certaine quantité d'argent, et former un chlorure double de sodium et d'argent ; la liqueur devient alcaline. Ce fait explique l'altération qu'éprouvent les vases d'argent dans lesquels on fait bouillir des dissolutions de chlorures alcalins.

L'argent se combine directement, même à froid, avec le brome et l'iode ; il s'allie à un grand nombre de métaux.



## COMBINAISONS DE L'ARGENT AVEC L'OXYGÈNE.

L'argent forme avec l'oxygène les oxydes suivants :

Sous-oxyde d'argent.....	Ag <sup>2</sup> O.
Protoxyde d'argent.....	AgO.
Peroxyde d'argent.....	AgO <sup>2</sup> .

SOUS-OXYDE D'ARGENT. Ag<sup>2</sup>O.

Cet oxyde a été découvert par M. Wöhler, en faisant passer un courant d'hydrogène sur du mellitate ou du citrate d'argent chauffé à 100° : il se forme de l'eau et du citrate de sous-oxyde d'argent. Ce dernier sel est très-peu soluble dans l'eau ; sa dissolution est d'un brun rouge ; elle se décolore par l'ébullition en déposant de l'argent métallique ; lorsqu'on la traite par de la potasse, elle donne un précipité noir de sous-oxyde d'argent.

Ce sous-oxyde est très-peu stable ; une faible chaleur le décompose en oxygène et en argent métallique ; il forme avec l'acide chlorhydrique un chlorure brun : Ag<sup>2</sup>Cl. Les autres acides ne se combinent pas avec le sous-oxyde d'argent, et le dédoublent en protoxyde qui se dissout et en argent métallique.

L'ammoniaque le décompose facilement.

Les sels de protoxyde d'argent, traités par le protochlorure d'étain, prennent une couleur brune, qui peut être due à la formation du sous-chlorure d'argent Ag<sup>2</sup>Cl.

Le succinate d'argent est réduit par l'hydrogène, comme le citrate, et produit ainsi un succinate de sous-oxyde d'argent qui est jaune et insoluble dans l'eau. L'oxalate d'argent n'est décomposé par l'hydrogène que d'une manière incomplète.

## PROTOXYDE D'ARGENT. AgO.

Ag.....	1319,01	.....	93,09
O.....	100,00	.....	6,91
	<u>1449,01</u>		<u>100,00</u>

Le protoxyde d'argent se prépare en traitant de l'azotate d'argent par de la potasse en excès ou par de l'eau de baryte. Il se précipite une poudre d'un gris olivâtre, qui par une dessiccation à 60° prend une teinte d'un brun foncé. On peut aussi préparer l'oxyde d'argent en faisant bouillir du chlorure d'argent avec de la potasse.

La teinte jaune que présente l'oxyde d'argent, au moment de sa précipitation, semble indiquer qu'il existe un hydrate de cet oxyde ; mais cet hydrate est très-instable et se décompose même pendant les lavages ou par une dessiccation à 60°.

Lorsqu'on précipite une solution d'azotate d'argent par de la soude et qu'on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'à dissolution com-

plète du précipité, la liqueur dépose par l'évaporation une masse violette feuilletée, noirissant à la lumière ; c'est de l'oxyde d'argent cristallisé. Après quelques semaines, la solution ne fournit plus que des aiguilles transparentes, jaune-citron, formées de carbonate d'argent. (M. VOGEL.)

L'oxyde d'argent est une base puissante qui sature complètement les acides les plus énergiques ; ainsi l'azotate d'argent est neutre aux réactifs colorés. Il est légèrement soluble dans l'eau pure ; cette dissolution possède une réaction alcaline, elle verdit le sirop de violette et ramène au bleu le papier rouge de tournesol.

L'oxyde d'argent est complètement insoluble dans la potasse et dans la soude. Lorsqu'on le traite par le borax dans la flamme d'oxydation, sur un fil de platine, une partie de l'oxyde d'argent se dissout, tandis que l'autre se réduit. Le verre devient blanc et opaque par le refroidissement.

L'argent métallique donne un verre semblable au précédent avec le borax. Ce verre chauffé par le charbon, dans la flamme réductrice, est d'abord gris, parce qu'il s'en sépare de l'argent métallique très-divisé ; mais ce métal se réunit bientôt en un culot, et la perle devient limpide et incolore.

L'argent et l'oxyde d'argent se dissolvent dans le sel de phosphore sous l'influence de la flamme oxydante, et donnent un verre jaune opaque, qui paraît rougeâtre à la lumière artificielle. Ce verre se comporte, dans la flamme de réduction, comme le verre de borax.

L'oxyde d'argent, chauffé avec le carbonate de soude, est réduit presque instantanément.

Une faible chaleur lui fait perdre tout son oxygène, et le transforme en argent métallique. L'hydrogène le réduit complètement au-dessous de 100°.

L'oxyde d'argent se décompose sous l'influence de la lumière, et se change en un corps noir qui peut être de l'argent très-divisé ou du sous-oxyde d'argent ; il se produit en même temps un dégagement d'oxygène.

L'oxyde d'argent peut s'unir à l'oxyde de plomb ; quand on verse de la potasse caustique dans une dissolution d'un sel d'argent préalablement mêlée avec un excès d'un sel de plomb, il se forme un précipité jaune,  $\text{AgO} \cdot (\text{PbO})^2$ , qui est indécomposable par la potasse.

Lorsqu'on broie de l'oxyde d'argent avec du sulfure d'or, d'antimoine, ou avec les sulfures d'arsenic, on obtient un mélange qui brûle avec une grande facilité.

Le phosphore amorphe s'enflamme facilement lorsqu'on le triture avec de l'oxyde d'argent. Il en est de même du tannin, mais cela n'a pas lieu pour l'acide gallique.

L'oxyde d'argent humecté avec de l'acide phénique ou de la créosote, devient incandescent et subit une réduction partielle.

Quand on broie l'oxyde d'argent avec de la fleur de soufre humide, ou avec du sélénium, il peut y avoir inflammation. (M. BÖTTGER.)

## ARGENT FULMINANT.

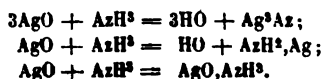
L'ammoniaque forme, avec l'oxyde d'argent, un composé très-fulminant, découvert par Berthollet, et qui est connu sous le nom d'*argent fulminant*. On prépare l'argent fulminant en mettant en contact pendant quelques heures une dissolution concentrée d'ammoniaque avec de l'oxyde d'argent récemment précipité et encore humide. L'oxyde devient noir; on décante alors le liquide: on place sur plusieurs morceaux de papier non collé de petites quantités de la poudre noire qui s'est formée, et on la laisse sécher spontanément.

On peut encore obtenir l'argent fulminant en dissolvant l'azotate d'argent dans l'ammoniaque, et en précipitant la liqueur par la potasse.

L'argent fulminant comprimé avec un corps dur, même lorsqu'il est encore humide, détone avec violence. Il fulmine même sous l'eau, lorsqu'on le frotte avec un corps dur, et peut déterminer la rupture des vases qui le contiennent. Lorsque l'argent fulminant est sec, il détone par le contact d'une barbe de plume. Il est très-soluble dans l'ammoniaque; cette dissolution se décompose spontanément, laisse déposer de l'argent métallique, et dégage de l'azote.

L'argent fulminant est décomposé par plusieurs corps. Il donne avec l'acide chlorhydrique du chlorure d'argent et du chlorhydrate d'ammoniaque; avec l'acide sulfhydrique, il produit du sulfate d'argent et du sulfhydrate d'ammoniaque; avec l'acide sulfurique étendu, il forme du sulfate d'argent et du sulfate d'ammoniaque; il se dégage en même temps une certaine quantité d'azote.

La composition de l'argent fulminant n'a pas été déterminée d'une manière certaine. On l'a considéré comme un azoture, un amidure ou un ammoniure d'argent. Les formules suivantes représentent l'action de l'ammoniaque sur l'oxyde d'argent, dans ces trois hypothèses :



Presque tous les chimistes considèrent l'argent fulminant comme un azoture d'argent.

PEROXYDE D'ARGENT.  $\text{AgO}^2$ .

Ag.....	1349,01	87,29
O <sup>2</sup> .....	200,00	12,71
	<hr/>	<hr/>
	1549,01	100,00

Cet oxyde a été découvert par Ritter en décomposant par la pile une dissolution très-étendue d'azotate d'argent; il se dépose sur le pôle positif de la pile sous forme d'aiguilles d'un gris noir et d'un éclat métallique, dont la longueur atteint souvent 7 à 8 millimètres.

Le peroxyde d'argent est insoluble dans l'eau. Sa densité est égale

à 5,474. Il résiste à la température de l'ébullition de l'eau, mais se décompose vers 150° en argent métallique et en oxygène; il forme avec le soufre ou avec le phosphore des mélanges qui détonent sous le choc du marteau.

Les acides saturés d'oxygène, comme les acides sulfurique, azotique, phosphorique, etc., le dissolvent en dégageant de l'oxygène, et produisent des sels de protoxyde d'argent; les acides sulfureux, hypo-azotique, etc., se changent en acides sulfurique, azotique, etc., qui se combinent avec le protoxyde d'argent :  $\text{AgO}^{\text{a}} + \text{SO}^{\text{a}} = \text{AgO}, \text{SO}^{\text{a}}$ .

L'acide chlorhydrique, dans son contact avec le peroxyde d'argent, produit de l'eau, du chlore et du chlorure d'argent :



L'ammoniaque le décompose en produisant une vive effervescence due à un dégagement d'azote; il se forme de l'eau, et le bioxyde d'argent est ramené à l'état de protoxyde.

Le peroxyde d'argent ne parait pas avoir été obtenu jusqu'à présent à l'état de pureté; il retient toujours en combinaison une certaine quantité du sel d'argent employé à sa préparation et peut être représenté par  $(\text{AgO}^{\text{a}})^{\text{a}}$ ,  $(\text{AgO}, \text{AzO}^{\text{a}})$ ,  $2\text{HO}$  (M. FISCHER), ou par  $(\text{AgO}^{\text{a}})^{\text{b}}$ ,  $(\text{AgO}, \text{AzO}^{\text{a}})$ ,  $\text{HO}$ .  
(M. MAHLA.)

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'ARGENT.

Le peroxyde d'argent,  $\text{AgO}^{\text{a}}$ , ne s'unit pas aux acides et se décompose sous leur influence en protoxyde d'argent et en oxygène: le sous-oxyde ne parait former de combinaisons salines qu'avec certains acides organiques; ces sels sont peu connus, très-instables, et présentent la plus grande tendance à se décomposer en argent métallique et en sels de protoxyde.

Les sels de protoxyde d'argent sont incolores, quand ils sont formés par un acide qui n'est pas coloré; ils ont une saveur acide, astringente et métallique; ils sont vénéneux: la lumière les noircit en les réduisant en partie. Ils se décomposent en général sous l'influence de la chaleur. Plusieurs de ces sels sont neutres aux réactifs colorés.

On reconnaît les sels d'argent aux propriétés suivantes :

*Potasse.* — Précipité brun clair d'oxyde d'argent, insoluble dans un excès de potasse, mais soluble dans l'ammoniaque.

*Ammoniaque.* — Ce réactif employé en petite quantité forme un précipité d'oxyde d'argent qui se dissout dans un excès d'ammoniaque; ce précipité ne se forme pas dans une liqueur acide.

*Carbonate de potasse.* — Précipité blanc de carbonate d'argent, soluble dans l'ammoniaque.

*Carbonate d'ammoniaque.* — Précipité blanc de carbonate d'argent, soluble dans un excès de réactif.

*Phosphate de soude.* — Précipité jaune de phosphate d'argent; la liqueur devient acide.

*Pyrophosphate de soude.* — Précipité blanc; la liqueur reste neutre.

*Acide oxalique.* — Précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc.

*Cyanoferride de potassium.* — Précipité rouge-brun.

*Tannin.* — Pas de précipité; avec le temps l'argent est réduit et se précipite.

*Sulphhydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

*Acide sulfhydrique.* — Précipité noir.

*Acide chlorhydrique ou chlorures.* — Précipité blanc, cailleboté, insoluble dans l'eau et dans les acides, se rassemblant aisément en grumeaux par l'agitation; très-soluble dans l'ammoniaque, les hyposulfites et les sulfites; ce précipité prend une teinte violacée à la lumière et finit par devenir noir. La présence d'une trace de protochlorure de mercure suffit pour lui ôter la propriété de se colorer à la lumière.

*Iodure de potassium.* — Précipité blanc, légèrement jaunâtre, à peine soluble dans l'ammoniaque, un peu soluble dans un excès de réactif.

*Chromate de potasse.* — Précipité rouge-brun, légèrement soluble dans l'eau, très-soluble dans l'ammoniaque.

*Sulfate de protoxyde de fer.* — Précipité blanc d'argent métallique.

*Protochlorure d'étain.* — Précipité de chlorure d'argent qui se transforme en argent métallique sous l'influence d'un excès de réactif.

*Chlorate de potasse.* — Pas de précipité.

*Zinc.* — Précipité d'argent métallique.

Les sels d'argent sont précipités par l'acide chlorhydrique et les chlorures, même en présence des matières organiques. Ce caractère est le plus sensible de tous. L'hyposulfite d'argent n'est pas précipité par les chlorures.

Les acides phosphoreux et hypophosphoreux réduisent les sels d'argent, surtout à l'aide de la chaleur.

Au chalumeau, les sels d'argent se réduisent très-prompement en argent métallique, lorsqu'on les a mélangés avec de la soude.

#### DOSAGE DE L'ARGENT ET DE L'OXYDE D'ARGENT.

L'argent contenu dans des alliages est ordinairement dosé par la *couppellation* ou la *voie humide*; mais dans les analyses on apprécie souvent la proportion de ce métal en le précipitant à l'état de chlorure par un léger excès d'acide chlorhydrique: pour faciliter le dépôt du chlorure d'argent, on acidifie la liqueur au moyen de l'acide azotique; on lave le précipité sur un petit filtre qu'on sèche ensuite dans une étuve. Comme il serait difficile d'enlever le chlorure, sans en laisser une certaine quantité sur le papier, on brûle le filtre dans une petite capsule de porcelaine.

Pour éviter l'erreur qui pourrait provenir de la réduction partielle du chlorure d'argent par les gaz hydrogénés résultant de la combustion du papier, on mouille le chlorure avec quelques gouttes d'eau régale, et on le calcine une seconde fois. Le poids du résidu, abstraction faite des cendres du filtre qu'il faut en déduire, donne le poids du chlorure d'argent pur, et par conséquent celui de l'argent.

Dans les analyses, il est plus exact de précipiter l'argent par l'acide chlorhydrique plutôt que par des chlorures alcalins qui forment avec le chlorure d'argent des chlorures doubles ayant une certaine solubilité dans l'eau.

La calcination du chlorure d'argent dans une capsule de porcelaine peut donner lieu à une perte de chlorure d'argent qui est entraîné par les gaz provenant de la combustion du papier; il vaut mieux verser la liqueur contenant le chlorure d'argent dans un tube de verre pesé et effilé à son extrémité. Le précipité caillebotté de chlorure d'argent est bientôt arrêté à la pointe du tube, et le liquide passe clair; on dessèche le tube avec soin dans un autre tube plus grand, et on le pèse. Pour éviter l'action de la lumière sur le chlorure d'argent, on peut entourer le tube de papier noir.

(M. DE MARIIGNAC.)

On peut aussi précipiter l'argent de ses dissolutions, au moyen de l'acide cyanhydrique, à l'état de cyanure d'argent qui est, comme le chlorure, insoluble dans l'acide azotique étendu. On emploie pour cela l'acide cyanhydrique à l'état de dissolution dans l'eau ou dans l'alcool. Au lieu d'acide cyanhydrique libre, on se sert aussi de cyanure de potassium; mais alors le cyanure d'argent précipité est dissous par un excès du réactif. On ajoute avec précaution de l'acide azotique étendu jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès; ce qui détermine la précipitation complète du cyanure d'argent.

Comme, par l'action seule de la chaleur sur la plupart des combinaisons salines de l'oxyde d'argent, le métal est très-facilement réduit, on peut, dans beaucoup de cas, déterminer la quantité d'argent en calcinant avec précaution ces combinaisons au contact de l'air sur un verre de montre ou mieux dans un petit creuset de porcelaine. On détermine de cette manière la quantité d'argent qui peut être contenu sous forme d'oxyde dans des composés organiques.

L'oxyde d'argent en dissolution peut être facilement réduit à l'état d'argent métallique au moyen de l'acide formique que l'on emploie ordinairement à l'état de formiate de soude, et en grand excès (5 parties de formiate pour 1 partie de la combinaison à analyser). En chauffant la liqueur, l'argent se sépare rapidement à l'état métallique et de l'acide carbonique se dégage.

Dans les dissolutions ammoniacales d'oxyde d'argent, les formiates ne peuvent pas opérer la réduction de cet oxyde, même lorsqu'on fait bouillir le liquide.

L'oxyde d'argent peut être complètement précipité de ses dissolu-

tions neutres ou acides, au moyen de l'acide sulfhydrique. Le sulfure d'argent obtenu par cette méthode desséché à 100° fait connaître le poids de la quantité d'argent contenu dans la dissolution. On doit seulement s'assurer que le précipité ne renferme pas de soufre, ce qui a lieu lorsque la substance à analyser contient du sesquioxyde de fer, de l'acide azoteux, ou d'autres substances pouvant décomposer l'acide sulfhydrique en déterminant un dépôt de soufre.

Dans les dissolutions neutres et ammoniacales, on peut encore précipiter l'oxyde d'argent en totalité au moyen du sulfure d'ammonium. Le sulfure d'argent ainsi obtenu, doit être transformé en argent métallique par l'hydrogène; car on ne peut ici, déduire du poids de ce sulfure celui de l'argent contenu dans la dissolution.

Peu de substances peuvent, dans leurs dissolutions, être déterminées aussi exactement que l'argent par les méthodes d'analyse volumétrique. C'est Gay-Lussac qui a proposé le premier de déterminer l'argent de cette manière. Nous donnons plus loin sa méthode, à l'article, *Essai d'argent par voie humide*.

#### SÉPARATION DE L'OXYDE D'ARGENT ET DES OXYDES DU MERCURE.

On sépare complètement l'oxyde d'argent du bioxyde de mercure au moyen de l'acide chlorhydrique, qui précipite seulement l'oxyde d'argent à l'état de chlorure. Si la dissolution contient, en même temps que l'oxyde d'argent, non-seulement de l'azotate de bioxyde, mais aussi de l'azotate de protoxyde de mercure, il se précipite, par l'action de l'acide chlorhydrique, outre le chlorure d'argent, du protochlorure de mercure. On traite alors le précipité par l'acide azotique avec l'aide de la chaleur.

Si la combinaison que l'on doit analyser contient du protoxyde de mercure et de l'oxyde d'argent, on commence par faire passer le sel de mercure au maximum en faisant digérer à chaud avec de l'acide azotique la substance à l'état solide ou à l'état de dissolution concentrée.

La séparation de l'oxyde d'argent et du bioxyde de mercure peut être opérée au moyen de l'acide cyanhydrique; mais si la dissolution contient aussi du protoxyde de mercure, le cyanure d'argent qui se précipite est mélangé de mercure métallique. Après décañtation, on chauffe alors ce précipité avec de l'acide azotique qui dissout le mercure; on ajoute ensuite de l'eau, puis encore un peu d'acide cyanhydrique, et on filtre le tout.

D'après MM. Fresenius et Haidlen, on peut aussi séparer l'argent du mercure par le cyanure de potassium. Dans ce cas, le mercure doit être encore à l'état de bioxyde.

Pour séparer l'oxyde d'argent de l'oxyde de mercure, on traite encore leur dissolution par l'acide sulfhydrique, qui précipite les deux oxydes à l'état de sulfures. En chauffant ensuite jusqu'au rouge le mélange des sulfures desséché et pesé, on volatilise le sulfure de mercure, et le sul-

fure d'argent reste pour résidu. On obtient un résultat encore plus exact en calcinant les sulfures dans un courant d'hydrogène : l'opération donne alors de l'argent métallique.

On peut également, dans le mélange des deux sulfures, déterminer directement le mercure en transformant le sulfure de mercure en bichlorure au moyen d'un courant de chlore sec, et en faisant distiller ce bichlorure, afin de le séparer du chlorure d'argent qui s'est formé en même temps. (M. H. Rose.)

## SÉPARATION DE L'OXYDE D'ARGENT ET DE L'OXYDE DE CUIVRE.

Pour analyser un alliage d'argent et de cuivre on le dissout dans l'acide azotique, et on traite la dissolution par l'acide chlorhydrique, ou par le chlorure de sodium lorsqu'on emploie la méthode volumétrique. Si l'on détermine le chlorure d'argent par des pesées, on peut, dans la liqueur filtrée, précipiter l'oxyde de cuivre par l'hydrate de potasse, ou mieux par l'acide sulfhydrique.

Le cyanure de potassium peut aussi servir à séparer l'oxyde d'argent de l'oxyde de cuivre.

M. Fresenius a encore proposé d'ajouter du sulfure d'ammonium à la dissolution des deux métaux dans un excès de cyanure de potassium, ou bien de faire passer de l'acide sulfhydrique dans cette dissolution : l'argent se précipite à l'état de sulfure ; la liqueur filtrée est additionnée d'acide azotique et d'acide sulfurique, puis évaporée pour chasser l'acide cyanhydrique ; on y effectue ensuite la précipitation de l'oxyde de cuivre.

## SÉPARATION DE L'OXYDE D'ARGENT ET DE L'OXYDE DE PLOMB.

Malgré le peu de solubilité du chlorure de plomb, on peut néanmoins séparer l'oxyde d'argent de l'oxyde de plomb au moyen de l'acide chlorhydrique ; mais il faut avoir soin d'opérer dans une liqueur étendue afin que le chlorure de plomb reste en dissolution ; de plus la liqueur ne doit pas contenir un grand excès d'acide chlorhydrique, car le chlorure de plomb est très-peu soluble dans une eau chargée de cet acide.

Lorsque les deux oxydes à séparer sont en dissolution dans l'acide azotique, on se sert encore de l'acide cyanhydrique étendu, ou du cyanure de potassium pour en effectuer la séparation.

On a encore proposé d'ajouter de l'acide chlorhydrique à la dissolution des deux oxydes, et d'ajouter immédiatement le tout d'une quantité assez considérable d'ammoniaque : le chlorure d'argent se trouve ainsi dissous ; tandis que le chlorure de plomb reste comme résidu à l'état d'oxychlorure. (M. H. Rose.)

## SÉPARATION DE L'OXYDE D'ARGENT ET DE L'OXYDE DE BISMUTH.

On peut encore ici employer l'acide chlorhydrique, pourvu qu'il y ait



dans la dissolution une quantité d'acide azotique suffisante pour qu'il ne se précipite pas d'oxychlorure de bismuth.

La séparation des deux oxydes indiqués peut aussi être opérée par le cyanure de potassium. Après avoir étendu d'eau la dissolution, on l'additionne d'un petit excès de carbonate de soude ; on y ajoute le cyanure, et, en chauffant légèrement, l'oxyde de bismuth se sépare ; mais il est mélangé de carbonate de bismuth. (M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE D'ARGENT ET DES OXYDES DE L'ANTIMOINE.

Les méthodes employées pour séparer l'oxyde d'argent des oxydes de l'antimoine sont les mêmes que celles qui ont été déjà exposées (page 863), pour la séparation de l'antimoine et de différents métaux : cadmium, zinc, uranium, etc.

#### SÉPARATION DE L'OXYDE D'ARGENT ET DE L'ACIDE TITANIQUE.

Les différents procédés qui ont été décrits pour la séparation de l'acide titanique et de l'oxyde de cadmium (page 833), peuvent aussi être employés pour séparer l'oxyde d'argent de l'acide titanique.

#### SÉPARATION DE L'ARGENT ET DE L'ÉTAIN.

Lorsque l'argent et l'étain se trouvent ensemble dans une dissolution, on ne peut pas séparer l'oxyde d'argent en le précipitant par l'acide chlorhydrique, car, avec le chlorure d'argent, il se précipite toujours de l'acide stannique. Mais on peut employer l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium. (M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DE L'OXYDE D'ARGENT ET DES ACIDES DU VANADIUM, DU MOLYBDÈNE ET DU TUNGSTÈNE.

Nous avons déjà indiqué les procédés à suivre pour séparer les acides vanadique, molybdique et tungstique, des oxydes métalliques proprement dits.

#### SÉPARATION DE L'OXYDE D'ARGENT ET DE L'ACIDE HYPONIOMIQUE.

La séparation de l'acide hyponiomique et de l'oxyde d'argent s'effectue d'une manière analogue à celle qui a été donnée, page 992, pour la séparation du même acide et du bioxyde de cuivre.

#### SÉPARATION DE L'OXYDE D'ARGENT ET DE L'ACIDE TANTALIQUE.

La combinaison desséchée et calcinée est fondue avec du bisulfate de potasse. On traite par l'eau la masse fondue, et, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'acide tantalique, on précipite l'oxyde d'argent par l'acide chlorhydrique.

En calcinant dans un courant d'hydrogène le tantalate d'argent cal-

ciné, on réduit l'argent seul à l'état métallique. On peut alors facilement dissoudre l'argent réduit dans l'acide azotique étendu, qui n'attaque pas l'acide tantalique calciné. (M. H. ROSE.)

## SÉPARATION DE L'OXYDE D'ARGENT ET DE L'OXYDE DE CADMIUM.

La séparation de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de cadmium s'effectue, sans la moindre difficulté, au moyen de l'acide chlorhydrique. On peut aussi employer le cyanure de potassium.

## SÉPARATION DE L'OXYDE D'ARGENT ET DES OXYDES DES AUTRES MÉTAUX, AINSI QUE DES OXYDES TERREUX ET DES OXYDES ALCALINS.

On opère d'une manière sûre et complète la séparation de l'oxyde d'argent et des oxydes indiqués au moyen de l'acide chlorhydrique.

Dans des dissolutions neutres ou rendues acides, on peut aussi séparer l'oxyde d'argent de ces oxydes, en faisant passer dans ces dissolutions un courant d'acide sulfhydrique. Ce n'est que pour la séparation de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de zinc que l'on emploie l'acide chlorhydrique de préférence à l'acide sulfhydrique. (M. H. ROSE.)

## CHLORURE D'ARGENT. AgCl.

Ag.....	1349,01	.....	75,27
Cl. ....	443,20	.....	24,73
	<hr/>		<hr/>
	1792,21		100,00

Ce corps obtenu par voie humide est caillebotté et très-dense ; lorsqu'il se trouve en suspension dans l'eau, il se rassemble, par l'agitation ou par l'action de la chaleur, en une masse floconneuse de la plus grande blancheur : il s'altère rapidement à la lumière directe du soleil et même à la lumière diffuse, prend une teinte violacée et dégage du chlore ; il se transforme alors en sous-chlorure d'argent,  $\text{Ag}^2\text{Cl}$ . Le chlorure d'argent, conservé dans un flacon rempli de chlore humide et exposé à la lumière, reste blanc.

Le chlorure d'argent entre en fusion à la température de  $260^\circ$  ; il donne un liquide jaune qui se prend par le refroidissement en une masse transparente présentant l'aspect et la consistance de la corne, que l'on peut couper au couteau, et que les anciens chimistes nommaient *lune cornée*. Le chlorure d'argent en fusion traverse les creusets comme la litharge ; il commence à se volatiliser dès qu'il est fondu ; cependant il est difficile de le distiller complètement. Il est indécomposable par la chaleur.

Le charbon pur ne le décompose pas ; mais le charbon hydrogéné le réduit en produisant de l'acide chlorhydrique ; le chlorure d'argent est également réduit par le charbon, en présence de la vapeur d'eau ; il se forme de l'acide chlorhydrique, de l'acide carbonique et de l'argent métallique.

Le fer, le zinc, l'étain, l'antimoine, le bismuth, le plomb, le cuivre, etc.,

réduisent le chlorure d'argent par la voie sèche. Le mercure le décompose incomplètement.

Le fer et le zinc le réduisent même quand il est sec et à la température ordinaire ; les autres métaux n'en séparent l'argent qu'en présence de l'acide chlorhydrique étendu. La réaction est beaucoup plus rapide, lorsqu'on humecte le chlorure d'argent avec une dissolution de sel marin.

Le cuivre réduit facilement le chlorure d'argent en présence de l'ammoniaque. Le protochlorure de cuivre le réduit également en passant à l'état de bichlorure. Le cuivre seul ne décompose pas le chlorure d'argent à froid, mais vers 100° la réduction s'opère rapidement.

Le chlorure d'argent est complètement insoluble dans l'eau ; aussi sert-il à reconnaître dans une liqueur des traces de chlorures ou de sels d'argent. Une dissolution qui ne contient que 1/400000 d'argent devient légèrement opaline quand on y ajoute du chlorure de sodium ; mais le chlorure d'argent formé est en trop petite quantité pour qu'on puisse le rassembler et le peser.

(MM. MALAGUTI ET DUROCHER.)

L'acide azotique ne le dissout pas sensiblement.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dissout en petite quantité ; il se dépose en cristaux octaédriques par l'évaporation de la liqueur.

L'acide sulfurique concentré le décompose lentement en produisant du sulfate d'argent et de l'acide chlorhydrique.

La potasse et la soude caustiques sont sans action à froid sur le chlorure d'argent ; mais, à la température de l'ébullition, la décomposition du chlorure d'argent a lieu en quelques instants ; il se produit de l'oxyde d'argent et un chlorure alcalin qui reste en dissolution : du sucre ajouté à ce mélange réduit rapidement l'oxyde d'argent. Cette réaction permet de préparer facilement de l'argent pur.

(M. LEVOL.)

Les alcalis et les carbonates alcalins et terreux décomposent le chlorure d'argent par la voie sèche, et en séparent entièrement l'argent.

Dans les laboratoires, le chlorure d'argent est ordinairement réduit par un mélange de craie et de charbon. On emploie 100 parties de chlorure d'argent supposé sec, 70 de craie, et 4 parties de charbon.

Le chlorure d'argent est très-soluble dans l'ammoniaque, même lorsqu'il a été fondu ; la dissolution est incolore : lorsqu'on la laisse exposée à l'air, l'ammoniaque s'en dégage peu à peu, et le chlorure d'argent se dépose sous la forme de petits cristaux cubiques ; si l'on évapore la dissolution à une douce chaleur, on obtient du chlorure d'argent en écailles nacrées qui ressemble à certaines variétés de chlorure d'argent natif. Si la température est portée jusqu'à l'ébullition, il se produit de l'argent fulminant.

En saturant par un acide la dissolution du chlorure d'argent dans l'ammoniaque, le chlorure d'argent se dépose ; l'argent est précipité de cette dissolution par plusieurs métaux, tels que le cuivre, le mercure, etc.

L'acide sulfhydrique et les sulfures y forment un précipité de sulfure d'argent.

Le chlorure d'argent sec absorbe directement 18 p. 100 de gaz ammoniac ou 3 équivalents; cette combinaison se décompose peu à peu au contact de l'air. On l'emploie pour obtenir du gaz ammoniac liquéfié.

Les dissolutions bouillantes de chlorure de potassium, de sodium, de baryum, de strontium, de calcium, dissolvent le chlorure d'argent, et forment avec ce corps des combinaisons qu'on peut obtenir en cristaux cubiques. Ces chlorures doubles sont décomposés par l'eau, et surtout par l'acide azotique étendu.

Une dissolution de sel marin ne dissout à une température de 0° que des traces presque insensibles de chlorure d'argent; à 10°, la quantité de chlorure d'argent dissoute est représentée par 0,0017 du poids du sel marin; à 18°, par 0,0024, et vers 100° par 0,0068.

Le chlorure d'argent se dissout aussi dans le cyanure de potassium et produit un sel double cristallisable. (M. LIEBIG.)

Le chlorure d'argent, récemment précipité, est très-soluble dans les hyposulfites et les sulfites alcalins. Il se produit ainsi des hyposulfites et des sulfites doubles d'oxyde d'argent et de potasse ou de soude.

ÉTAT NATUREL. — Le chlorure d'argent existe dans la nature; il est d'un gris de perle qui passe souvent au bleu-lavande ou au bleu violacé: il brunit à l'air. Son éclat est diamantaire; il est ordinairement translucide. Il est flexible, malléable et tendre. On le trouve cristallisé en cubes d'une densité de 5,552. Sa composition est identique avec celle du chlorure artificiel.

#### BROMURE D'ARGENT. AgBr.

Ag. ....	1349,01	.....	57,42
Br. ....	1000,00	.....	42,58
	<u>2349,01</u>	.....	<u>100,00</u>

Le bromure d'argent présente une grande analogie avec le chlorure; il est, comme ce dernier composé, insoluble dans l'eau, fusible, réductible à une température peu élevée par l'hydrogène, le zinc, le fer, le cuivre, les alcalis, etc. Toutefois on peut le distinguer facilement du chlorure d'argent par les caractères suivants :

1° Il acquiert une couleur d'un jaune pâle en se rassemblant, quelques instants après sa précipitation.

2° Il est beaucoup moins soluble dans l'ammoniaque que le chlorure d'argent.

3° Le chlore en dégage facilement des vapeurs de brôme, reconnaissables à leur couleur.

Le bromure d'argent produit des sels doubles avec les bromures alcalins et terreux.

On l'obtient en versant une dissolution d'acide bromhydrique, ou mieux un bromure alcalin dans un sel d'argent; le précipité de bromure

d'argent qui se forme doit être lavé et séché à l'abri de la lumière, qui l'altère et le brunit avec encore plus de rapidité que le chlorure d'argent.

ÉTAT NATUREL. — On trouve le bromure d'argent natif au Mexique et en Bretagne, tantôt en petites masses amorphes, tantôt en cristaux octaédriques d'un jaune verdâtre.

#### IODURE D'ARGENT. AgI.

Ag. ....	1349,01	.....	45,96
I. ....	1586,00	.....	54,04
	<u>2935,01</u>		<u>100,00</u>

Ce corps présente beaucoup d'analogie avec le chlorure et le bromure d'argent. On le prépare en versant de l'iodure de potassium ou de sodium dans une dissolution d'azotate d'argent.

L'iodure d'argent est d'un blanc jaunâtre et complètement insoluble dans l'eau. La lumière le noircit avec plus de lenteur que le chlorure d'argent. Exposé à l'action de la chaleur, il se colore en rouge foncé et redevient jaune par le refroidissement.

L'hydrogène, le zinc, le fer et le cuivre le réduisent facilement. L'acide chlorhydrique bouillant le change en chlorure. On le distingue du chlorure d'argent en ce qu'il exige pour se dissoudre une quantité beaucoup plus considérable d'ammoniaque. 2500 parties d'ammoniaque liquide ne dissolvent qu'une seule partie d'iodure d'argent. (M. MARTINI.)

L'iodure d'argent absorbe le gaz ammoniac et forme ainsi un composé représenté par  $(AgI)_2, AzH^3$ .

L'iodure de potassium dissout, par la voie humide, l'iodure d'argent, et forme deux composés cristallisables :  $KI, AgI$  et  $(KI)_2, AgI$ .

Les autres iodures alcalins et alcalino-terreux, dissolvent également l'iodure d'argent.

L'iodure d'argent s'unit encore au sous-azotate de mercure et au cyanure d'argent.

ÉTAT NATUREL. — L'iodé a été trouvé, pour la première fois, par Vauquelin, dans le règne minéral, à l'état d'iodure d'argent, dans des minerais du Mexique.

L'iodure d'argent se rencontre à Poullaouen en cristaux blancs et lamelleux. (M. BERTHIER.)

#### FLUORURE D'ARGENT. AgF.

Ce corps est très-soluble dans l'eau, déliquescent, et ne peut par conséquent se produire, comme les trois composés précédents, par double échange. On l'obtient en traitant l'oxyde ou le carbonate d'argent par l'acide fluorhydrique. Il cristallise alors en prismes volumineux qui contiennent 4 équivalents d'eau : ce sel devient anhydre lorsqu'on le

soumet à une simple dessiccation dans le vide, et produit alors une poudre jaune très-déliquescente. Le fluorure d'argent anhydre est indécomposable par la chaleur; le fluorure d'argent hydraté donne, lorsqu'on le chauffe, de l'oxygène, de l'acide fluorhydrique, et laisse un résidu d'argent pur. (FREMY.)

Le fluorure d'argent forme avec le fluorure de silicium un sel double,  $3\text{AgF}_1, 2\text{SiF}_1^3$ , dont la solution évaporée jusqu'à consistance de sirop, donne des cristaux blancs et grenus, déliquescents. Mêlée avec une petite quantité d'ammoniaque, elle précipite un sel jaune clair qui se dissout dans l'ammoniaque en laissant du silicate d'argent.

CYANURE D'ARGENT. AgCy.

Ag.....	1319,01	80,58
Cy.....	325,00	19,42
	1674,01	100,00

On obtient le cyanure d'argent à l'état de pureté en précipitant l'azotate d'argent par l'acide cyanhydrique. Ce composé est blanc, insoluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans l'eau bouillante, soluble à chaud dans les acides azotique et sulfurique concentrés.

L'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré le décomposent facilement. La potasse et la soude ne l'altèrent pas; l'ammoniaque le dissout en proportion considérable.

Le cyanure d'argent se dissout également dans l'hyposulfite de soude et dans les cyanures des métaux alcalins et terreux; il forme des cyanures doubles cristallisables, incolores, inodores, qui ne sont précipités ni par les chlorures alcalins ni par les alcalis caustiques.

Ces cyanures doubles, et particulièrement le cyanure de potassium et d'argent (AgCy, KCy), servent de base à l'argenture galvanique.

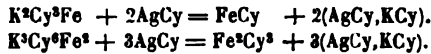
Le cyanure de potassium et d'argent peut être préparé en précipitant un sel d'argent par un excès de cyanure de potassium, de manière à redissoudre le précipité. Quand on fait évaporer la dissolution du cyanure double, on obtient des cristaux rhomboédriques qui sont hydratés: AgCy, KCy, HO (M. GLASSFORD). Mais par une concentration rapide, la liqueur laisse déposer de petites tables hexagonales qui ne contiennent pas d'eau: AgCy, KCy. (M. NAPIER.)

D'après M. S. Baup, le sel hexagonal serait le cyanure d'argent et de potassium normal qui se produit constamment seul quand on emploie des matières pures; tandis que l'autre, qui cristallise en rhomboédres, ne serait pas un hydrate, mais une combinaison anhydre de 1 équivalent de cyanure d'argent et de sodium, avec 3 équivalents de cyanure d'argent et de potassium:  $3(\text{AgCy}, \text{KCy}) + \text{AgCy}, \text{NaCy}$ .

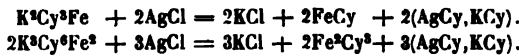
Le cyanure double d'argent et de sodium a aussi été préparé, par le même chimiste au moyen du ferrocyanure de sodium fondu avec  $\frac{1}{2}$  équivalent de carbonate de soude, en saturant ensuite le cyanure de sodium

obtenu par du cyanure d'argent. Ce sel double est anhydre, comme les deux précédents.

Lorsqu'on fait bouillir du cyanure d'argent avec du cyanoferrure ou du cyanoferride de potassium, on obtient un précipité de protocyanure ou de sesquicyanure de fer, et la liqueur tient en dissolution du cyanure de potassium et d'argent :



Si l'on emploie le chlorure d'argent au lieu du cyanure, les mêmes produits prennent naissance, et de plus, il se forme du chlorure de potassium :



(M. BOULHET.)

Le cyanure d'argent produit avec plusieurs autres cyanures métalliques des combinaisons insolubles. Le cyanure double d'argent et de fer ou ferrocyanure d'argent,  $\text{Ag}^2\text{Cy}^3\text{Fe}$ , se précipite quand on traite une solution d'azotate d'argent par le ferrocyanure de potassium. Il est blanc, et prend à l'air une teinte bleue.

Le ferricyanure d'argent,  $\text{Ag}^3\text{Cy}^6\text{Fe}^3$ , prend naissance dans des circonstances analogues. Sa couleur est jaune-orange.

Avec le cyanure de cuivre, le cyanure d'argent produit les deux sels doubles  $\text{AgCy}, \text{CuCy}$  et  $3\text{AgCy}, \text{CuCy}$ . Il forme avec l'azotate d'argent un composé cristallisable représenté par la formule  $(\text{AgCy})^2, (\text{AgO}, \text{AzO}^3)$ .

On peut obtenir une combinaison soluble de cyanure d'argent et d'acide cyanhydrique en précipitant exactement par l'acide sulfurique une dissolution de cyanure d'argent dans le cyanure de baryum.

(M. MEILLET.)

#### SULFOCYANURE D'ARGENT. $\text{AgCyS}^4$ .

Le sulfocyanure d'argent forme un dépôt blanc caséeux lorsqu'on traite une dissolution d'azotate d'argent par le sulfocyanure de potassium. Le précipité se dissout légèrement dans une solution du sulfocyanure alcalin, et donne, par l'évaporation de la liqueur sur l'acide sulfurique, des cristaux d'un sel double  $\text{KCyS}^4, \text{AgCyS}^4$  que l'eau décompose en séparant du sulfocyanure d'argent cristallisé.

Lorsqu'on fait digérer de l'oxyde d'argent avec une dissolution de sulfocyanure d'ammonium, on obtient un sel double analogue au précédent.

#### SULFURE D'ARGENT. $\text{AgS}$ .

Ag.....	1349,01	.....	87,29
S.....	200,00	.....	12,71
	<u>1549,01</u>		<u>100,00</u>

Le sulfure d'argent se présente tantôt en poussière ou en masses amorphes ternes et d'un gris de plomb, tantôt en cubes ou en octaèdres d'un éclat métallique et d'une densité égale à 7,2. Il est plus fusible que l'argent; assez mou pour se laisser entamer par l'ongle, et assez malléable pour recevoir une empreinte sous le balancier. On a pu frapper des médailles avec du sulfure d'argent.

Soumis au grillage, le sulfure d'argent donne de l'acide sulfureux et de l'argent métallique. L'hydrogène et la plupart des métaux le réduisent à une température peu élevée; cette réduction est surtout facile avec le zinc, le fer, le plomb et le cuivre. Le fer décompose aisément le sulfure d'argent à froid, en présence d'un acide étendu qui produit de l'hydrogène à l'état naissant.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant transforme le sulfure d'argent en chlorure d'argent et en acide sulfhydrique. L'acide azotique ne l'attaque qu'avec beaucoup de lenteur. L'acide sulfurique concentré le décompose, au contraire, avec rapidité en produisant de l'acide sulfureux et du sulfate d'argent.

Le sulfure d'argent s'unit par la voie sèche à un grand nombre de sulfures métalliques. Il colore les fondants en rouge.

Le bichlorure de cuivre et le sel marin le changent en chlorure d'argent; il se transforme également en chlorure lorsqu'on le laisse exposé à l'air, après l'avoir mélangé avec des pyrites de fer, du sulfate de cuivre et du sel marin. Ces observations sont importantes pour la métallurgie de l'argent.

Le soufre ayant une grande affinité pour l'argent, le sulfure d'argent se forme dans un grand nombre de circonstances.

Les émanations d'acide sulfhydrique ou de sulphydrate d'ammoniaque altèrent l'argent, le noircissent et produisent à sa surface une couche de sulfure d'argent. Tout le monde sait que des vases d'argent dans lesquels on chauffe des œufs se colorent en brun ou en noir : cette altération superficielle de l'argent est due à la formation d'une petite quantité de sulfure d'argent; le soufre provient de la matière albumineuse de l'œuf.

L'argent noirci par une couche de sulfure reprend sa belle couleur blanche quand on le chauffe avec une dissolution de caméléon minéral (manganate de potasse).

**ÉTAT NATUREL. — PRÉPARATION.** — Le sulfure d'argent est assez abondant dans la nature et constitue le principal minerai d'argent. Il forme quelquefois des filons puissants dans les terrains primitifs et intermédiaires et dans les premiers dépôts secondaires.

Les principales mines d'Europe sont celles de Freyberg en Saxe, de Hongrie, de Transylvanie. En Amérique, on cite celles des districts de Guanaxuato, de Catorre, du Cerro del Potosi, etc.

Le sulfure d'argent est souvent accompagné de sulfure d'antimoine, et ordinairement de sulfure de plomb.



On produit artificiellement le sulfure d'argent en précipitant un sel d'argent par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure soluble.

On peut aussi l'obtenir en chauffant de l'argent avec du soufre ; on porte la température jusqu'au rouge, afin de volatiliser l'excès de soufre, le sulfure d'argent fond et se prend en une masse cristalline par le refroidissement.

#### PHOSPHURE D'ARGENT.

Lorsqu'on projette du phosphore sur de l'argent fondu, il y a combinaison des deux éléments ; mais, en se refroidissant, le composé abandonne une partie du métalloïde.

En fondant un mélange d'argent, de phosphate acide de chaux et de charbon, ou bien encore du phosphate d'argent avec du charbon, on obtient un composé d'argent et de phosphore. Ce corps est granuleux, cristallin, assez mou, mais sans ductilité. Il perd son phosphore quand on le chauffe au contact de l'air.

On obtient un phosphure d'argent noir-grisâtre en chauffant avec précaution de l'argent en poudre dans des vapeurs de phosphore. Sa densité est égale à 4,63 ; il a pour formule  $\text{Ag}^2\text{Ph}^3$ .

#### CARBURES D'ARGENT.

L'argent pur, fondu dans un creuset de terre en présence du charbon, ne change pas d'aspect et ne contient que des traces de carbone dont on peut constater la présence en dissolvant le métal dans l'acide azotique faible qui laisse un résidu noir et floconneux de charbon divisé.

Il existe cependant plusieurs carbures d'argent à proportions définies qu'on obtient en décomposant par la chaleur certains sels d'argent formés par des acides organiques.

On obtient un carbure d'argent représenté par la formule  $\text{AgC}$ , en chauffant le cuminate d'argent. (MM. CAHOURS ET GERHARDT.)

Un autre carbure d'argent,  $\text{AgC}^2$ , peut être préparé en calcinant le maléate ou l'aconitate d'argent dans un creuset d'argent couvert.

(M. REGNAULT.)

Ces carbures sont noirs, légers, insipides, insolubles, infusibles, et se décomposent, par la calcination au contact de l'air, en acide carbonique qui se dégage, et en un résidu d'argent métallique.

Le *silicium* fait perdre à l'argent une partie de son éclat, le rend cassant, lamelleux et cristallin. Par la coupellation de ce composé, tout le silicium est enlevé et il reste de l'argent pur. (M. WINKLER.)

#### AZOTATE D'ARGENT. $\text{AgO}, \text{AzO}^5$ .

AgO.....	1449,01	.....	68,22
AzO <sup>5</sup> .....	675,00	.....	31,78
	<u>2124,01</u>	.....	<u>100,00</u>

L'azotate d'argent est le sel d'argent le plus important et le mieux connu. Il cristallise en lames carrées, incolores, inaltérables à l'air. Il est soluble dans son poids d'eau froide, et dans la moitié de son poids d'eau bouillante; l'alcool en dissout le quart de son poids à chaud, et le dixième seulement à froid. La lumière ne parait le décomposer qu'en présence des matières organiques; il corrode la peau et y forme des taches d'un noir violacé que l'iodure de potassium ou le bichlorure de mercure fait disparaître.

L'azotate d'argent pur est sans action sur le papier bleu de tournesol : il ne le rougit qu'autant qu'il contient de l'acide azotique libre; il fond au-dessous du rouge sombre sans se décomposer, et forme par le refroidissement une masse cristalline désignée sous le nom de *Pierre infernale*, qui est souvent employée en chirurgie comme caustique. La pierre infernale est blanche lorsqu'elle est pure, mais elle est souvent noire à sa surface, et quelquefois même dans toute sa masse, ce qui est dû à la présence d'une petite quantité d'argent réduit par le métal de la lingotière ou par des traces de matières organiques. Cette coloration peut provenir aussi du bioxyde de cuivre résultant de la décomposition, par la chaleur, de l'azotate de cuivre qui se trouvait dans l'azotate d'argent.

Sous l'influence d'une température rouge, l'azotate d'argent se décompose d'abord en azotite et ensuite en argent métallique.

L'azotate d'argent, jeté sur des charbons ardents, en active la combustion et les recouvre d'un enduit métallique. Un mélange de ce sel et de soufre ou de phosphore peut détoner par le choc.

Le chlore sec décompose l'azotate d'argent sec. (M. DEVILLE.) Il en est de même de l'iode desséché.

Une solution de chlore précipite abondamment l'azotate d'argent avec formation de chlorure et de chlorate d'argent : ce dernier sel reste en dissolution.

De même, une solution alcoolique d'iode est complètement précipitée par l'azotate d'argent :



Par l'action de l'eau de brome sur une solution d'azotate d'argent, la moitié du brome se convertit en acide hypobromeux, qui décompose lentement l'azotate avec formation de bromure d'argent.

(M. W. DANCER.)

Le phosphore réduit à froid, et même dans l'obscurité, la dissolution d'azotate d'argent.

Le charbon réduit également l'azotate d'argent, mais seulement à chaud ou sous l'influence prolongée de la lumière.

Lorsqu'on imbibe un linge d'une dissolution d'azotate d'argent, et qu'on le soumet à l'action d'un courant d'hydrogène, il se fait un

dépôt noir d'argent très-divisé qui présente quelquefois un reflet métallique.

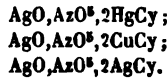
On forme des caractères noirs, indélébiles, dont on se sert pour marquer le linge, en écrivant avec une dissolution faible d'azotate d'argent sur du linge recouvert d'empois rendu alcalin par une petite quantité de carbonate de soude.

Quand on traite l'azotate d'argent par l'ammoniaque liquide, on obtient des cristaux incolores, qui ont pour composition :



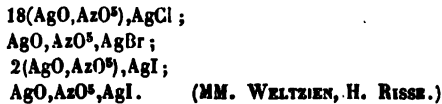
Le gaz ammoniac se combine directement avec l'azotate d'argent anhydre, qui en absorbe 3 équivalents :  $\text{AgO}, \text{AzO}^5, 3\text{AzH}^3$ . Ce composé est soluble dans l'eau, et facilement décomposé par la chaleur.

L'azotate d'argent forme avec les cyanures de mercure, de cuivre et d'argent les combinaisons suivantes :



Ce dernier composé fulmine avec violence, quand on le chauffe.

L'azotate d'argent se combine également avec le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent pour donner des sels représentés par les formules :



**PRÉPARATION.** — L'azotate d'argent peut être obtenu en attaquant l'argent pur ou l'argent monétaire par l'acide azotique.

Pour préparer ce sel avec l'argent monétaire, qui contient 4/10 de cuivre, on fait dissoudre une pièce de monnaie dans l'acide azotique ; on évapore la liqueur à sec dans une capsule de porcelaine ; on fond le résidu et on le maintient pendant quelque temps à une température un peu inférieure au rouge sombre. L'azotate de cuivre se décompose et laisse de l'oxyde de cuivre insoluble. On reconnaît que tout l'azotate de cuivre a été décomposé, et qu'on peut arrêter la calcination, lorsque la masse fondue, qui d'abord était bleue, devient incolore en se séparant de l'oxyde noir de cuivre, et que d'ailleurs elle a cessé de dégager des vapeurs rutilantes. On doit aussi s'assurer qu'une petite quantité de matière enlevée à la masse avec une baguette de verre, et dissoute dans une petite quantité d'eau et filtrée, ne bleuit pas quand on y ajoute de l'ammoniaque.

L'azotate d'argent étant ainsi séparé de l'azotate de cuivre, on reprend la masse par l'eau, qui laisse l'oxyde de cuivre et dissout l'azotate d'argent pur.

On peut aussi préparer de l'azotate d'argent pur en ajoutant dans la

dissolution bouillante d'une pièce de monnaie dans l'acide azotique une certaine quantité d'oxyde d'argent qui précipite complètement l'oxyde de cuivre. L'oxyde d'argent qui sert à cette purification n'a pas besoin d'être pur; aussi emploie-t-on pour le préparer une partie de la même dissolution azotique de cuivre et d'argent qu'on traite par un excès de potasse.

(GAY-LUSSAC.)

Dans un grand nombre de cas, on peut, pour séparer le cuivre de l'argent, précipiter la dissolution de l'alliage monétaire par une petite quantité de potasse qui agit en premier lieu sur le sel de cuivre; on cesse d'ajouter la potasse lorsque le précipité, qui d'abord était bleu, devient brun. La liqueur filtrée ne contient plus que des azotates d'argent et de potasse; la présence de ce dernier sel ne modifie pas les réactions ordinaires de l'azotate d'argent.

#### AZOTITE D'ARGENT. $\text{AgO}, \text{AzO}^2$ .

L'azotite d'argent, qui sert à préparer les autres azotites, est obtenu par la décomposition réciproque de l'azotate d'argent et d'un azotite alcalin.

L'argent en poudre fine se dissout dans l'azotate d'argent, et forme des combinaisons qui peuvent être comparées à celles qui résultent de l'action du plomb sur l'azotate de plomb: l'argent s'oxyde aux dépens d'une partie de l'oxygène de l'acide azotique, et l'on obtient une dissolution d'un jaune clair qui, évaporée et reprise par l'eau, donne un azotite neutre d'argent ( $\text{AgO}, \text{AzO}^2$ ), et un azotite basique, insoluble et coloré en jaune.

L'azotite double d'argent et de potasse ( $\text{KO}, \text{AzO}^2$ ), ( $\text{AgO}, \text{AzO}^2$ ), HO ressemble au salpêtre; il est soluble dans une petite quantité d'eau; une plus grande quantité le décompose.

#### PERCHLORATE, CHLORATE, CHLORITE, BROMATE, PERIODATE, IODATE D'ARGENT.

Le *perchlorate d'argent* forme une poudre blanche qui se dépose quand on évapore au moyen de la chaleur la dissolution de l'oxyde d'argent dans l'acide perchlorique étendu. Il est déliquescent et soluble dans l'alcool anhydre. Le sel sec est fusible; mais si on élève trop la température, il se convertit subitement en gaz oxygène et en chlorure d'argent, avant la température du rouge.

On obtient le *chlorate d'argent*, soit en traitant par le chlore le carbonate d'argent en excès tenu en suspension dans l'eau, soit en dissolvant le carbonate ou l'oxyde d'argent dans l'acide chlorique. Le chlorate d'argent forme des prismes rectangulaires, incolores, transparents, anhydres et très-solubles dans l'eau. Il fond vers  $230^\circ$ ; à une température un peu plus élevée, il détone en lançant des étincelles. Ce sel, comme la plupart des sels d'argent, se combine avec l'ammoniaque et donne

ainsi naissance au sel ammonié :  $\text{AgO}, \text{ClO}^5, 2\text{AzH}^3$  ; mêlé avec le soufre, ou avec des corps combustibles, il produit des poudres qui fulminent par le choc.

Le chlorite cristallise en écailles jaunes; on le prépare en mêlant les solutions d'azotate d'argent et de chlorite de potasse ou de soude contenant un excès d'alcali. Le précipité d'oxyde d'argent renferme du chlorite d'argent qui se dissout par l'ébullition de la liqueur. La solution claire, décantée bouillante, laisse déposer le sel en refroidissant.

Le chlorite d'argent détone vers  $103^\circ$ .

Le bromate d'argent se dissout difficilement dans l'eau, et se précipite sous la forme d'une poudre blanche, qui noircit faiblement à la lumière: Sous l'action de la chaleur, il se comporte comme le chlorate.

On obtient le *periodate d'argent* en précipitant par l'azotate d'argent une solution de periodate de soude dans de l'acide azotique étendu. Le précipité jaune-verdâtre contient un excès de base, dont on le débarrasse en le dissolvant à chaud dans l'acide azotique, et évaporant à une douce chaleur : le sel neutre se sépare alors en cristaux orangés, anhydres. Il est décomposé par l'eau en acide periodique et en un sous-sel noir,  $2\text{AgO}, 10\text{H}, \text{HO}$ . Ce sel basique est celui qui se forme tout d'abord, mais alors avec 3 équivalents d'eau, dont il abandonne les deux tiers, quand on le fait bouillir avec de l'eau.

L'*iodate* est blanc, anhydre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque caustique. Il se dissout à peine dans l'acide azotique étendu.

(BERZELIUS.)

#### CYANATE D'ARGENT. $\text{AgO}, \text{CyO}$ .

Le cyanate d'argent se produit sous la forme d'un précipité blanc, quand on verse goutte à goutte une solution d'azotate d'argent dans une solution alcoolique de cyanate de potasse ou de chaux. Il est légèrement soluble dans l'eau bouillante. Soumis à la distillation sèche, il donne de l'acide carbonique et de l'azote et se transforme, avec production de lumière, en un composé qui est probablement un paracyanure d'argent.

Lorsqu'on dissout le cyanate d'argent dans l'ammoniaque, on obtient, par l'évaporation spontanée de la liqueur, un cyanate ammoniacal, cristallisé en grandes lamelles, demi-transparentes. A l'air, ces cristaux perdent de l'ammoniaque et deviennent opaques. (BERZELIUS.)

#### FULMINATE D'ARGENT. $(\text{AgO})^2, \text{Cy}^2\text{O}^2$ .

$2\text{AgO}$ .....	2898,02	.....	77,32
$\text{Cy}^2\text{O}^2$ .....	850,00	.....	22,68
	<hr/>		<hr/>
	3748,02		100,00

Le fulminate d'argent se présente sous la forme d'une poudre cristalline ou de petites aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide, so-

lubles dans 36 parties d'eau bouillante, sans action sur le papier bleu de tournesol, et d'une saveur métallique.

Il détone violemment par le choc ou sous l'influence de la chaleur, de l'électricité, de l'acide sulfurique, du chlore, etc. Deux décigrammes de ce corps, projetés sur des charbons ardents, produisent autant de bruit qu'un coup de pistolet.

Les acides chlorhydrique, iodhydrique et sulfhydrique décomposent le fulminate d'argent sans produire de détonation, et donnent naissance à des acides particuliers qui ont été à peine examinés.

Le fulminate d'argent forme facilement des sels doubles. Quand on le traite par des oxydes alcalins ou alcalino-terreux, on en sépare la moitié seulement de l'oxyde d'argent, et l'on obtient des fulminates doubles, qu'un excès de base alcaline ne peut décomposer. Ces sels doubles fulminent par le choc.

**PRÉPARATION.** — On prépare le fulminate d'argent en dissolvant une pièce de 50 centimes ou 2<sup>5</sup>/<sub>23</sub> d'argent fin dans 45 grammes d'acide azotique à 40°. On verse dans la liqueur 60 grammes d'alcool à 85°, et on la porte à l'ébullition; elle se trouble bientôt, et dépose du fulminate d'argent; on éloigne la liqueur du feu, et l'on y ajoute par fractions 60 autres grammes d'alcool. Le fulminate d'argent se dépose peu à peu. On le lave sur un filtre avec de l'eau distillée, et on le sèche au bain-marie. Son poids est à peu près égal à celui de l'argent employé.

On doit prendre les plus grandes précautions dans la préparation de ce sel, et éviter l'emploi des baguettes de verre ou autres corps durs qui détermineraient une détonation. Lorsque le fulminate est encore très-humide, on le fractionne en plusieurs parties pour diminuer le danger des accidents.

Le fulminate d'argent est employé à la fabrication de divers jouets fulminants.

SULFATE D'ARGENT. AgO,SO<sup>3</sup>.

AgO.....	1449,01	.....	74,34
SO <sup>3</sup> .....	500,00	.....	25,66
	<hr/>		<hr/>
	1949,01		100,00

Le sulfate d'argent cristallise en prismes incolores, brillants, qui ont pour forme primitive le prisme rhomboïdal. L'eau bouillante en dissout environ la centième partie de son poids, et en laisse déposer la plus grande partie en se refroidissant. Ce sel est assez soluble dans l'acide sulfurique concentré; l'eau le précipite de cette dissolution.

Le sulfate d'argent est très-difficilement réduit par la chaleur; il ne se décompose qu'à une température rouge. Calciné avec du charbon, il laisse un mélange d'argent et de sulfure d'argent.

Le sulfate d'argent se dissout à chaud dans l'ammoniaque; la dissolution laisse déposer en se refroidissant des cristaux incolores de sulfate d'argent bi-ammoniacal : AgO,SO<sup>3</sup>,2AzH<sup>3</sup>.

En l'absence de l'eau, le sulfate d'argent ne s'unit qu'à un seul équivalent d'ammoniaque. (M. H. ROSE.)

On connaît une combinaison du sulfate d'argent avec le cyanure de mercure. Elle est obtenue en faisant bouillir un mélange à équivalents égaux de cyanure de mercure, de cyanure d'argent et de sulfate neutre de mercure, et maintenant l'ébullition jusqu'à ce que tout le cyanure d'argent et le sulfate basique de mercure, qui a commencé à se former, soient dissous. (M. GEUTHER.)

**PRÉPARATION.** — On prépare ordinairement le sulfate d'argent en dissolvant l'argent dans l'acide sulfurique concentré et bouillant; cette dissolution laisse déposer en se refroidissant de petites aiguilles de sulfate d'argent : l'eau-mère, abandonnée à elle-même pendant longtemps, donne des cristaux octaédriques.

Comme le sulfate d'argent est très-peu soluble dans l'eau froide, on peut aussi l'obtenir en décomposant une dissolution concentrée d'azotate d'argent par le sulfate de soude; il se forme un précipité blanc qu'on lave à l'eau froide.

#### HYPOSULFATE D'ARGENT. $\text{AgO}, \text{S}^2\text{O}^5, 2\text{HO}$ .

L'hyposulfate ou dithionate d'argent cristallise en prismes incolores, inaltérables à l'air, très-solubles dans l'eau. Il forme avec l'ammoniaque un sel ammonié cristallisable ( $\text{AgO}, \text{S}^2\text{O}^5, 2\text{AzH}^3$ ) qu'une douce chaleur décompose en eau, en sulfite d'ammoniaque, et en un résidu de sulfate d'argent.

On prépare l'hyposulfate d'argent en dissolvant l'oxyde ou le carbonate d'argent dans l'acide hyposulfurique.

#### SULFITE D'ARGENT. $\text{AgO}, \text{SO}^3$ .

On obtient ce sel en dissolvant l'oxyde d'argent dans l'acide sulfureux, ou en précipitant un sel d'argent par une dissolution froide et concentrée d'un sulfite alcalin.

Le sulfite d'argent se présente en petits cristaux incolores, inaltérables à l'air, peu solubles dans l'eau froide. Il a beaucoup de tendance à former des sels doubles en s'unissant aux sulfites alcalins.

#### HYPOSULFITE D'ARGENT. $\text{AgO}, \text{S}^2\text{O}^3$ .

Ce sel n'est pas stable et est peu connu à l'état de liberté, mais il forme avec les hyposulfites alcalins des combinaisons qui ont été étudiées avec soin.

On obtient l'hyposulfite d'argent sous la forme d'un précipité blanc-grisâtre, en versant une dissolution étendue d'hyposulfite neutre de potasse ou de soude dans une dissolution également très-étendue d'azotate d'argent employé en léger excès.

L'hyposulfite d'argent est peu soluble dans l'eau froide; l'acide chlor-

hydrique et les chlorures ne troublent pas sa dissolution ; il se change facilement en un mélange de sulfure et de sulfate d'argent. Lorsqu'il est combiné avec d'autres hyposulfites, il devient plus stable.

L'oxyde d'argent décompose les hyposulfites alcalins, en sépare la moitié de la base et produit des hyposulfites doubles, qui sont tous solubles dans l'eau et possèdent une saveur fortement sucrée.

Ces hyposulfites doubles se préparent encore en dissolvant à froid le chlorure d'argent dans les hyposulfites de potasse, de soude, d'ammoniaque, de chaux, de strontiane, et en mêlant la dissolution avec de l'alcool qui en précipite l'hyposulfite double. (M. HERSCHEL.) Ces sels doubles peuvent être employés pour argenter les métaux, et particulièrement le cuivre, le bronze et le laiton.

L'hyposulfite d'argent et de soude est représenté par  $(\text{NaO}, \text{S}^{\text{O}})^2$ ,  $(\text{AgO}, \text{S}^{\text{O}})^2, 2\text{HO}$ . Lorsqu'on verse de l'azotate d'argent dans une dissolution d'hyposulfite de soude, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, on obtient un précipité floconneux qui devient cristallin pendant qu'on le lave à l'eau froide et présente la composition suivante  $(\text{NaO}, \text{S}^{\text{O}})$ ,  $(\text{AgO}, \text{S}^{\text{O}}), \text{HO}$ . Il est très-soluble dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude ; il noircit au contact de l'eau bouillante. (M. LENZ.)

#### SÉLÉNATE ET SÉLÉNITE D'ARGENT.

Le *séléniate d'argent*  $\text{AgO}, \text{SeO}^3$ , a beaucoup d'analogie avec le sulfate, sous le rapport de la couleur, de la forme cristalline et de la solubilité. Il absorbe 2 équivalents d'ammoniaque qu'il abandonne quand on l'expose à l'air.

On prépare le *sélénite d'argent* en mêlant l'azotate d'argent avec l'acide sélénieux : le sel se précipite alors sous la forme d'une poudre blanche. Il est peu soluble dans l'eau. L'acide azotique bouillant le dissout ; mais il se précipite quand on ajoute de l'eau froide à la dissolution.

(BERZELIUS.)

#### TELLURATE ET TELLURITE D'ARGENT.

Le *tellurate neutre d'argent*,  $\text{AgO}, \text{TeO}^3$ , est un précipité jaune foncé. L'eau le transforme en un sous-sel insoluble ; si elle est bouillante, ce sel basique a pour formule  $3\text{AgO}, 2\text{TeO}^3$ .

Le tellurate d'argent est soluble dans l'ammoniaque caustique. Si on mêle cette dissolution, qui est incolore, avec de l'azotate d'argent ammoniacal et qu'on fasse évaporer le mélange, il se précipite un tellurate basique brun-noir  $3\text{AgO}, \text{TeO}^3$ .

Le *tellurite* se présente sous la forme d'un précipité volumineux, blanc-jaunâtre. Il est soluble dans l'ammoniaque. (BERZELIUS.)

#### PHOSPHATES D'ARGENT.

Il existe plusieurs phosphates, métaphosphates et pyrophosphates d'ar-



gent qui sont insolubles. Nous avons donné à l'article *Phosphate de soude* les formules qui représentent leur mode de formation.

**PHOSPHATE D'ARGENT TRIBASIQUE.  $(AgO)^3, PhO^5$ .**

Ce composé se présente sous la forme d'un précipité d'un beau jaune-citron qu'on obtient en traitant l'azotate d'argent par le phosphate neutre de soude, le phosphate acide ou le phosphate basique. La composition du précipité est toujours la même.



Phosphate neutre  
de soude.



Phosphate acide de soude.



Phosphate de soude  
basique.

Dans le premier cas, la liqueur, qui est neutre, devient acide après la précipitation. Dans le troisième, la dissolution de phosphate de soude basique, qui a une réaction alcaline, devient neutre après qu'elle a été précipitée complètement par l'azotate d'argent.

Le phosphate d'argent tribasique est très-soluble dans l'ammoniaque ; cette dissolution soumise à l'évaporation spontanée laisse déposer le sel non altéré sous la forme de grains cristallins de couleur jaune.

**PHOSPHATE D'ARGENT NEUTRE.  $(AgO)^3,HO,PhO^5$ .**

Ce composé est obtenu sous la forme de cristaux incolores en traitant le phosphate tribasique par une dissolution bouillante et concentrée d'acide phosphorique, ou mieux en évaporant une dissolution d'azotate d'argent à laquelle on ajoute un excès d'acide phosphorique.

**ARSENATE D'ARGENT.  $(AgO)^3,AsO^5$ .**

Ce sel est une poudre d'un brun rougeâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et dans l'ammoniaque. On le produit en versant un arséniate alcalin dans une dissolution neutre d'azotate d'argent. Il a pour formule :  $(AgO)^3,AsO^5$ .

Cet arséniate d'argent se dissout sans difficulté dans une solution d'acide arsénique. Lorsqu'on évapore la liqueur et qu'on la maintient pendant quelques jours à une température élevée, il s'en sépare une poudre blanche cristalline, ayant pour composition :  $AgO, 2AsO^5$ .

(MM. HURTZIG ET GEURHER.)

**ARSÉNITE D'ARGENT.  $(AgO)^3,AsO^3$ .**

Ce sel a l'aspect d'une poudre jaune insoluble; il se précipite, quand on mêle des dissolutions d'arsénite de potasse ou de soude avec des sels d'argent.

L'arsénite d'argent récemment précipité se dissout dans l'ammoniaque; cette dissolution, additionnée d'un peu d'alcool, laisse déposer des cristaux incolores, insolubles dans l'eau et dans l'alcool, dont la composition est représentée par  $(\text{AgO})^2, \text{AsO}^3, 4\text{AzH}^3$ . (M. GIRARD.)

L'arséniate et l'arsénite d'argent sont employés dans les recherches de médecine légale pour constater la présence de l'arsenic.

#### CARBONATE D'ARGENT. $\text{AgO}, \text{CO}^2$ .

L'oxyde d'argent, étant une base plus puissante que les autres oxydes métalliques des dernières sections, peut s'unir à l'acide carbonique. Le carbonate d'argent se forme par double décomposition, en versant un carbonate soluble dans un sel d'argent.

Le carbonate d'argent est une poudre blanche, insoluble. Une légère chaleur le décompose en acide carbonique, en oxygène et en argent métallique. Ce sel se dissout dans l'ammoniaque.

Lorsqu'on le fait bouillir avec un sel alcalin en grand excès, il se dépose un carbonate basique  $3\text{AgO}, 2\text{CO}^2$ . (M. H. ROSE.)

#### BORATE D'ARGENT. $\text{AgO}, \text{BO}^3$ .

Le borax produit dans la dissolution d'azotate d'argent neutre un précipité blanc, cristallin, pesant, presque insoluble, qui a pour formule :  $\text{AgO}, \text{BO}^3$ . (M. H. ROSE.) Lorsque les dissolutions de borax et de seld'argent sont étendues d'une très-grande quantité d'eau, il se précipite de l'oxyde d'argent pur.

Le mélange des dissolutions concentrées et froides de borax ordinaire et d'azotate d'argent, à équivalents égaux, laisse déposer un corps blanc, qui, avant le lavage, a pour composition :  $3\text{AgO}, 4\text{BO}^3$ . En le lavant, on lui enlève de l'acide borique.

#### PERMANGANATE D'ARGENT. $\text{AgO}, \text{Mn}^2\text{O}^7$ .

Le permanganate d'argent prend naissance sous forme de cristaux volumineux et réguliers quand on mêle les dissolutions chaudes de permanganate de potasse et d'azotate d'argent neutre. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, mais décomposé par l'eau bouillante. On l'emploie pour préparer d'autres permanganates.

(M. MITSCHERLICH.)

#### CHROMATES D'ARGENT.

On obtient un bichromate d'argent  $\text{AgO}, 2\text{CrO}^3$ , en traitant une solution de bichromate de potasse par de l'azotate d'argent. Si la liqueur renferme un excès d'acide, le précipité est d'un rouge carmin, et quand elle est en même temps chaude, elle retient une grande quantité de sel, qui forme ensuite des cristaux rouge-rubis.

Quand on mêle du bichromate de potasse avec de l'acide sulfurique, et qu'on y plonge une lame d'argent, ce métal s'oxyde aux dépens de l'acide chromique, et se recouvre de bichromate d'argent.

Ce corps est légèrement soluble dans l'eau qu'il colore en jaune. L'eau bouillante le décompose en chromate neutre,  $\text{AgO}, \text{CrO}^3$ , en partie insoluble, tandis qu'il se dissout de l'acide chromique et le reste du bichromate, qui cristallise de nouveau par le refroidissement.

Le chromate neutre d'argent, par sa combinaison avec 2 équivalents d'ammoniaque, forme des cristaux jaunes, qu'on obtient en dissolvant à chaud le chromate d'argent dans l'ammoniaque.

M. Rautenberg a préparé le *chromate de sous-oxyde d'argent* en faisant passer un courant d'hydrogène dans une solution ammoniacale de chromate d'argent; c'est une poudre noire, amorphe, soluble dans l'acide azotique.

Le *tantalate* et l'*antimoniote d'argent* forment des précipités blancs, pulvérulents.

Le *tungstate* est obtenu par double décomposition, et se présente sous le même aspect.

Le *métatungstate*,  $\text{AgO}, 4\text{TuO}^3, 3\text{HO}$ , a été obtenu par M. Scheibler, en croûtes cristallines, d'un éclat cireux.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sur du tungstate neutre d'argent tenu en suspension dans l'eau, il se produit un *tungstate de sous-oxyde d'argent*,  $\text{Ag}^2\text{O}, 2\text{TuO}^3$ , en poudre noire, cristalline et brillante, que l'acide azotique décompose en dissolvant l'argent et laissant un résidu d'acide tungstique.

(M. RAUTENBERG.)

Le *molybdate neutre*  $\text{AgO}, \text{MbO}^3$  est un précipité floconneux, jaunâtre. MM. Svanberg et Struve ont préparé un molybdate acide, auquel ils donnent la formule :  $2\text{AgO}, 5\text{MbO}^3$ .

En traitant la solution ammoniacale du molybdate d'argent par l'hydrogène, M. Rautenberg a obtenu le *molybdate de sous-oxyde d'argent*,  $\text{Ag}^2\text{O}, 2\text{MbO}^3$ . Ce sel constitue une poudre brillante, noire, lourde, soluble dans l'acide azotique.

Le *vanadate neutre d'argent* se précipite en masse jaune, qui devient blanche en quelques minutes. Le *bivanadate* est très-soluble et cristallise par le refroidissement.

#### SULFOSELS D'ARGENT.

Le sulfure d'argent est une des sulfobases les plus énergiques; il forme des sulfosels insolubles dans l'eau, qui noircissent en séchant, et se conservent assez bien à l'air.

#### SULFOTELLURITE D'ARGENT. $3\text{AgS}, \text{TeS}^2$ .

Le sulfotellurite d'argent forme un précipité noir volumineux, qui prend l'éclat métallique sous le brunissoir. Quand on le soumet à la dis-

tillation, il donne du soufre, et laisse un globule métallique fondu, d'un gris de plomb, qui paraît consister en tellurure d'argent. (BERZELIUS.)

SULFOPHOSPHATE D'ARGENT.  $2\text{AgS}, \text{PhS}^3$ .

On prépare ce composé en faisant fondre dans un vase distillatoire 1 équivalent d'hyposulfophosphite d'argent,  $\text{AgS}, \text{PhS}$ , avec 4 équivalents de soufre. La moitié du sulfure ainsi formé se sublime. La masse refroidie est jaune-orange ; sa cassure n'offre aucune trace de cristallisation ; elle donne une poudre d'un très-beau jaune foncé. (BERZELIUS.)

## SULFOPHOSPHITE ET HYPOSULFOPHOSPHITE D'ARGENT.

On obtient le sulfophosphite d'argent,  $2\text{AgS}, \text{PhS}^3$ , à peu près comme le corps précédent, en employant seulement moitié moins de soufre. Il se dissout dans l'acide azotique, qui en sépare une très-petite quantité de soufre.

L'hyposulfophosphite d'argent,  $\text{AgS}, \text{PhS}$ , est noir, et donne une poudre brune. L'acide azotique, d'une densité de 1,22, l'attaque très-difficilement, même à chaud ; on le prépare en chauffant un mélange d'argent très-divisé et de protosulfure de phosphore  $\text{PhS}$  dans un courant d'hydrogène. La combinaison s'effectue avec violence.

On obtient un autre composé,  $2\text{AgS}, \text{PhS}$ , quand on chauffe jusqu'au rouge naissant, dans un vase distillatoire, du sulfophosphate ou du sulfophosphite d'argent. Il reste une poudre brun foncé, d'où l'on retire la moitié du sulfure d'argent à l'aide de l'acide azotique. (BERZELIUS.)

## SULFARSÉNIATE ET SULFARSÉNITE D'ARGENT.

Le sulfarséniate d'argent,  $2\text{AgS}, \text{AsS}^3$ , se précipite en brun foncé. Après dessiccation, il forme une masse noire, dont la poudre est brune. Il fond au rouge cerise en un globule métallique, gris et brillant, sans dégager aucun produit volatil.

Le sulfarsénite,  $2\text{AgS}, \text{AsS}^3$ , forme un précipité brun clair, qui se rassemble en masse et devient noir.

On obtient encore le composé  $6\text{AgS}, \text{AsS}^3$ , en mêlant une dissolution saturée de chlorure d'argent dans l'ammoniaque avec un bisulfarsénite. Ce corps est jaune foncé. (BERZELIUS.)

SULFOCARBONATE D'ARGENT.  $\text{AgS}, \text{CS}^3$ .

Le sulfocarbonate d'argent se précipite en brun foncé. Il est noir, brillant, difficile à réduire en poudre une fois desséché. Quand on le distille, il donne une trace de sulfure de carbone, du soufre et un résidu de sulfure d'argent mêlé de charbon. (BERZELIUS.)

SULFOTUNGSTATE D'ARGENT.  $\text{AgS, TuS}^2$ .

Ce composé forme un précipité brun, qui devient noir en peu de temps. A la distillation, il donne du soufre et prend une couleur gris de plomb, brillante.

Le *sulfomolybdate d'argent*,  $\text{AgS, MbS}^3$ , est noir.

L'*hypersulfomolybdate*,  $\text{AgS, MbS}^4$ , est d'un brun foncé, et noir en masse. (BERZELIUS.)

SULFANTIMONATE D'ARGENT.  $3\text{AgS, Sb}^2\text{S}^3$ .

Le sulfantimonate d'argent se précipite en brun foncé. La potasse caustique en sépare le sulfure d'antimoine et laisse le sulfure d'argent. On l'obtient par double décomposition, au moyen du sulfosel de sodium cristallisé.

## SULFANTIMONITE D'ARGENT (ARGENT ROUGE).

On donne le nom d'*argent rouge* à un sulfure double d'argent et d'antimoine, dans lequel le sulfure d'antimoine est quelquefois remplacé par le sulfure d'arsenic.

L'argent rouge a pour formule  $\text{Sb}^2\text{S}^3, 3\text{AgS}$ . Sa forme primitive est un rhomboèdre obtus. Sa couleur varie du rouge au noir; sa poussière est toujours d'un rouge cramoisi; il est translucide. Sa densité est 5,8. Il donne par le grillage de l'acide sulfureux, de l'oxyde d'antimoine et de l'argent pur.

L'argent rouge arsenical ou antimonial peut être reproduit en chauffant vers 300° une dissolution de bicarbonate de soude avec du sulfarsénite ou du sulfantimonate d'argent obtenu par double décomposition. Les composés, ainsi préparés, sont identiques avec les produits naturels. (M. DE SÉNARMONT.)

On rencontre dans le règne minéral trois autres sulfantimonites d'argent : le composé  $\text{AgS, Sb}^2\text{S}^3$ , connu sous le nom de *myargyrite*, cristallisé en prismes rhomboïdaux d'un noir de fer; les deux autres sont représentés par les formules :  $6\text{AgS, Sb}^2\text{S}^3$  et  $9\text{AgS, Sb}^2\text{S}^3$ .

## ALLIAGES D'ARGENT (1).

L'argent s'allie à un grand nombre de métaux; mais les seuls alliages vraiment importants sont ceux que l'argent forme avec le cuivre et

(1) Le développement donné à ce qui se rapporte aux *Alliages d'argent*, ne nous a pas permis de conserver à cet article sa place ordinaire.

avec certains métaux inoxydables ; comme l'or et le platine.

Le fer et l'argent se combinent ensemble assez difficilement ; et, sous ce rapport, l'argent diffère de l'or, qui a une affinité assez grande pour le fer. Il paraît cependant que l'intervention du carbone ou du silicium facilite la combinaison de l'argent avec le fer, car on a préparé des aciers damassés en fondant de l'acier avec 1/500 de son poids d'argent.

(MM. FARADAY ET STODART.)

#### ALLIAGES D'ARGENT ET DE CUIVRE.

Le cuivre s'allie en toutes proportions à l'argent par voie de fusion. Ces alliages sont moins ductiles, plus durs et plus élastiques que l'argent. Ils sont en général blancs, et ne prennent une teinte rouge que lorsque la proportion de cuivre est très-considérable. Comme la couleur des alliages de cuivre et d'argent n'est jamais aussi belle que celle de l'argent pur, on leur fait presque toujours subir le *blanchiment*. Cette opération consiste à chauffer les alliages au rouge sombre et au contact de l'air pour oxyder le cuivre, et à les plonger immédiatement dans de l'eau acidulée par de l'acide azotique ou par de l'acide sulfurique ; ces acides dissolvent l'oxyde de cuivre, et mettent à nu l'argent en élevant par conséquent son titre et l'amenant pour ainsi dire à l'état de pureté. Les objets d'argent ainsi blanchis ont une surface mate qu'on rend brillante par le frottement.

Le cuivre et l'argent se dilatent en se combinant. Une pièce de monnaie anglaise au titre de 925 millièmes avait une densité égale à 10,200 ; en ne supposant ni contraction, ni dilatation dans l'alliage d'argent et de cuivre, la densité aurait dû être 10,331. (THOMSON.)

Les alliages de cuivre et d'argent à bas titre, abandonnés, après leur fusion, à un refroidissement lent, éprouvent une liquation qui amène des variations de titre s'élevant quelquefois jusqu'à 100 millièmes. Ces variations atteignent leur maximum dans un alliage formé de parties égales de cuivre et d'argent, et diminuent à mesure que la proportion d'argent augmente ; les différences, encore très-sensibles dans les alliages monétaires, sont moins apparentes lorsque le titre est de 950 millièmes, comme dans les médailles ; elles deviennent très-rares et presque insensibles dans les lingots provenant des ateliers d'affinage.

L'alliage au titre de 718<sup>millièmes</sup>, 93, dont la composition correspond à la formule  $Ag^3Cu^4$ , doit être regardé comme une combinaison à proportions définies ; il n'éprouve pas de liquation, et même quand il est coulé en grandes masses, les parties centrales des lingots présentent la même composition que les parties extérieures. (M. LEVOL.)

Les alliages de cuivre et d'argent s'altèrent assez rapidement à l'air humide, surtout au contact des matières organiques, quand la proportion de cuivre dépasse 100 millièmes. Lorsqu'on les soumet au grillage, le cuivre s'oxyde et entraîne une quantité notable d'argent. L'oxydation se

ralentit à mesure que l'argent devient prédominant : il est toujours très-difficile d'enlever à l'argent par le grillage tout le cuivre qu'il contient.

Le soufre chauffé avec un alliage de cuivre et d'argent, en quantité insuffisante pour faire passer les deux métaux à l'état de sulfure, porte particulièrement son action sur le cuivre : la plus grande partie de ce métal se sépare à l'état de sulfure, en entraînant toutefois une certaine quantité de sulfure d'argent.

Les monnaies à bas titre sont connues sous le nom de *billon*.

Les pièces de six liards, les décimes à la lettre N, dont la démonétisation a été effectuée il y a déjà plusieurs années, étaient des alliages à 200/000, fortement blanchis. Les pièces de 15 et de 30 sous, également retirées de la circulation, étaient au titre de 666/1000.

Les monnaies qui ont été conservées, et celles qu'on frappe actuellement en France, sont au titre de 900/1000, avec une tolérance de 3/1000 au-dessus et de 3/1000 au-dessous de ce titre légal moyen (1).

Les médailles contiennent plus d'argent; elles sont au titre de 950/1000 avec les mêmes tolérances que pour les monnaies.

Les titres des ouvrages d'orfèvrerie sont au nombre de deux. Le plus employé pour la vaisselle et l'argenterie est celui de 950/1000. La tolérance est de 5/1000; ainsi un couvert qui contient 945/000 d'argent pur, est encore dans les limites de la loi.

On n'a pas fixé de limites pour les titres supérieurs au titre de 950/1000; le fabricant se trouve d'ailleurs intéressé à ne pas le dépasser.

Le second titre de l'argenterie est de 800/1000. La tolérance au-dessous de ce titre est de 5/1000.

Pour souder l'argent, on emploie des alliages à des titres inférieurs, et l'on y fait souvent entrer une certaine quantité de zinc. L'alliage le plus employé pour souder l'argent à 950/1000 est formé de 666,67 d'argent, 233,33 de cuivre et 100,00 de zinc.

#### ALLIAGES D'ARGENT ET DE ZINC.

L'alliage actuel des monnaies, fondu et additionné de 78 grammes de zinc par kilogramme, présente la composition suivante :

Argent.....	835
Cuivre.....	93
Zinc.....	72
	1,000

Cet alliage, comparé avec celui qu'on obtiendrait avec 835 d'argent et 165 de cuivre, se montre plus blanc que celui-ci, et, de plus, il conserve mieux sa blancheur. Il n'est pas moins dur, sa liquation n'est d'ailleurs pas plus considérable, et il est d'une malléabilité remarquable.

(1) Depuis 1864, le Gouvernement fait refondre les pièces de 50 et de 20 centimes, qui sont remplacées par d'autres pièces de même valeur nominale et de même poids, mais au titre de 835 millièmes.

D'après M. Péligot, le zinc serait destiné à se substituer exclusivement au cuivre dans l'alliage d'orfèvrerie. On sait combien est préjudiciable la propriété qu'a l'alliage actuel de noircir aux émanations sulfureuses; or, M. Péligot affirme que l'alliage formé de 800 d'argent et 200 de zinc, conserve sa blancheur et son éclat dans les dissolutions des polysulfures qui noircissent rapidement les alliages légers d'argent et de cuivre, et même l'argent à l'état de pureté.

Un tel alliage ne prend pas le vert-de-gris. Les liquides acides au contact desquels on l'abandonne, dissolvent, il est vrai, du zinc; mais, au point de vue hygiénique, les inconvénients des sels de ce métal sont bien moindres que les dangers inhérents à l'ingestion des sels de cuivre.

(M. PÉLIGOT.)

#### PLAQUÉ.

On donne le nom de *plaqué* à des feuilles de cuivre qui sont recouvertes de feuilles d'argent.

Lorsqu'on se propose de plaquer une feuille de cuivre, on la gratte fortement à sa surface, afin d'enlever tous les défauts et de la rendre parfaitement unie; on la passe ensuite au laminoir de manière à lui donner à peu près le double de son étendue primitive, et on la gratte de nouveau: elle est prête alors à recevoir l'argent.

Si l'on se propose de plaquer au vingtième, on prend un lingot d'argent fin d'un poids égal au vingtième du poids primitif du cuivre; on l'étend au laminoir, de manière à ce que sa surface soit un peu plus grande que celle du cuivre.

Les deux plaques étant ainsi préparées, on passe sur la surface de la plaque de cuivre une dissolution concentrée d'azotate d'argent; il se forme sur le cuivre un dépôt d'argent métallique très-divisé: on dit alors que la plaque est *amorcée*. On applique la surface amorcée sur la plaque d'argent; on redresse l'excédant de l'argent sur l'épaisseur du cuivre; on chauffe les deux plaques au rouge brun, et on les passe au laminoir pour réduire leur épaisseur à 1 millimètre environ. Les deux plaques sont alors soudées entre elles de manière à ne plus pouvoir être séparées.

#### AMALGAMES D'ARGENT.

Le mercure et l'argent s'unissent en toutes proportions, même à froid.

Lorsque l'amalgame d'argent est liquide et qu'on le passe à travers une peau de chamois, la peau retient un amalgame solide très-riche en argent, tandis que le liquide qui a filtré ressemble au mercure par sa fluidité et son aspect, et ne retient qu'une très-petite quantité d'argent.

On obtient un amalgame cristallisé, connu sous le nom d'*ambre de Diane*, en mêlant 3 parties d'une dissolution saturée d'argent dans l'acide azotique, avec 2 parties d'une dissolution également saturée de mercure dans l'acide azotique, et en introduisant dans cette dissolution 7 parties de mercure alliées à 1 partie d'argent. Au bout de vingt-quatre à quarante-huit heures, il s'est formé une multitude de cristaux



brillants, qui s'étendent en ramifications jusqu'à la surface du liquide.

Un amalgame d'argent cristallisé a donné à l'analyse 65 parties de mercure et 35 parties d'argent.

(BERZELIUS.)

Une tige d'argent qu'on laisse plongée dans du mercure se recouvre à la longue d'un amalgame cristallisé.

(M. DANIEL.)

Les amalgames d'argent sont décomposés par la chaleur ; le mercure seul se volatilise ; mais lorsque l'amalgame n'a pas été chauffé pendant longtemps au rouge vif, l'argent peut contenir quelques millièmes de son poids de mercure.

On trouve souvent du mercure dans l'argent qui provient de l'exploitation des minerais d'argent par amalgamation.

M. Domeyko a signalé deux amalgames natifs représentés par les formules  $\text{Ag}^5\text{Hg}^3$  et  $\text{Ag}^6\text{Hg}$ .

L'amalgame d'argent peut être employé pour argenter le cuivre rouge, le bronze et le laiton. Il suffit de l'appliquer sur les pièces convenablement décapées, de chauffer pour volatiliser le mercure. L'amalgame des argenteurs est, en général, formé de 85 parties de mercure et de 15 parties d'argent. Il paraît certain, cependant, que l'argenteure se fait mal avec l'amalgame d'argent : aussi, avant la découverte de l'argenteure galvanique, on argentait presque toujours à la feuille et à la sausse. (Voy. plus loin, *Dorure et Argenteure*.)

---

#### ESSAIS D'ARGENT PAR LA COUPELLATION.

Les alliages d'argent et de cuivre peuvent être analysés par la voie sèche ou par la voie humide.

La détermination de l'argent par la voie sèche porte le nom de *coupe-lation*, parce que l'expérience se fait dans une espèce de petite coupe ou *coupelle*.

Cette opération est fondée sur la propriété que possède l'argent, d'être inoxydable et à peu près fixe à une température rouge, tandis que le cuivre s'oxyde, surtout à la faveur du plomb, et passe dans la coupelle, sur laquelle l'argent, au contraire, s'arrête comme sur un filtre.

Les coupelles sont faites avec des os calcinés au contact de l'air et réduits en poudre fine. Cette cendre est mêlée avec de l'eau ; on en forme une pâte molle, qu'on comprime dans un moule, et qu'on dessèche ensuite. Les coupelles sont blanches, légères, poreuses et très-friables : elles peuvent absorber facilement leur propre poids de litharge.

Pour déterminer l'oxydation du cuivre et obtenir un bouton d'argent pur, il est nécessaire d'ajouter du plomb à l'alliage. La proportion de ce métal doit augmenter avec celle du cuivre de l'alliage. Avant de procéder à une analyse définitive, on doit donc déterminer d'une manière approximative le titre de l'alliage. Ce titre, en général, est connu d'avance, à quelques millièmes près, car on sait si la matière à analyser est une

monnaie, une médaille, un bijou, etc.; mais, dans tous les cas, on peut déterminer approximativement ce titre par un procédé rapide : on passe à la coupelle 0<sup>gr</sup>,100 d'alliage avec 1 gramme de plomb, et au bout de quelques minutes on obtient un bouton dont le poids donne, à 1 ou 2 centièmes, le titre cherché. On juge d'après cet essai préliminaire de la quantité de plomb qu'il faut ajouter à l'alliage pour le coupeller dans les meilleures conditions possibles.

L'essai se fait ordinairement sur 1 gramme d'alliage; le nombre de milligrammes qui représente le poids du *bouton de retour* indique donc le titre de l'alliage en millièmes. Un bouton du poids de 900 milligrammes représente un alliage à 900 millièmes.

La table suivante donne les quantités de plomb nécessaires pour passer à la coupelle les différents alliages de cuivre et d'argent :

	Titres de l'argent.	Plomb nécessaire à la coupellation de 1 gramme d'alliage.
Argent à	1000 .....	0 <sup>gr</sup> ,3
—	950 .....	3
—	900 .....	7
—	800 .....	10
—	700 .....	12
—	600 .....	14
—	500 .....	} 16 à 17 grammes.
—	400 .....	
—	300 .....	
—	200 .....	
—	100 .....	
Cuivre pur .....		

(M. D'ARCT.)

Supposons qu'on ait à faire l'analyse d'un alliage au titre approximatif de 900 millièmes, d'une monnaie, par exemple. On pèse 7 grammes de plomb, quantité indiquée dans le tableau. On porte ce métal dans une des coupelles qui sont rangées dans un moufle *m* (fig. 45), et que l'on a chauffées à une température d'un rouge vif. Lorsque le plomb est fondu et *découvert*, c'est-à-dire lorsqu'il est devenu brillant, on introduit dans la coupelle, avec une pincette légère et élastique, 1 gramme d'alliage enveloppé dans un petit morceau de papier ou dans une feuille de plomb; il entre bientôt en fusion, et la petite masse liquide, dont la surface est d'abord à peu près plane, devient peu à peu convexe; elle se recouvre de gouttelettes d'apparence oléagineuse, qui sont de l'oxyde de plomb fondu; ces gouttelettes sont rapidement absorbées par la coupelle et remplacées aussitôt par d'autres. Des fumées s'élèvent de la surface du liquide, serpentent dans l'intérieur du moufle, et sortent bientôt pour se répandre au dehors.

Cette fumée est produite par du plomb en vapeur qui brûle au contact de l'air. A mesure que l'*œuvre* s'arrondit, les points brillants sont agités d'un mouvement plus rapide. Lorsqu'on juge que le volume de l'alliage a été réduit à peu près aux deux tiers, on rapproche la coupelle du bord du

moufle; les points brillants disparaissent bientôt, et sont remplacés par des *bandes irisées*, qui sont produites par des couches très-minces d'oxyde de plomb.

On rapproche la coupelle du bord du moufle, parce qu'à ce moment

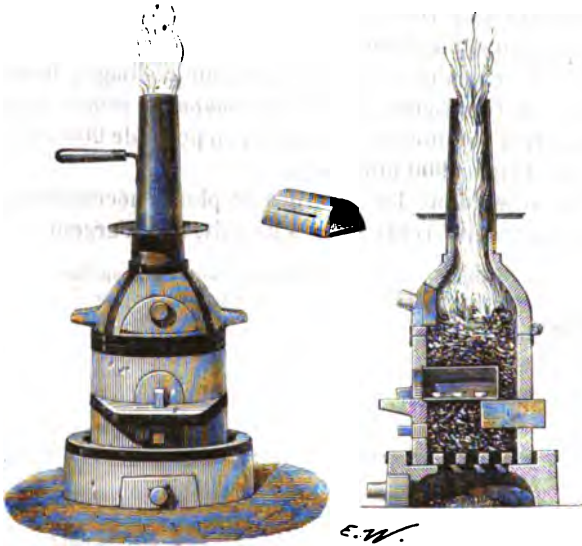


Fig. 45.

une haute température serait nuisible. Le bouton se fixe et devient terne : il se *voile* ; puis tout d'un coup il jette une vive lumière : on dit alors qu'il a produit l'*éclair* ; il redevient terne aussitôt et se solidifie.

Si ce refroidissement avait lieu trop rapidement, l'essai *rocherait*, et il se produirait au-dessus du bouton une sorte de *végétation*.

Il ne reste plus qu'à enlever le bouton, le brosser et le peser.

On juge que l'essai est bon quand le bouton est peu adhérent au bassin de la coupelle, que sa surface extérieure est nette, grenue, d'un blanc mat, et que sa surface supérieure est brillante, bien bombée, sans aucune dépression ni saillie.

Le bouton a été trop chauffé, quand il présente une dépression ou une *végétation* ; il a été trop peu chauffé, quand il adhère fortement à la coupelle, que sa surface est terne, et son pourtour tranchant et à vive arête. Toutefois l'adhérence du bouton et son aplatissement peuvent aussi indiquer un défaut de plomb.

Il faut de grandes précautions et beaucoup d'habitude pour apprécier le titre d'un alliage d'argent par la coupellation. L'exactitude de l'opération est subordonnée à la température du fourneau. Trop de chaleur détermine une perte considérable d'argent par volatilisation et par imbibition dans la coupelle. Si la température est trop basse, il reste du plomb et du cuivre dans l'argent.

Tillet, membre de l'ancienne Académie des sciences et collaborateur de Lavoisier, a fait sur la coupellation des expériences nombreuses, dont nous allons rapporter les principaux résultats :

1° La coupellation donne quelques millièmes de moins pour le titre des alliages d'argent.

2° La perte provient de la volatilisation de l'argent et de son imbibition dans la coupelle.

3° Le bouton n'est pas de l'argent pur; il contient du plomb et du cuivre. En effet, l'analyse par la voie humide indique dans le bouton d'essai un titre compris entre 992 et 998 millièmes. Ce titre peut être évalué, en moyenne, à 996 millièmes. Les boutons d'essai contiennent donc 4 millièmes de métaux étrangers.

4° On observe une diminution du poids du même bouton par chaque nouvelle coupellation.

5° La diminution du poids du bouton cesse d'augmenter avec la proportion de plomb, lorsque le poids de ce dernier métal est à peu près 30 fois plus considérable que celui de l'argent; dans la coupellation, la perte d'argent est donc nulle pendant tout le temps où le plomb est à l'argent dans le rapport de 30:1.

6° Il faut d'autant plus de plomb pour coupeller les alliages d'argent, que ces alliages contiennent plus de cuivre.

Cependant cette observation n'est applicable qu'aux alliages dont le titre dépasse 500 millièmes. Le cuivre qui ne contient que quelques millièmes seulement d'argent n'exige pas plus de plomb pour être essayé à la coupelle qu'un poids égal d'un alliage à 500 millièmes. (Voy. ci-dessus le tableau des quantités de plomb employées pour la coupellation des alliages d'argent et de cuivre.)

M. d'Arcet a confirmé et étendu les expériences de Tillet.

M. Chaudet a vérifié, de son côté, l'exactitude des résultats signalés en 1727 par Dufay, sur la propriété que présente le bismuth de pouvoir servir, comme le plomb, à la coupellation, et il a dressé une table indiquant les meilleures proportions de bismuth qu'il faudrait employer pour affiner l'argent à divers titres. Ces recherches n'ont reçu jusqu'à présent aucune application.

M. Levol, dans un travail sur les phénomènes de l'éclair et du rochage, a fait connaître plusieurs faits qui intéressent l'art de l'essayeur. Il a constaté qu'une partie du cuivre provenant des alliages passés à la coupellation se retrouve dans les coupelles à l'état de protoxyde; comme il est nécessaire que les oxydes soient liquéfiés pour pénétrer dans l'intérieur des coupelles, et que les oxydes infusibles, tels que ceux d'étain, de zinc, de nickel, etc., restent entièrement à leur surface, M. Levol pense que le cuivre ne pénètre pas dans la coupelle à l'état de bioxyde de cuivre, qui est réfractaire, mais à l'état de protoxyde.

On admettait généralement que le phénomène de l'éclair était dû au dégagement de chaleur produit au moment où l'argent passe de l'état

liquide à l'état solide; mais on pouvait objecter à cette interprétation, que l'éclair cesse de se montrer dans des alliages élevés en titre, et que d'ailleurs la solidification du bouton ne coïncide pas toujours avec l'éclair.

M. Levot a expliqué d'une manière beaucoup plus satisfaisante le phénomène de l'éclair en admettant que l'argent, en passant à l'état solide, abandonne l'oxygène qu'il tenait en dissolution, et que ce gaz est subitement absorbé par le protoxyde de cuivre contenu dans la coupelle sur laquelle repose l'argent. C'est au changement d'état de l'oxygène qui abandonne un liquide pour se fixer sur un corps solide, et à l'action chimique qui l'accompagne, que M. Levot attribue le dégagement de chaleur, et par suite la lumière qui constitue l'éclair.

Si l'essai de l'argent fin ne donne pas lieu à une émission subite de lumière, c'est que l'oxygène dissous par le métal en fusion ne trouve pas de protoxyde de cuivre qui puisse l'absorber, et qu'il passe sous forme gazeuse dans l'atmosphère; dans ce cas, au lieu de dégager de la chaleur, l'oxygène doit en prendre au bouton.

Le rochage est produit par l'oxygène qui se dégage de l'argent au moment de la solidification de ce métal, et qui projette une certaine quantité de la masse liquide.

La présence de l'or n'empêche pas la dissolution de l'oxygène dans l'argent fondu; aussi un alliage formé par ces deux métaux peut-il rocher, même quand la proportion de l'or atteint le quart de celle de l'argent.

Les alliages d'or et d'argent subissent une espèce de liquation au moment du rochage. Un alliage dont la partie projetée contenait 98 d'or et 902 d'argent, présentait dans la partie non soulevée 137 d'or et 863 d'argent. Des expériences nombreuses ont prouvé que, quel que soit le titre d'un alliage, les parties projetées par le rochage contiennent toujours moins d'or que les autres. (M. LEVOT.)

Pour diminuer autant que possible les chances d'erreur que présente la coupellation de l'argent, on a recours soit à une table de compensation, soit à des *témoins*, c'est-à-dire à des essais faits avec des alliages d'un titre connu.

La formation d'une table de compensation absolument exacte est tout à fait impossible; elle suppose en effet que la coupellation pourrait être faite dans des conditions que l'on reproduirait à volonté. Toutefois il est démontré qu'à certains titres correspond une perte d'argent, qu'une table dressée avec soin peut indiquer d'une manière approximative.

Nous donnons plus bas la table de compensation établie à la monnaie de Paris; elle présentera un aperçu des pertes éprouvées par les boutons d'essai passés à la coupelle dans les conditions les plus favorables.

Nous ajouterons qu'un essai ne doit rester dans le moufle que le temps nécessaire pour y être coupellé; s'il y était oublié pendant quelque temps, l'argent fondu dans un corps poreux comme une coupelle, et ex-

posé d'ailleurs aux courants d'air qui traversent le moufle, perdrait de son poids. Cette perte serait même plus grande que si l'on chauffait trop fortement l'argent pendant un temps très-court.

*Table de compensation pour l'essai des matières d'argent.*

Titres exacts.	Titres trouvés par la coupellation.	Pertes ou quantités de fin à ajouter aux titres correspondants obtenus par la coupellation.
1000	998,97	1,03
950	947,50	2,50
900	896,00	4,00
850	845,85	4,15
800	795,70	4,30
750	745,48	4,52
700	695,25	4,75
650	645,29	4,71
600	595,32	4,68
550	545,32	4,68
500	495,32	4,68
400	396,05	3,95
300	297,40	2,60
200	197,47	2,53
100	99,12	0,88

Les *témoins* sont des essais que l'on exécute sur un alliage fait avec de l'argent à 1,000 millièmes, et représentant d'une manière approximative le titre de l'alliage qu'on examine, et qu'on peut toujours apprécier d'une manière suffisante par une première expérience. Le témoin est passé à la coupelle à côté de l'essai auquel on doit le comparer, et l'on s'attache à le placer dans les mêmes conditions.

Supposons que l'on ait à faire l'analyse d'une médaille ou d'un alliage dont le titre approximatif soit de 950 millièmes; on pèsera 950 milligrammes d'argent pur, et 50 milligrammes de cuivre, et on les passera à la coupelle à côté de 1 gramme d'alliage. Si, par exemple, ce *témoin* a perdu 2 milligrammes après avoir été coupellé, c'est-à-dire s'il laisse un bouton pesant 0<sup>gr</sup>,948, on retranchera 2 milligrammes du poids du bouton obtenu avec le gramme d'alliage essayé. Les témoins sont surtout utiles dans les cas où les alliages à analyser contiennent de l'or, du platine ou du palladium, parce que ces métaux tendent à amener une surcharge dans le bouton de retour.

En résumé, quoique la coupellation ne puisse pas être considérée comme une opération présentant une exactitude absolue, elle peut, lorsqu'elle est employée par un essayeur habile, donner une approximation de 2 à 3 millièmes.

La coupellation de l'argent tend à être remplacée par la voie humide; la coupellation repose en effet sur un système de compensations qui peut présenter de grands inconvénients et prêter à la fraude.

## ESSAIS D'ARGENT PAR LA VOIE HUMIDE.

Nous venons de démontrer que la coupellation, exécutée dans les meilleures conditions, n'accuse pas le titre véritable de l'argent, et que la volatilisation de ce métal et son absorption par les coupelles déterminent un abaissement de titre qui s'élève à 1 millième environ pour l'argent fin, et à 4 ou 5 millièmes pour les alliages monétaires.

Pendant longtemps les essayeurs des monnaies étaient obligés d'allier au cuivre 904 à 905 millièmes d'argent pur pour obtenir un alliage que la coupellation, seul mode d'essai légal, fit ressortir au titre de 900 millièmes. Pour répondre aux justes réclamations adressées par les directeurs des monnaies, Gay-Lussac proposa, en 1830, pour l'essai des matières d'argent, un procédé d'une simplicité et d'une exactitude remarquables.

Ce procédé, connu sous le nom de *voie humide de l'argent*, fut d'abord appliqué par Gay-Lussac au bureau de garantie de Paris, et peu de temps après M. d'Arcet le fit exécuter régulièrement au laboratoire des essais de la commission des monnaies.

Aujourd'hui le procédé de Gay-Lussac est adopté par tous les hôtels des monnaies et par un grand nombre d'essayeurs du commerce.

La voie humide de l'argent est fondée sur la propriété que possèdent les chlorures solubles de précipiter complètement l'argent de sa dissolution dans l'acide azotique, sans agir sur les métaux avec lesquels le cuivre peut se trouver allié, en exceptant toutefois le mercure. L'équation,  $\text{AgO}, \text{AzO}^5 + \text{MCl} = \text{MO}, \text{AzO}^5 + \text{AgCl}$ , rend compte de cette précipitation : M peut être du sodium, du potassium, du calcium, du magnésium, etc., ou des mélanges de ces métaux.

Le chlorure d'argent jouit de la propriété de se rassembler aisément en flocons caillebotés lorsqu'on agite la liqueur où il s'est formé, et de se déposer rapidement en laissant le liquide parfaitement clair et transparent : on peut reconnaître alors s'il reste de l'argent dans la liqueur ou si le chlorure se trouve en excès. Dans le premier cas, la dissolution se trouble par l'addition d'une goutte de chlorure ; dans le second cas, elle précipite par l'azotate d'argent.

L'analyse des alliages d'argent par une dissolution de chlorure de sodium peut être exécutée de trois manières différentes : 1° On précipite l'argent par un excès de sel marin ; le poids du chlorure d'argent obtenu indique celui de l'argent ; 2° le titre d'une dissolution de sel marin étant connu, on détermine le poids qu'il en faut prendre pour précipiter exactement l'argent contenu dans l'alliage ; 3° le titre de la dissolution de sel marin étant également connu, on détermine le volume qu'il faut en employer pour précipiter l'argent.

De ces trois méthodes, la dernière est celle dont l'exécution est la plus facile. C'est elle qui a été choisie par Gay-Lussac pour analyser par voie humide un alliage de cuivre et d'argent.

Avant de procéder à l'analyse d'un alliage d'argent, il faut préparer : 1° de l'argent à  $\frac{1000}{10000}$ , c'est-à-dire de l'argent pur ; 2° une dissolution normale de sel marin ; 3° une dissolution décime salée ; 4° une dissolution décime d'argent :

1° PRÉPARATION DE L'ARGENT PUR. — On dissout dans l'acide azotique du commerce de l'argent monétaire ou de l'argent de coupelle ; s'il laisse un résidu qui peut être de l'or, du sulfure ou du chlorure d'argent, on le sépare par décantation : la dissolution étendue d'eau est précipitée par un excès de sel marin. Le chlorure d'argent bien lavé est réduit, à une température d'un rouge vif, dans un creuset de Hesse ou de Beaufay, par 70,4 parties de craie, et 4,2 parties de charbon pour 100 parties de chlorure supposé sec ; il se forme de l'oxychlorure de calcium, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'argent métallique :



L'argent réduit occupe le fond du creuset ; on le détache de l'oxychlorure de calcium, on le lave, on le redissout dans l'acide azotique pur ; on le précipite une seconde fois par le sel marin, et l'on décompose de nouveau le chlorure d'argent par la craie et le charbon. L'argent est alors parfaitement pur. On le réduit en lames ou en grenailles pour le dissoudre avec plus de facilité dans l'acide azotique.

2° PRÉPARATION DE LA DISSOLUTION NORMALE DE SEL MARIN. — On donne le nom de *dissolution normale de sel marin* à une dissolution de sel marin dont 1 décilitre, à la température de  $+15^\circ$ , précipite exactement 1 gramme d'argent pur. Pour obtenir cette liqueur normale, il faudrait dissoudre 5<sup>gr</sup>,414 de chlorure de sodium pur dans l'eau distillée, de manière à ce que le volume du liquide occupât 1 litre à la température de  $15^\circ$  ; mais il est plus simple de préparer la liqueur normale avec le sel marin du commerce.

On dissout 200 ou 300 grammes de sel marin ordinaire dans 2 litres environ d'eau commune, et l'on filtre la dissolution ; on en évapore quelques grammes pour apprécier la quantité de sel qu'elle contient ; on étend cette liqueur de la quantité d'eau qu'indiquerait le calcul en supposant que le sel fût pur. On précipite 1 gramme d'argent pur dissous dans l'acide azotique, par 1 décilitre de la liqueur salée ; comme cette dissolution est trop faible, puisque le sel marin n'est pas pur, on achève la précipitation avec un certain nombre de centimètres cubes de liqueur salée décime dont la composition est connue. On note le volume de cette dissolution qui a été employé pour terminer la précipitation de l'argent, et l'on calcule combien on doit ajouter de liqueur décime à la première dissolution, pour la transformer en liqueur normale. Un second essai, avec un nouveau gramme d'argent, donne une approximation déjà très-grande, et un troisième permet d'amener la dissolution salée au titre normal.

D'ailleurs, il n'est pas nécessaire que 1 décilitre de cette dissolution



précipite très-exactement 1 gramme d'argent pur ; il suffit qu'elle se rapproche beaucoup de cet état, et que l'on connaisse rigoureusement la quantité d'argent qu'elle peut précipiter.

3° PRÉPARATION DE LA LIQUEUR DÉCIME SALÉE. — On verse 1 décilitre de liqueur normale dans un vase de la capacité de 1 litre qu'on achève de remplir avec de l'eau distillée.

Il est évident que 1 litre de liqueur décime peut précipiter 1 gramme d'argent, et que la millième partie, ou 1 centimètre cube de la même liqueur précipite exactement la millième partie de 1 gramme ou 1 milligramme de ce métal.

4° PRÉPARATION DE LA LIQUEUR DÉCIME D'ARGENT. — On dissout 1 gramme d'argent à  $\frac{1000}{1000}$  dans 5 ou 6 grammes d'acide azotique pur, et l'on étend la dissolution d'eau distillée, de manière à obtenir exactement 1 litre de liqueur.

La liqueur décime d'argent et la liqueur décime salée sont préparées de telle manière, que lorsqu'on les mêle à volumes égaux, il ne reste plus dans la liqueur d'azotate d'argent, ni de sel marin, mais seulement de l'azotate de soude et du chlorure d'argent, comme l'indique l'équation suivante :  $\text{AgO}, \text{AzO}^5 + \text{NaCl} = \text{NaO}, \text{AzO}^5 + \text{AgCl}$ .

#### ESSAI D'UN ALLIAGE DE CUIVRE ET D'ARGENT.

La pipette de 1 décilitre qui sert dans les laboratoires où l'on analyse journellement des alliages d'argent est fixée dans une position verticale, et communique avec un réservoir de cuivre étamé rempli avec la dissolution normale. La quantité de liquide qui en tombe d'un jet continu représente 100 centimètres cubes. Pour les essais qu'on ne répète pas souvent, la mesure peut se faire en aspirant avec la bouche la liqueur salée, dont on remplit la pipette ; on la ferme avec le doigt ; on rend l'air lentement jusqu'à ce que le niveau du liquide coïncide avec un trait tracé sur la pipette, et l'on reçoit dans le flacon où l'alliage a été dissous toute la liqueur qui tombe d'un jet continu.

Comme on se sert toujours de la même pipette, et que, sauf une légère correction nécessitée par les variations de température, elle contient une quantité de sel propre à précipiter 1 gramme d'argent, la première condition à remplir dans les essais par la voie humide est d'opérer sur une quantité d'alliage contenant approximativement 1 gramme d'argent. Lorsqu'on ne connaît pas ce titre d'une manière suffisamment approchée, on le détermine soit par la coupellation, soit en procédant par voie de titonnement avec des liqueurs salées normales ou décimes, mesurées, par exemple, dans des pipettes de 1 ou 2 centilitres.

Le titre étant approximé, on procède de la manière suivante à l'analyse de l'alliage. Nous supposons que l'on ait à apprécier le titre exact d'une pièce de monnaie. On en prend une quantité représentant à peu près 1 gramme d'argent pur ; si l'on admet que la pièce est à la limite

légale inférieure, c'est-à-dire à  $\frac{897}{1000}$ , on trouve, à l'aide de la proportion suivante, la quantité qu'il faut prendre de cet alliage pour opérer sur 1 gramme d'argent : °

$$897 : 1000 :: 1,000 : x;$$

$$x = 1,115.$$

On pèse donc 1<sup>er</sup>,115 de cet alliage, on l'introduit dans un flacon à l'émeri de 2 décilitres environ ; on le dissout au bain-marie dans 5 ou 6 centimètres cubes d'acide azotique pur à 32° Baumé ; on chasse avec un soufflet, dont la buse porte un tube de verre, les vapeurs nitreuses dont l'atmosphère du flacon est remplie, et l'on introduit dans le flacon, au moyen de la pipette, 100 centimètres cubes de liqueur normale.

On secoue vivement le flacon pendant deux ou trois minutes, avec la main ou au moyen d'un agitateur mécanique, qui permet d'agiter plusieurs flacons à la fois : la liqueur devient alors claire, et le précipité de chlorure d'argent tombe rapidement au fond du flacon.

On prend une petite pipette sur laquelle sont marqués deux traits, correspondant à 1 et à 2 centimètres cubes, et qui est graduée de la même manière que celle d'un décilitre, c'est-à-dire qu'il ne faut compter que le liquide qui tombe d'un jet continu. La goutte que la capillarité retient à l'extrémité effilée de la pipette n'est pas comprise dans la graduation, ainsi que la quantité de liquide qui mouille la paroi du verre. Cette graduation permet de multiplier les mesures de liqueurs titrées sans qu'il soit utile de laver et de sécher les pipettes après chaque opération.

La liqueur étant éclaircie par l'agitation, on prend 1 centimètre cube de liqueur décime salée dans la petite pipette, et on la laisse tomber dans le flacon où l'on a déjà introduit 1 décilitre de liqueur normale salée. S'il reste encore de l'argent à précipiter, on le reconnaît au nuage blanc qui se forme dans la liqueur ; on agite de nouveau et l'on verse dans la liqueur éclaircie un second centimètre cube de dissolution décime.

Supposons qu'après avoir ajouté 3 centimètres cubes de liqueur décime, et avoir observé trois fois un nuage blanc, l'addition d'un quatrième centimètre cube ne produise plus de précipité ; il est évident que ce quatrième centimètre cube, n'ayant déterminé aucun trouble, ne doit pas être compté. Le troisième a formé un précipité ; mais a-t-il été employé entièrement ou seulement en partie ? quelle est la fraction qui a servi ? Cette question ne pouvant être décidée, on admet que la moitié seulement du troisième centimètre cube de liqueur décime a été utile ; l'erreur résultant de cette évaluation arbitraire ne peut dépasser un demi-millième, puisque 1 centimètre cube de liqueur décime de sel marin correspond à 1 milligramme d'argent.

En résumé, l'argent contenu dans 1,115 d'alliage a été précipité : 1° par 1 décilitre de liqueur normale qui représente 1 gramme d'argent pur ; 2° par 2<sup>es</sup>,5 de liqueur décime salée représentant 2<sup>milli</sup>es,5 d'argent. La quantité d'alliage soumise à l'analyse contient donc 1<sup>er</sup>,000 +

0<sup>sr</sup>,0025 = 1<sup>sr</sup>,0025 d'argent. Pour avoir le titre de l'alliage, on pose la proportion suivante :

$$1,115 : 1,0025 :: 1,000 : x ; \\ x = 0,899$$

La pièce de monnaie était donc au titre de  $\frac{899}{1000}$ .

Nous avons vu que les liqueurs décimes de sel marin et d'argent se précipitent exactement l'une par l'autre lorsqu'on les mêle à volume égal. Si l'alliage, essayé sous le poids indiqué ci-dessus, après avoir été précipité par 1 décilitre de liqueur normale, ne se troublait pas avec 1 millième de liqueur décime de sel marin, on neutraliserait d'abord ce millième par 1 centimètre cube de liqueur décime d'argent.

La liqueur éclaircie par l'agitation se trouverait ainsi ramenée à ce qu'elle était après son mélange avec le décilitre de liqueur normale. On y introduirait successivement autant de centimètres cubes de liqueur décime d'argent qu'il en faudrait pour arriver à n'avoir plus de nuage. Supposons qu'il ait fallu employer 4 centimètres cubes de liqueur décime d'azotate d'argent, le dernier centimètre cube n'ayant pas servi, on ne le compte pas, et l'on prend la moitié du troisième. Les 1<sup>sr</sup>,115 d'alliage doivent donc contenir 1<sup>sr</sup>,000 — 0<sup>sr</sup>,0025 d'argent, ou 0<sup>sr</sup>,9975 ; pour avoir le titre de l'alliage, on établira la proportion suivante :

$$1,115 : 0,9975 :: 1,000 : x ; \\ x = 0,8946.$$

Une pareille monnaie sera hors des limites légales, puisque son titre serait de 894 millièmes.

Nous avons supposé que la liqueur normale salée pouvait toujours précipiter exactement 1 gramme d'argent par décilitre ; mais nous n'avons pas tenu compte des variations de température qui amènent une augmentation ou une diminution de volume du liquide, et conséquemment un affaiblissement ou une concentration de la liqueur normale.

Ces dilatations ou ces contractions correspondent à des changements dans le titre de la liqueur salée, dont les coefficients se trouvent indiqués dans une table dressée par Gay-Lussac. Toutefois, il est préférable d'examiner l'état de la liqueur normale lorsqu'on se propose de faire un essai. A cet effet, on dissout dans l'acide azotique 1 gramme d'argent à 1000 millièmes qu'on précipite par 1 décilitre de liqueur normale, et l'on examine ensuite l'état de la dissolution en procédant avec les liqueurs décimes de sel marin et d'argent, comme s'il s'agissait d'une analyse. Supposons que la température s'étant élevée, et que la liqueur normale de sel marin s'étant trouvée trop faible, on ait besoin, pour achever la précipitation, d'un demi-centimètre cube de dissolution décime salée ; c'est que la liqueur normale est trop faible d'un demi-millième. Si au contraire il fallait, indépendamment de la liqueur normale, pour précipiter complètement le gramme d'argent fin, 1 millième de dissolution décime d'argent, c'est que la liqueur normale serait trop forte de 1 mil-

lième, puisqu'elle aurait pu précipiter  $1^{\text{er}},000 + 0^{\text{es}},001$  d'argent. Dans le premier cas, il faudrait retrancher un demi-millième de tous les titres; dans le deuxième, il faudrait les élever de 1 millième.

Des divers métaux qui accompagnent l'argent dans les alliages du commerce, le mercure est le seul dont la présence s'oppose à leur analyse par la voie humide; il absorbe une certaine quantité de chlore: le titre que l'on obtient est donc toujours trop élevé.

Lorsque le mercure se rencontre dans les lingots d'argent, il est toujours facile de reconnaître sa présence; le mercure empêche en effet le chlorure d'argent de se colorer à la lumière, et s'oppose aussi à l'éclaircissement des liqueurs. Si la proportion du mercure est au-dessous de 1 millième, on peut reconnaître ce métal en dissolvant quelques grammes de l'alliage dans l'acide azotique, et en versant dans la dissolution une quantité de sel marin insuffisante pour précipiter tout l'argent. Le mercure se précipite et se concentre dans les premières portions de chlorure d'argent qui ne se colore plus sous l'influence de la lumière.

La méthode suivante permet d'éviter les inconvénients qui résultent de la présence du mercure dans les essais d'argent par la voie humide.

La prise d'essai étant dissoute à la manière ordinaire dans l'acide azotique, on y verse successivement 25 centimètres cubes d'ammoniaque caustique, et 1 décilitre de liqueur normale; puis on sursature l'excès d'ammoniaque par 20 centimètres cubes d'acide acétique, et l'on continue l'opération comme d'ordinaire. (M. LEVOL.)

Gay-Lussac a vérifié l'exactitude de ces résultats, et a démontré que l'acétate de soude peut être substitué à l'ammoniaque et à l'acide acétique. Il est à supposer que lorsqu'une liqueur de laquelle on précipite l'argent contient, au lieu d'acide azotique libre, de l'acide acétique, le mercure n'agit plus que sur les chlorures alcalins, et que sa présence cesse d'être nuisible dans les essais par voie humide.

Lorsqu'on sait d'avance qu'un alliage d'argent contient du mercure, il est plus simple d'ajouter à la dissolution azotique de l'acétate de soude, comme l'a recommandé Gay-Lussac; mais quand on a reconnu la présence du mercure seulement au moment où l'on exécute l'analyse de l'alliage, l'emploi de l'ammoniaque caustique et de l'acide acétique donne encore un résultat exact dans le cas où l'on se trouverait dans l'impossibilité, faute de matière, de répéter l'analyse de l'alliage.

Il arrive quelquefois que l'argent est mêlé à du sulfure d'argent; ce composé, bien que dissous dans une quantité considérable de métal, résiste à l'action de l'acide azotique.

Il est toujours facile de reconnaître la présence du sulfure d'argent, parce qu'au moment de la dissolution de l'alliage dans l'acide azotique, le résidu ne se dépose pas en flocons noirs, volumineux, comme l'or, mais se divise en un précipité brun grisâtre, fin, difficile à rassembler. Il faut alors ajouter à la dissolution azotique de l'alliage 8 ou 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, et maintenir ce mélange

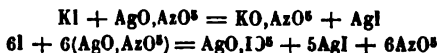
pendant un quart d'heure environ dans un bain-marie d'eau bouillante : le sulfure d'argent entre peu à peu en dissolution, et l'analyse se fait à la manière ordinaire.

Les lingots d'argent contiennent quelquefois du palladium ou du nickel. Ces métaux donnent, en se dissolvant dans l'acide azotique, des dissolutions colorées, mais leur présence n'altère en rien l'exactitude des essais par voie humide.

D'après M. Hermann Vogel, la méthode de Gay-Lussac pour le dosage des sels d'argent, présente quelques inconvénients; c'est ainsi qu'il est très-difficile d'apercevoir exactement le point de saturation; de plus, la présence de substances organiques empêche la précipitation complète du chlorure d'argent. Pour remédier à ces défauts, M. Vogel a proposé récemment une méthode basée sur l'emploi de l'iodure de potassium comme réactif précipitant, de l'acide azotique chargé d'acide azoteux, et de l'amidon, comme indicateurs du point de saturation.

Si l'on verse, en effet, de l'iodure de potassium dans la dissolution d'un sel d'argent, il se précipite de l'iodure d'argent; d'autre part, si l'on ajoute de l'iodure de potassium à un mélange d'amidon et d'acide azotique chargé d'acide azoteux, le liquide se colore immédiatement en bleu, par suite de la formation d'iodure d'amidon. Si donc on mélange une dissolution d'un sel d'argent avec de l'acide azotique et une dissolution d'amidon, et si l'on ajoute de l'iodure de potassium, les deux réactions se feront simultanément : il se forme de l'iodure d'argent qui se précipite et de l'iodure d'amidon qui colore tout le liquide en bleu ou en bleu verdâtre. Lorsqu'on agite le mélange, cette coloration disparaît sur-le-champ tant qu'il reste encore le moindre excès de sel d'argent non décomposé; mais si, par une nouvelle addition d'iodure alcalin, on a atteint le point de saturation, une seule goutte du réactif suffit pour donner à tout le liquide une coloration bleue persistante.

On peut employer indifféremment l'iode libre ou l'iodure de potassium; les résultats sont les mêmes, puisque, dans tous les cas, 1 équivalent d'iode précipite 1 équivalent d'argent :



La dissolution d'iodure de potassium est préparée en dissolvant dans l'eau 10 grammes de cet iodure, chimiquement pur et bien desséché. La dissolution occupe exactement le volume d'un litre. On y ajoute encore 23,4 centimètres cubes d'eau, et l'on obtient ainsi une liqueur dont 1 centimètre cube précipite exactement 1 centigramme d'argent. On se procure l'acide azotique contenant de l'acide azoteux en dissolvant 1 gramme de sulfate de protoxyde de fer pur dans 1000 grammes d'acide azotique pur à 1,2 de densité.

Quant à la dissolution d'amidon, on l'obtient en traitant 1 partie d'amidon par 100 parties d'eau chaude comme d'habitude; on laisse

déposer, ou décante le liquide clair, puis on ajoute, pour 100 centimètres cubes, 20 parties de salpêtre pur en poudre.

Pour faire commodément un essai à l'aide de ces réactifs, on prend 1 centimètre cube de la liqueur à titrer, on y ajoute 1 centimètre cube d'acide azotique et 10 à 12 gouttes de la dissolution d'amidon; puis, à l'aide d'une burette graduée, on y fait tomber quelques gouttes d'iodure de potassium. Si la solution est riche en sel d'argent, il se forme un précipité jaune; un peu plus tard seulement apparaît la coloration bleue; si, au contraire, la dissolution est assez étendue, le liquide prend immédiatement une teinte bleue qui disparaît quand on l'agite. On ajoute avec précaution de l'iodure de potassium tout en remuant continuellement le liquide; bientôt il arrive un moment où la décoloration se fait plus lentement; il suffit alors d'une seule goutte de réactif pour produire une coloration persistante: le nombre de centimètres cubes employés indique immédiatement la teneur en argent de la dissolution essayée.

Si l'on opère sur des solutions concentrées, il arrive quelquefois que l'amidon est altéré pendant l'essai; on remédie à cet inconvénient en ajoutant encore quelques gouttes de la dissolution d'amidon.

Cette méthode n'est plus applicable si la dissolution contient des substances qui décomposent l'iodure d'amidon, tels que les sels de mercure, ceux de protoxyde d'étain, l'acide arsénieux, etc., ou bien des corps qui colorent déjà la dissolution, tels que les sels de cuivre. Elle ne peut donc remplacer celle de Gay-Lussac dans l'analyse des monnaies, puisque le cuivre est une partie constituante de l'alliage monétaire.

### ESSAI A LA GOUTTE.

Nous avons dit que les lingots à bas titre ne sont pas homogènes, et que les liquations qui se produisent même dans des alliages très-riches en argent amènent des variations de titres qui peuvent s'élever jusqu'à 100 millièmes. Ainsi, dans les lingots dont le titre est de 500 millièmes environ, les parties supérieures contiennent souvent 30, 40 et 50 millièmes d'argent de plus que les parties centrales. Les alliages de ce genre ne peuvent donc être analysés avec exactitude sans une prise d'essai particulière. Il faut les fondre dans un creuset de terre surmonté de son couvercle, et en présence d'une petite quantité de charbon en poudre pour empêcher le cuivre de s'oxyder; on brasse la masse liquide avec une tige de fer recouverte d'un lut argileux et terminée en forme de cuillère, et l'on prend une petite quantité d'alliage qu'on réduit en grenailles en le coulant dans de l'eau. La composition de ces grenailles représente la composition moyenne de l'alliage, et on les analyse à la manière ordinaire. Cette prise d'essai a reçu le nom d'*essai à la goutte*.

## FABRICATION DES MONNAIES ET DES MÉDAILLES.

La fabrication des monnaies comprend deux séries d'opérations bien distinctes :

1° La fusion des métaux, la coulée de l'alliage, le laminage, le découpage, l'ajustage, les recuits, le machinage et le blanchiment ;

2° Le frappage des pièces.

L'argent qui sert à la fabrication des monnaies provient pour la plus grande partie des ateliers d'affinage. Cependant on convertit aussi en espèces monétaires les piastres américaines qui ne sont pas aurifères.

Après avoir déterminé le titre des lingots d'argent et calculé la quantité de cuivre qu'il faut ajouter à ces lingots pour obtenir un alliage au titre de 900 millièmes, on introduit l'argent et le cuivre dans un grand creuset de fer forgé qui peut contenir 800 kilogrammes d'alliage.

Ce creuset est chauffé avec du bois bien sec, et porté à une température d'un rouge vif.

Les matières recouvertes de poussier de charbon entrent peu à peu en fusion ; on les brasse à plusieurs reprises avec un instrument de fer enduit de terre à poêle.

Lorsque la masse est bien mêlée et suffisamment chaude, on en prend, avec une cuiller de fer, une *goutte*, c'est-à-dire une petite quantité, qu'on coule dans une très-petite lingotière.

On soumet immédiatement à l'essai ce petit lingot dont le poids est de 15 à 25 grammes, et l'on corrige, s'il y a lieu, le titre de la masse entière contenue dans le creuset, en y ajoutant, soit du cuivre, soit de l'argent fin, ou un alliage d'une composition connue.

Lorsque la masse a été portée à une température convenable, et qu'elle est homogène, on procède à la coulée. On puise dans le creuset la matière liquide avec des *poches de fer*, espèces de grandes cuillers recouvertes d'argile, avec lesquelles on remplit les lingotières.

Chaque lingotière se compose de deux mâchoires de fonte très-épaisses, qui sont mobiles, et se joignent ou s'écartent à volonté ; l'une de ces mâchoires porte deux canaux, longs de 45 à 50 centimètres, et dont la profondeur et la largeur varient avec les pièces que l'on veut fabriquer.

Le poids des lames destinées à être converties en pièces de 5 francs est d'environ 1 kilogramme.

Depuis quelques années on a essayé, avec succès, de couler des lames plus épaisses du poids de 1,500 grammes, et M. Dierickx, ancien directeur de la Monnaie de Paris, a imaginé un système de coulage fort ingénieux à l'aide duquel un seul ouvrier peut tour à tour ouvrir et fermer quatre séries de lingotières, formant un ensemble de 12 lingotières ; de sorte qu'en moins d'une heure et demie, les 800 kilogrammes d'alliage monétaire sont coulés en lames.

Les lames portent des *barbes* ou *toiles* qu'on enlève rapidement avec une cisaille circulaire ou *ébarboir*.

Les lames ébarbées sont réunies en paquets et recuites au rouge sombre pendant quinze à vingt minutes, dans un four à sole tournante, disposé de manière à y laisser entrer le moins d'air possible. Ces lames étant retirées du four et refroidies, on les passe plusieurs fois au laminoir ; et quand elles commencent à devenir roides et élastiques, on les recuit une seconde fois.

Après ce double recuit et un grand nombre de passes au laminoir, les lames, dont la longueur a plus que triplé sans que leur largeur se soit sensiblement accrue, ont acquis une épaisseur convenable.

On les soumet à l'action d'un emporte-pièce ou *découpoir*, et on les débite en *flans*. Ces flans sont pesés un à un, *grattés* avec un instrument particulier, lorsqu'ils sont trop lourds, pesés de nouveau, et soumis au *machinage*.

L'opération du *machinage*, qui consiste à relever les bords des flans, a surtout pour but de faire mieux ressortir la bordure des pièces au monnayage.

Les flans machinés doivent subir, avant d'être frappés, un nouveau recuit. Pendant qu'ils sont rouges, on les immerge dans un vase contenant un mélange d'eau et d'acide sulfurique, marquant 5° à l'aréomètre. Cette eau acidulée enlève le cuivre oxydé de la surface des flans, et met à nu l'argent presque pur qui est alors d'un blanc mat.

Les flans, lavés à plusieurs reprises, et desséchés dans une bassine de cuivre, à double fond, où l'on fait circuler de la vapeur d'eau, n'ont plus à subir qu'une opération qui a pour but de leur donner l'empreinte.

Les flans sont convertis en pièces de monnaie par l'empreinte qu'ils reçoivent, soit par la percussion avec des *balanciers*, soit par la pression à l'aide des *presses monétaires*. Sur l'un ou sur l'autre de ces instruments, sont montés des *coins* et une *virole* qui est pleine ou brisée en trois morceaux, suivant les espèces qu'on fabrique ; ces coins et ces viroles sont disposés de manière à donner, d'un seul et même coup, les empreintes des surfaces et de la tranche de chaque pièce.

Les pièces, après avoir reçu les empreintes, peuvent être rejetées et rapportées à la fonte pour trois causes, qui sont :

1° Le défaut de titre, quand la tolérance est dépassée, c'est-à-dire quand l'argent ou l'or ne sont pas compris dans les limites légales ;

2° L'inégalité de poids entre les pièces, quoique sur une pesée de 20 kilogrammes la tolérance du poids ait été trouvée dans les limites ;

3° Le défaut de pureté des surfaces, les empreintes imparfaites, etc.

Les presses monétaires, établies à la Monnaie de Paris par M. Thonnelier ont complètement remplacé les anciens balanciers, beaucoup moins parfaits sous tous les rapports.

Les presses monétaires peuvent au besoin fabriquer :

Pièces de	5 francs	50 à 55	pièces par	minute.
—	2	—	55 à 60	—
—	1	—	60 à 65	—
—	50 centimes	—	65 à 70	—
—	20	—	70 à 80	—



Dans la pratique, on peut dire que chaque presse fournit environ 20,000 pièces par journée de dix heures.

La fabrication des flans destinés aux médailles ne diffère pas de celle des flans monétaires ; seulement les flans destinés aux médailles ne sont pas machinés ; ils ne sont pas non plus pesés avec le même soin que les flans monétaires, parce qu'ils doivent nécessairement perdre de leur poids pendant le cours de la frappe, et qu'il n'est pas possible d'apprécier d'avance cette perte.

Quelquefois on coule les médailles et on les achève avec le balancier. Cette pratique est surtout usitée pour les médailles dont le relief est considérable.

La fabrication des médailles n'est point soumise, comme celle des monnaies, à des règles fixes et déterminées par une loi, relativement à leur épaisseur, au diamètre et au relief, ou à la forme des coins qui servent à les frapper ; aussi la presse monétaire n'a-t-elle pu être substituée au balancier pour la frappe des médailles.

Le nombre des recuits qu'on fait subir aux médailles, ainsi que le nombre de coups de balancier qu'elles reçoivent, est subordonné au relief de la gravure, au diamètre des médailles et à la dureté des métaux dont elles se composent.

Elles reçoivent, suivant leur diamètre, un, deux ou trois coups avant d'être recuites ; cette opération est recommencée autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir des gravures parfaitement pures.

Avant d'être soumises au dernier coup de balancier, les médailles d'argent sont *blanchies* avec le plus grand soin par le même procédé que les flans monétaires ; les médailles de bronze et de cuivre sont *patinées*.

#### ARGENTURE DES GLACES.

Un grand nombre de matières organiques décomposent les sels d'argent, et en séparent ce métal en couches brillantes qui adhèrent fortement au verre. M. Liebig a depuis longtemps constaté cette propriété dans l'aldéhyde.

M. Drayton, chimiste anglais, a le premier essayé de déposer sur les glaces une couche d'argent métallique pouvant remplacer l'amalgame d'étain dont on se sert pour l'étamage des glaces.

Il y a plusieurs années, on a établi à Paris une usine qui a livré au commerce des glaces argentées de la plus grande beauté.

L'opération s'exécute de la manière suivante. On dissout dans 80 grammes d'eau distillée 40 grammes d'azotate d'argent pur et neutre. On y ajoute :

1° 5 grammes d'une liqueur faite avec 25 parties d'eau distillée, 10 parties de sous-carbonate d'ammoniaque, et 40 parties d'ammoniaque à 13° de l'aréomètre ;

2° 2 grammes d'ammoniaque à 13° ;

3° 120 grammes d'alcool à 36°.

On abandonne cette liqueur à elle-même, pour qu'elle s'éclaircisse. Après l'avoir décantée et filtrée, on y verse une goutte d'*esprit de cassia* par gramme de liqueur. (On donne le nom d'*esprit de cassia* à un mélange de parties égales d'alcool à 36° et d'huile essentielle de *laurus cassia*. On agite le mélange et on le filtre au bout de quelques heures. Avant de le mettre en contact avec la glace à argenter, on y ajoute 1/78 d'*esprit de girofle* (dissolution de 100 parties d'essence de girofle dans 300 parties d'alcool à 36°).

La glace que l'on veut argenter doit avoir été préalablement nettoyée avec de la cendre, lavée et séchée à 35 ou 36°.

On applique alors sur la glace le mélange précédent que l'on chauffe à 40° environ.

Il se fait une précipitation d'argent; et après deux ou trois heures, le dépôt métallique est suffisamment épais : on décante la liqueur qui sert à de nouvelles opérations.

Le dépôt d'argent est lavé et séché, et on le recouvre d'un vernis.

Outre cette méthode, on en a proposé un grand nombre d'autres parmi lesquelles nous citerons les deux suivantes :

Pour argenter les glaces, un procédé fort simple consiste à laisser pendant deux ou trois jours en contact avec la glace une liqueur formée d'un mélange de 30 grammes d'ammoniaque, 60 grammes d'azotate d'argent, 90 grammes d'alcool et 90 grammes d'eau, et d'une dissolution de 15 grammes de glucose dans 1/2 litre d'alcool étendu de 1/2 litre d'eau.

(MM. THOMSON ET MELLISH.)

De tous les procédés connus, un des plus pratiques est le suivant; il est dû à un Français, M. Petitjean :

On prépare deux dissolutions argentées; pour faire la première, on prend 100 grammes d'azotate d'argent que l'on traite par 62 grammes d'ammoniaque liquide de 870 à 880° de densité, et 500 grammes d'eau distillée; on filtre le tout, et l'on étend cette solution de 16 fois son volume d'eau distillée, à laquelle on ajoute goutte à goutte, en agitant fortement, 7<sup>gr</sup>,5 d'acide tartrique, dissous préalablement dans 30 grammes d'eau distillée.

La seconde liqueur est préparée de la même manière, sauf que la quantité de l'acide tartrique doit être doublée.

Après avoir décapé et essuyé la glace avec le plus grand soin, on la place sur une table métallique chauffée de 40 à 50° centigrades et horizontale; on verse sur toute sa surface la liqueur n° 1, et, au bout de dix à quinze minutes, la couche d'argent est parfaitement formée. La glace est égouttée et lavée à l'eau chaude, replacée dans sa position horizontale, et on verse dessus la seconde liqueur : en douze à quinze minutes le dépôt est complet; on lave de la même façon, on fait sécher la couche d'argent que l'on recouvre d'une peinture composée de minium, d'huile siccativ et d'essence; ou bien encore, on protège la couche

d'argent par une couche de cuivre métallique, au moyen du procédé ordinaire galvanoplastique, comme le recommande M. de Liebig.

#### ARGENTURE.

Jusqu'à l'époque où M. Elkington a fait connaître ses procédés d'argenture, on ne savait argenter que le cuivre ou le laiton, par les procédés de *l'argenture à la feuille*, de *l'argenture au ponce* ou du *bouillitoire*.

Pour argenter à la feuille, on appliquait avec le brunissoir la feuille d'argent battue sur la surface métallique préalablement couverte de hachures et bien décapée, et l'on augmentait l'adhérence par l'action d'une chaleur voisine du rouge.

Dans le procédé d'argenture au ponce, on étendait avec les doigts, et en frottant sur les objets, une poudre composée de 1 partie d'argent en poudre, 2 parties de sel marin, et 2 parties de crème de tartre; on lessivait ensuite et l'on faisait sécher.

Pour argenter ou plutôt pour *blanchir* par le bouillitoire, on jetait dans de l'eau bouillante quelques pincées d'un mélange formé de 2 parties de chlorure d'argent, 72 parties de sel marin, 72 parties de sulfate de zinc, 1 partie d'acide arsénieux, et 1 partie de nitre; on immergeait ensuite les pièces dans cette liqueur pendant quelque temps.

M. Elkington a d'abord facilité l'emploi de cette recette en y ajoutant un peu de bichlorure de mercure: c'est par cette méthode que l'on blanchit encore aujourd'hui les boucles de bretelles, les bouts de parapluies, les boutons, etc.

En 1840, M. Elkington proposa l'emploi du cyanure de potassium comme dissolvant du chlorure d'argent, et mit l'argenture du *bouillitoire* au niveau de la dorure par immersion; en se servant plus tard de la pile pour augmenter l'épaisseur de la couche d'argent déposée, et pour argenter sur tous les métaux, il a créé une industrie nouvelle qui aujourd'hui a pris une importance au moins égale à celle de la dorure.

La préparation des pièces pour l'argenture galvanique et l'opération elle-même de l'argenture sont exactement les mêmes que celles qui seront décrites pour la dorure; la dissolution seule est différente.

La liqueur que l'on emploie se compose d'une dissolution de 100 grammes d'argent dans l'acide azotique. Cette dissolution est précipitée par le cyanure de potassium; on décante et l'on redissout le précipité dans une dissolution contenant 500 grammes de cyanoferrure de potassium calciné; on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour former 5 litres: chaque litre de liqueur contient par conséquent 5 grammes d'argent. On opère à froid.

On peut employer encore, pour dissoudre le composé d'argent insoluble (chlorure, iodure, oxalate, carbonate, etc.), soit le cyanure simple de potassium ou de sodium, soit l'hyposulfite de soude, soit même le

sulfite de soude, etc., de manière à former un sel double d'argent et de soude ou de potasse.

L'emploi du cyanure de potassium présentait un inconvénient grave que l'on est parvenu à éviter. Il se formait, par suite de la décomposition de la liqueur, une assez grande quantité de carbonate de potasse qui offrait une certaine résistance au passage du courant électrique, et forçait à augmenter considérablement l'énergie de la pile. On a proposé de remplacer le cyanure de potassium par du cyanure de calcium, qui, en se décomposant, produit du carbonate de chaux insoluble, et permet d'employer des courants constants et de prolonger la durée des bains d'argent.

Les pièces argentées sont mates au sortir du bain; on leur donne l'éclat brillant de l'argent poli en les gratte-bossant et les brunissant.

On plonge ensuite les pièces dans une dissolution de borax, et on les expose dans un moufle à une chaleur d'un rouge-cerise; puis on les trempe dans une eau aiguisée d'acide sulfurique et on les sèche.

Cette opération, qui présente de l'analogie avec la mise en couleur que l'on exécute pour les objets dorés, a pour but de réduire un sous-sel qui s'est formé pendant l'argenture; elle empêche que les pièces ne deviennent ternes et qu'elles ne se sulfurent au contact de l'air.

(M. BARRAL.)

#### MINÉRAUX ARGENTIFÈRES.

Argent natif.	Tellures aurifères.
Sulfure d'argent.	Arsénure.
Sulfure d'argent combiné avec les sulfures de cuivre, d'antimoine, d'arsenic, de plomb, de bismuth.	Carbonate.
Séléniure.	Chlorure.
Séléniure cuivreux.	Iodure.
Tellure simple.	Antimonures.
	Amalgame.
	Aurure.

L'argent se trouve en outre mélangé en très-petite proportion, soit à l'état métallique, soit à l'état de sulfure, dans un grand nombre de minéraux dont voici les principaux : les pyrites arsenicales, le mispickel, les cuivres gris, le bismuth et le mercure natifs, la galène, le séléniure de plomb, et plus rarement le cuivre pyriteux, le sulfure d'antimoine et la blende.

L'eau de mer contient une très-petite quantité d'argent qui peut être évaluée à 0,00000001 au moins; ce fait s'explique aisément, car on sait que le sulfure d'argent est attaqué et dissous par les eaux qui tiennent du chlorure de sodium en dissolution. Le sel marin brut, et surtout les cendres des fucus, renferment une quantité d'argent plus considérable que celle qu'on trouve dans les eaux de la mer; on trouve aussi dans les fucus des traces de cuivre et de plomb. La plupart des minerais métalliques renferment de petites quantités d'argent; les minéraux oxydés sont généralement moins riches en argent que les minéraux sulfurés; et, parmi

ces derniers, les sulfures de plomb, de cuivre, de zinc, contiennent plus d'argent que les sulfures de fer. Les métaux extraits de ces minéraux (et même les métaux dont les minerais ne contiennent que des traces d'argent, comme le fer et l'étain) doivent donc renfermer des traces d'argent; en effet, on a trouvé dans le zinc et l'étain du commerce de très-petites quantités d'argent. Enfin, on a signalé la présence de traces d'argent dans le sel gemme, dans les cendres des végétaux, dans le sang des animaux, etc.; de sorte qu'on peut regarder l'argent, de même que le fer et le cuivre, comme un des corps les plus répandus dans la nature.

(MM. MALAGUTI, DUROCHER ET SARZEAUD.)

Les minerais d'argent appartiennent en général aux terrains anciens. On les trouve en filons dans les gneiss, les schistes micacés, les schistes argileux, les calcaires intermédiaires et les porphyres : ils existent aussi en masses considérables dans les bancs calcaires.

L'argent se rencontre souvent à l'état natif; il peut être cristallisé en cubes ou en octaèdres; il se trouve aussi en fibres contournées en dendrites ou en grains de grosseur très-variable : on cite des masses d'argent natif qui pèsent jusqu'à 100 kilogrammes; il n'est pas démontré cependant que ces masses soient de l'argent pur. L'argent natif contient toujours un peu de fer, de cuivre, ou d'or.

Les espèces minérales qui servent surtout de base à l'extraction de l'argent sont le sulfure d'argent, l'antimoniure le sulfo-antimoniure d'argent et le chlorure d'argent.

La France possède des mines d'argent. On cite principalement celles de Sainte-Marie-aux-Mines, dans les Vosges, qui sont formées par des filons de cuivre sulfuré gris argentifère; celles d'Allemont, dans le département de l'Isère.

Les principales mines d'argent de l'Europe sont celles de Saxe, de Bohême, de Hongrie et de Transylvanie.

En Norwége, on cite celle de Kongsberg, qui contient principalement de l'argent natif. L'Espagne, la Sibérie, possèdent plusieurs mines d'argent.

Les mines d'argent les plus abondantes sont celles de l'Amérique.

#### MÉTALLURGIE DE L'ARGENT.

Parmi les différentes exploitations qui produisent de l'argent, il faut distinguer celles dans lesquelles l'extraction de ce métal est accessoire, et celles qui ont spécialement pour but l'extraction de l'argent.

Les minerais dont le traitement fournit accessoirement de l'argent sont les sulfures de plomb argentifères et les cuivres pyriteux argentifères; on les nomme *minerais de plomb* ou de *cuivre argentifères*.

On emploie deux procédés différents pour l'extraction de l'argent.

1° Le procédé d'*amalgamation* a pour résultat d'isoler l'argent à l'état métallique, de le combiner avec le mercure et de former ainsi un amal-

game qui est liquide à la température ordinaire et très-lourd, de sorte qu'il peut se séparer facilement de la masse sans qu'il soit nécessaire de la chauffer. On obtient ensuite l'argent en distillant l'amalgame.

2° Dans le procédé de *fondage*, on obtient des alliages d'argent et de plomb qu'on oxyde en les maintenant à une température élevée sous l'influence d'un courant d'air; il se forme ainsi de la litharge qui entre en fusion et s'écoule, et il reste de l'argent presque pur sur la sole du fourneau. Ce mode de séparation de l'argent et du plomb porte le nom de *couppellation*.

3° Les minerais de cuivre argentifères sont quelquefois traités par *li-  
quation*. Cette méthode consiste à préparer du *cuivre noir*, puis à fondre ce cuivre avec du plomb qui s'empare de l'argent et qu'on soumet ensuite à la couppellation.

#### I. PROCÉDÉ D'AMALGAMATION.

Il existe deux méthodes d'amalgamation très-différentes : l'une est suivie en Europe, principalement à Freyberg; l'autre est employée en Amérique.

1° AMALGAMATION DE FREYBERG. — Le minerai que l'on exploite à Freyberg contient du sulfure d'argent disséminé dans une grande quantité de pyrite de fer, d'autres sulfures, et d'une gangue saline ou terreuse. On mélange les minerais de telle façon qu'ils contiennent environ 2 millièmes et demi au plus d'argent, et 33 pour 100 de sulfure de fer.

Le mélange une fois préparé présente la composition suivante :

Quartz et sulfate de baryte.....	27,8
Carbonate de chaux.....	5,0
Carbonate de magnésie.....	3,0
Carbonate de fer.....	4,5
Carbonate de cuivre.....	1,2
Carbonate de plomb.....	4,0
Bisulfure de fer.....	28,5
Mispickel.....	19,8
Argent.....	0,2

(M. BERTHIER.)

L'argent se trouve dans le minerai à l'état de sulfure; dans cet état, il ne produirait pas d'amalgame, il est indispensable de le transformer en chlorure. On mélange intimement le minerai avec un dixième de son poids de sel marin, et l'on soumet le mélange au grillage dans un four à réverbère (1); la plus grande partie de l'argent se convertit alors en chlorure, et il se forme en outre des sulfates de soude, de fer, de cuivre, de chaux, de magnésie, de plomb, des chlorures de fer, de cuivre, de l'oxyde de fer, des acides arsénieux, sulfureux, etc.

Après le grillage, le minerai est passé au crible et réduit en une poudre

(1) M. Poumarède a proposé récemment d'ajouter au mélange de minerai et de sel marin, du quartz finement pulvérisé; on éviterait ainsi les pertes par volatilisation d'une partie de l'argent du minerai exploité.

aussi fine que possible dans des moulins qui ressemblent aux moulins à farine.

La poudre ainsi obtenue est placée dans des tonnes qui sont traversées par un axe horizontal : on l'humecte et on la met en contact avec du fer forgé en petites plaques, qui est destiné à réduire le chlorure d'argent (1). On fait tourner ces tonnes pendant une heure; on introduit dans chacune d'elles 500 kilogrammes de minerai grillé en poudre, 150 litres d'eau et 50 kilogrammes de fer forgé en plaquettes. Lorsque la masse a acquis une consistance convenable, on ajoute 250 kilogrammes de mercure, et l'on fait tourner de nouveau les tonnes pendant dix-huit heures. On remplit ensuite presque entièrement les tonnes d'eau, et on les fait tourner plus lentement pour rassembler le mercure. On retire le mercure des tonnes, on fait arriver les boues dans une tonne fixe à axe vertical, et on les soumet pendant vingt à vingt-deux heures à l'action d'un agitateur qui sépare les dernières parties de l'amalgame. On laisse ensuite déposer les boues, et l'on retire, par concentration, le sulfate de soude contenu dans les eaux de lavage.

Comme l'amalgame contient une grande quantité de mercure en excès, on le passe à travers des sacs de toile; le mercure excédant s'écoule, tandis que l'amalgame reste dans les sacs. Le mercure qui s'est écoulé

renferme encore de l'argent; il est mis en réserve pour une autre opération.

L'amalgame sec est formé de 82,35 de mercure, de 17,65 d'argent et d'autres métaux.

Pour retirer l'argent contenu dans l'amalgame, il suffit de le soumettre à la distillation; le mercure se volatilise et l'argent reste.

Cette opération se fait par une véritable distillation *per descensum*.

On place l'amalgame sur des plateaux de fer circulaires dis-

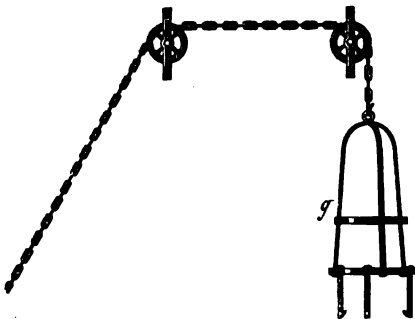


Fig. 46.

posés les uns au-dessus des autres; on recouvre le tout d'une cloche de fer

(1) D'après les expériences de M. Winkler et de MM. Malaguti et Durocher, l'action

qui plonge dans de l'eau; on fait rougir les parois extérieures de la cloche au moyen d'un fourneau qui les entoure (fig. 46). Les vapeurs de mercure se condensent dans la cuve remplie d'eau. La distillation dure sept ou huit heures.

L'alliage qui provient de la distillation de l'amalgame renferme :

Argent.....	69,00
Cuivre.....	28,20
Plomb.....	0,73
Nickel.....	0,34
Arsenic.....	0,40
Antimoine.....	0,30
Mercure.....	0,20

Pour le purifier, on le fond à trois reprises au contact de l'air, afin d'oxyder les métaux étrangers, et l'on obtient un alliage au titre de 750 millièmes, qui est livré dans cet état au commerce.

Il y a quelques années, on a essayé de substituer à l'amalgamation des mattes cuivreuses des méthodes moins dispendieuses dans lesquelles l'emploi du mercure est complètement supprimé. Le procédé appelé *procédé Augustin*, du nom de l'inventeur, consiste à griller en deux fois les mattes réduites en poudre impalpable de manière à décomposer les sulfates qui se forment dans la première période du grillage; on ajoute ensuite dans le four de grillage du sel marin qui fait passer l'argent à l'état de chlorure. La masse refroidie est traitée par une dissolution de sel marin qui dissout le chlorure d'argent; l'argent est précipité par le cuivre métallique et soumis au raffinage ordinaire.

Cette méthode est employée à Freyberg; elle s'applique difficilement aux mattes plombifères qui tendent à s'agglomérer pendant le grillage, en sorte que la chloruration de l'argent devient difficile. De plus, il se forme du chlorure de plomb qui est peu soluble dans la dissolution de sel marin et qui entraîne en se déposant une certaine quantité d'argent.

Dans le procédé de M. Ziervogel, le grillage est conduit avec des précautions particulières, de manière à décomposer les sulfates de fer et de cuivre sans que le sulfate d'argent soit altéré; la matte grillée est reprise par l'eau chaude qui dissout le sulfate d'argent; cette dissolution est ensuite précipitée par le cuivre métallique. Le sulfate de plomb étant insoluble, cette méthode s'applique très-bien aux mattes plombifères.

2° AMALGAMATION AMÉRICAINE. — Ce procédé d'amalgamation, qui diffère beaucoup de celui qu'on suit en Allemagne, a été décrit d'une manière très-précise par M. Boussingault.

Le minerai, bocardé d'abord à sec, est broyé ensuite avec de l'eau, réductrice du fer sur le chlorure d'argent devient beaucoup plus énergique par suite du contact du fer et du mercure; ces deux métaux constituent probablement un couple voltaïque, et le courant électrique ainsi produit tend à opérer la décomposition du chlorure d'argent.



jusqu'à ce qu'il ait acquis une grande finesse. Les boues argentifères que l'on obtient ainsi sont mélangées avec 2 ou 3 pour 100 de sel marin, et abandonnées pendant plusieurs jours dans une grande cuve qui peut contenir jusqu'à 1,200 quintaux du mélange.

On prépare le *magistral*, qui est un mélange d'oxyde de fer et de sulfate de cuivre, en grillant de la pyrite de cuivre réduite en poudre. On ajoute 1 ou 1,5 de magistral pour 100 parties de minerai.

On introduit par fractions, dans la masse, le mercure destiné à former l'amalgame; la quantité de mercure varie avec la richesse du minerai; on emploie en général 6 ou 8 parties de mercure pour 1 partie d'argent à extraire.

On fait piétiner les matières par des chevaux afin de les diviser et de les mélanger exactement.

L'amalgameur observe avec soin l'aspect du mercure : si sa surface est légèrement grise et que le métal se réunisse facilement, c'est que l'amalgameation marche bien; si le mercure est très-divisé et qu'il présente une couleur foncée, c'est qu'on a introduit trop de magistral dans le tas que l'on nomme *tourte* : on dit alors que *la tourte a trop chaud*; il faut ajouter de la chaux pour la *refroidir*.

Si le mercure conserve son brillant et sa fluidité, c'est que le magistral fait défaut : on dit que *la tourte a froid*; il faut la *réchauffer*, et l'on ajoute du magistral.

Au bout de plusieurs jours, l'amalgame est très-divisé et ressemble à de la limaille d'argent; on introduit alors dans la masse une nouvelle quantité de mercure.

Lorsqu'on pense que l'amalgameation est terminée, on ajoute encore du mercure, on fait courir les chevaux pendant deux ou trois heures pour réunir l'amalgame; on le lave à grande eau, on le filtre dans des sacs de coutil, comme dans le procédé allemand, et on le soumet à la distillation.

*Théorie de l'amalgameation américaine.* — Il est assez facile de se rendre compte de la théorie du procédé américain.

Le sulfate de cuivre, en présence du sel marin, se transforme complètement en bichlorure de cuivre; ce composé réagit sur le sulfure d'argent, le change en chlorure d'argent en passant lui-même à l'état de sulfure de cuivre.

Le chlorure d'argent, une fois formé, se dissout dans la liqueur qui contient du chlorure de sodium et produit un sel double qui est facilement réduit par le mercure.

Lorsque le magistral est en excès, il se forme trop de bichlorure de cuivre qui, réagissant sur le mercure et sur l'argent, les transforme en chlorures; c'est pour éviter cet inconvénient que les amalgameurs ajoutent de la chaux, qui décompose une partie du bichlorure de cuivre.

Dans l'amalgameation américaine la perte de mercure est considérable.

On pourrait économiser le mercure en transformant d'abord tout le sulfure d'argent en chlorure par l'action du sel marin et du magistral en excès, et en ajoutant ensuite dans la tourte du fer qui réduirait le chlorure d'argent; le mercure serait alors exclusivement destiné à dissoudre l'argent réduit.

(M. BOUSSINGAULT.)

*Amalgamation à chaud.* — Le procédé d'amalgamation à froid que nous venons de décrire est désigné en Amérique sous le nom de *benefizio de patio*; il a été inventé par Médina, vers le milieu du dix-septième siècle. Il convient aux minerais qui ne sont principalement formés que de sulfure d'argent; ceux qui renferment de l'argent natif ou du chlorure et du bromure d'argent en quantité assez considérable sont soumis à un autre mode de traitement, le *benefizio de cazo*, qui a été imaginé par Alonzo Barba.

Les minerais sont d'abord réduits en poudre fine; on les mélange avec 1/5 ou 1/10 de leur poids de sel marin et on les fait bouillir avec de l'eau et du mercure dans des chaudières de cuivre. Le chlorure et le bromure d'argent se dissolvent dans la dissolution de sel marin et sont décomposés par le cuivre métallique; l'argent réduit s'allie au mercure. On a soin de n'ajouter le mercure que successivement, de manière à ce que la réduction du chlorure et du bromure d'argent s'opère seulement par le cuivre des chaudières et non par le mercure en excès. Après une ébullition de six heures, on retire les matières et l'on ajoute une quantité de mercure égale à celle qu'on a déjà employée et qui ne doit pas dépasser le double du poids de l'argent. L'amalgame devient ainsi plus liquide et se sépare facilement des matières étrangères.

L'amalgamation à chaud produit une perte de mercure qui ne s'élève qu'à 2 ou 3 pour 100 du poids de l'argent. Les résidus de cette opération contiennent du sulfure d'argent qui n'a pas été décomposé en même temps que le chlorure et le bromure; on traite ces résidus par la méthode ordinaire, mais il est inutile d'y ajouter du magistral, car ils contiennent une quantité suffisante de chlorure de cuivre.

## II. TRAITEMENT DES MINERAIS D'ARGENT PAR FONDAGE.

Le traitement des minerais d'argent par fondage a pour objet de préparer des alliages de plomb et d'argent, qui par la coupellation donnent de l'argent pur.

Dans quelques cas les minerais sont assez riches en argent, et assez simples dans leur composition, pour qu'en les introduisant dans une coupelle qui contient du plomb en fusion, il s'opère une véritable scori-fication qui entraîne les matières étrangères et laisse de l'argent pur. Mais lorsque le minerai est très-pauvre en argent et mélangé à une grande quantité de corps étrangers, on le fond avec de la pyrite qui entraîne les sulfures métalliques et tout l'argent contenu dans le minerai.

On obtient ainsi une *matte crue* argentifère et des scories qui contiennent la gangue, les oxydes métalliques, etc.

La matte crue est grillée à plusieurs reprises pour séparer le soufre et le fer; on la fond de nouveau en la mêlant avec des minerais riches, qui forment des scories et augmentent la richesse de la matte.

Par une fusion avec du plomb et des fondants terreux, il se produit des mattes de plomb qui, grillées et fondues de nouveau avec du plomb, donnent un plomb argentifère assez riche pour pouvoir être passé à la coupelle.

Souvent, en ajoutant des matières plumbeuses à chaque fonte, on obtient à chaque opération un plomb d'œuvre et une matte. D'autres fois on désargenté partiellement les mattes en les brassant dans le creuset avec du plomb métallique; ce procédé constitue la *méthode par imbibition*, qui est employée principalement en Hongrie.

Les plombs argentifères sont soumis immédiatement à la coupellation, quand ils sont assez riches; autrement on les enrichit d'abord par la méthode de l'*affleinage par cristallisation*.

**1° COUPELLATION.** — La coupellation permet de retirer l'argent contenu dans le plomb d'œuvre et dans le plomb argentifère, provenant soit du fondage des minerais d'argent, soit de la liqutation, soit du traitement des cendres d'orfèvres.

La coupellation a encore pour but de débarrasser le plomb, du soufre, du cuivre, du fer, de l'antimoine, de l'arsenic, qu'il contient presque toujours, et de l'amener à l'état de protoxyde (litharge), dont le prix est ordinairement supérieur à celui du plomb lui-même.

Pour obtenir ce résultat, il suffit de chauffer l'alliage au rouge et de l'exposer à l'action d'un courant d'air; la litharge qui se forme, étant plus légère que le plomb, se porte à la surface du bain, et s'écoule facilement, tandis que l'argent pur reste au fond de la coupelle.

Cette opération s'exécute dans un four à réverbère particulier, dont la sole est remplacée par une vaste coupelle (*fig. 47*). Cette coupelle, qui se faisait autrefois avec des cendres d'os et des cendres de bois mélangées de  $\frac{1}{4}$  de chaux, se construit actuellement avec un mélange d'argile et de calcaire, ou avec de la marne. Elle doit présenter une grande résistance à l'érosion, et s'imbiber difficilement d'oxyde de plomb; il faut éviter avec soin qu'il ne se trouve dans le calcaire aucune substance réductrice qui nuirait à l'action oxydante de l'air.

La partie supérieure de la sole présente une échancrure qui laisse couler l'oxyde de plomb fondu.

La voûte G du fourneau est une sorte de couvercle de forte tôle de fer recouverte d'argile; elle est ordinairement mobile; on l'enlève avec une grue afin de pouvoir plus facilement reconstruire la sole à chaque opération.

La voûte est d'ailleurs assez basse pour que la flamme du foyer lèche constamment la surface du métal fondu et en détermine l'oxydation; pour activer l'oxydation, on se sert d'une ou de plusieurs tuyères *t, t* qui dirigent un courant d'air forcé sur la surface du bain métallique.

Lorsque la coupelle est préparée, on la couvre d'un lit de paille pour que les lingots de plomb ne la déforment pas pendant le chargement; on

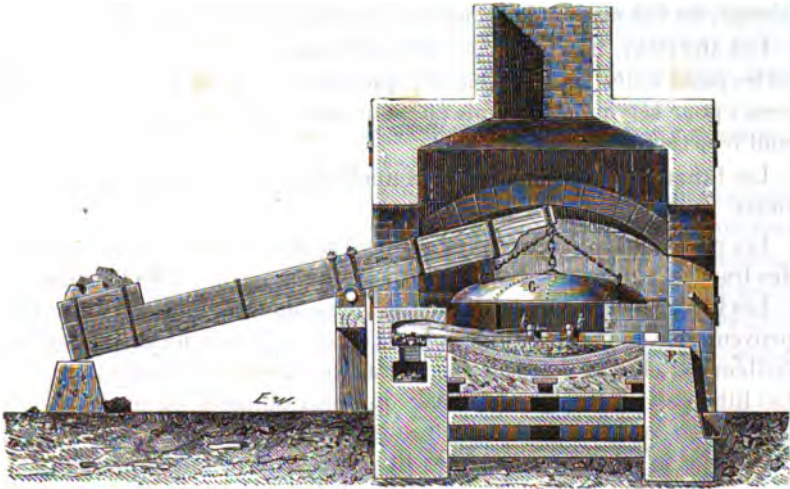


Fig. 47.

abaisse la voûte et l'on pousse le feu lentement; la fusion du plomb dure environ dix-huit heures.

Il se forme d'abord sur le bain une croûte épaisse de sulfure qui se grille peu à peu; on enlève au bout de deux ou trois heures les parties qui sont restées solides et que l'on nomme *abzugs*. Bientôt les sulfures que le plomb tient en dissolution s'unissent aux oxydes qui se forment pendant le grillage, et produisent des oxysulfures à base de plomb, de cuivre, d'antimoine et d'arsenic.

Ces oxysulfures, que l'on nomme *abstrichs*, sont noirs et visqueux; on les enlève avec un râble, en les épaisissant toutefois avec de la brasque formée d'argile et de charbon pulvérisé; ce dernier corps détermine la séparation du plomb contenu dans les abstrichs.

Peu à peu les abstrichs se décolorent, parce que les sulfures disparaissent, et après six ou huit heures on obtient les premières *litharges*, que l'on nomme *litharges sauvages*. A ce moment les fumées blanches qui s'étaient d'abord produites et qui étaient dues principalement à la volatilisation des sulfates, disparaissent, et l'on peut voir distinctement des taches huileuses de litharge qui se réunissent les unes aux autres à la surface du bain et que le vent des soufflets pousse continuellement sur le devant du fourneau. L'affineur doit alors pratiquer, à l'aide d'une espèce de scie, sur le devant de la coupelle, une ouverture assez profonde pour laisser écouler la litharge qui recouvre le plomb.

Lorsque la plus grande partie du plomb est oxydée, la litharge ne se forme plus que lentement; on élève la température, et l'argent devient

tout à coup très-brillant : c'est ce phénomène que l'on connaît sous le nom d'*éclair* et qui indique que la coupellation est terminée.

Les produits de la coupellation sont donc l'argent, les abstrichs, les abzugs, les litharges et les coupelles imbibées d'oxyde de plomb.

Les abstrichs, les abzugs, les débris de coupelles ne sont pas perdus : on les passe à des fontes spéciales ; quelquefois on les mêle avec les minerais pour servir de fondants ou pour leur ajouter du plomb quand ils sont trop riches en argent.

Les litharges provenant de la coupellation présentent plusieurs variétés.

Les premières litharges qui se forment après les abstrichs contiennent des traces d'antimoine, d'arsenic et de cuivre. (M. BERTHIER.)

Les litharges marchandes présentent des couleurs assez variables ; elles peuvent être jaunes ou rouges. Les litharges jaunes ne se vendent pas facilement ; elles se forment en général par un refroidissement brusque. Les litharges rouges, qui sont beaucoup plus estimées, se produisent en soumettant les litharges à un refroidissement très-lent.

Pendant le refroidissement des litharges, il se manifeste souvent dans la masse des espèces d'explosions dues au dégagement subit de l'oxygène que l'oxyde de plomb avait dissous pendant sa fusion : on se rappelle, en effet, que la litharge fondue peut, comme l'argent pur, dissoudre l'oxygène et le laisser dégager par le refroidissement.

Quand on approche de la fin de la coupellation, il se forme des litharges que l'on appelle *riches*, qui renferment de l'argent métallique et que l'on doit réduire pour obtenir des plombs argentifères dont on retire l'argent par une nouvelle coupellation.

Lorsque le plomb d'œuvre est impur et que l'on trouve facilement à placer les litharges dans le commerce, on charge en une seule fois tout le plomb sur la sole du four, qui doit alors avoir de grandes dimensions ; toutes les matières étrangères passent dans les abzugs, les abstrichs et les litharges noires.

Quand, au contraire, le plomb est très-pur, et même quand il est impur et qu'on trouve difficilement à écouler les litharges, on emploie de petits fours à coupelle (méthode anglaise) au fur et à mesure que la litharge se forme et s'écoule hors du fourneau, on *file du plomb*, c'est-à-dire qu'on introduit dans la coupelle de nouvelles quantités de plomb d'œuvre : l'opération, au lieu de durer un ou deux jours, se prolonge pendant plusieurs semaines. Si le plomb est très-pur, on obtient encore des litharges marchandes ; dans le cas contraire, on réduit les litharges à l'état de plomb marchand dans des fourneaux à manche ordinaires, des fourneaux écossais ou des fours à réverbère dont la sole est recouverte d'une couche de charbon.

*Raffinage de l'argent.* — L'argent de coupelle n'est pas pur ; pour le purifier, on doit le soumettre au raffinage.

Cette opération s'exécute dans une petite coupelle de la même forme que les grandes, et qui est chauffée dans un petit fourneau à réverbère. On fait arriver à la surface du métal un courant d'air à l'aide d'un soufflet. Les métaux étrangers s'oxydent, viennent se rendre à la surface de l'argent, et forment des crasses que l'on enlève ou qui s'imbibent à travers les coupelles. Le bain doit être remué de temps en temps pour faciliter l'oxydation.

On arrête l'opération quand il ne se forme plus de taches à la surface de l'argent; le métal peut alors être considéré comme pur.

2° AFFINAGE PAR CRISTALLISATION. — Les plombs pauvres, qui contiennent moins de 200 grammes d'argent par 1,000 kilogrammes, ne peuvent être passés à la coupelle avec bénéfice, parce que les frais de coupellation ne seraient pas couverts par la valeur de l'argent qu'on en retirerait.

Il s'agissait donc de trouver un procédé qui permet de concentrer dans une petite quantité de métal tout l'argent contenu dans une grande masse de plomb.

On savait depuis longtemps que du plomb argentifère fondu, puis refroidi lentement, se partage en deux portions inégalement riches en argent; la portion refroidie en premier lieu contient moins d'argent que la dernière. Cette observation fut utilisée par un Anglais nommé Pattinson. La méthode que nous allons décrire peut s'appliquer à des plombs qui ne renferment que 5 ou 6 grammes d'argent par 100 kilogrammes. Elle est fondée sur la propriété que possède un alliage d'argent et de

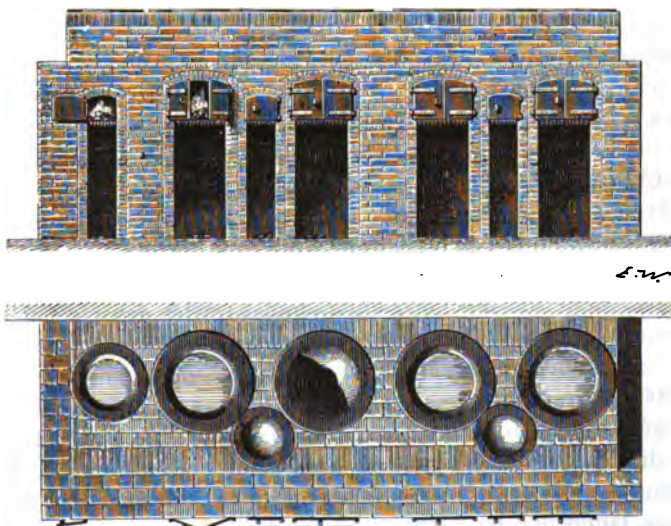
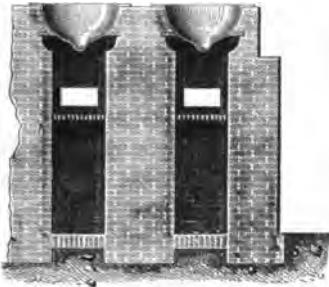


Fig. 48.

plomb d'être plus fusible que chacun des deux métaux qui constituent cet alliage. En Angleterre, l'opération s'exécute de la manière suivante :

On dispose une série de sept chaudières en tôle, quatre grandes et trois petites (*fig. 48*), placées au-dessus de cinq fourneaux à grilles. Les grandes chaudières ont de 1 mètre à 1<sup>m</sup>,20 de diamètre, sur une profondeur de 65 centimètres; elles ont la forme indiquée par la figure 49.

On amène par la voie du mélange tous les plombs pauvres à une teneur commune de 300 grammes d'argent pour 1,000 kilogrammes. On introduit 7,000 kilogrammes de plomb argentifère dans la quatrième chaudière; on les fait fondre, puis on laisse refroidir graduellement la masse, de telle sorte que les cristaux de plomb qui se forment par le refroidissement tombent au fond de la chaudière; un ouvrier muni d'une grande cuiller de fer percée de trous comme une écumoire pêche ces



*Fig. 49.*

cristaux, les égoutte soigneusement, et les jette dans la chaudière n° 5. Quand on a ainsi retiré de la chaudière n° 4, 5,000 kilogrammes de cristaux, ce que l'on reconnaît au moyen d'une tige de fer graduée, on verse dans la chaudière n° 3 les 2,000 kilogrammes restants.

Les 5,000 kilogrammes de cristaux que l'on a enlevés ne contiennent plus que 150 grammes d'argent par 1,000 kilogrammes, tandis que les 2,000 kilogrammes que l'on a versés dans la troisième chaudière contiennent 600 grammes d'argent par 1,000 kilogrammes.

On charge de nouveau la quatrième chaudière avec du plomb contenant 300 grammes d'argent par 1,000 kilogrammes, et l'on soumet ce plomb à l'opération que nous venons de décrire.

Lorsque la cinquième chaudière est pleine de cristaux de plomb contenant 150 grammes d'argent par 1,000 kilogrammes, on opère sur cette chaudière comme on l'a fait avec la quatrième, c'est-à-dire que l'on retire 5,000 kilogrammes de cristaux de plomb que l'on jette dans la sixième chaudière, et les 2,000 kilogrammes restants sont versés dans la quatrième chaudière. Cette fois les 5,000 kilogrammes rejetés dans la sixième ne contiennent plus que 75 grammes d'argent par 1,000 kilogrammes, et les 2,000 kilogrammes versés dans la quatrième en contiennent 300 grammes par 1,000 kilogrammes.

On opère sur la troisième comme sur la quatrième et la cinquième, c'est-à-dire que l'on en retire 5,000 kilogrammes qui sont rejetés dans la quatrième chaudière et qui ne contiennent que 300 grammes par 1,000 kilogrammes, tandis que les 2,000 kilogrammes restants que l'on verse dans la deuxième chaudière en contiennent 1,200 grammes par 1,000 kilogrammes.

On continue ainsi de chaudière en chaudière, de sorte que la septième chaudière contient du plomb qui ne renferme plus que 37 grammes d'ar-

gent par 1,000 kilogrammes ; et lorsqu'on retire de cette chaudière 5,000 kilogrammes de cristaux, ceux-ci ne contiennent plus que 12 à 15 grammes d'argent par 1,000 kilogrammes.

La première chaudière reçoit du plomb qui contient 2<sup>mil</sup>,400 d'argent par 1,000 kilogrammes, et les 2,000 kilogrammes qu'on en retire à la fin contiennent 4<sup>mil</sup>,800 d'argent.

En résumé, le plomb, en passant d'une chaudière à l'autre, s'enrichit du double en allant vers le n° 4, et s'appauvrit de moitié en allant vers le n° 7.

Les 5,000 kilogrammes de cristaux que l'on retire de la septième chaudière sont fondus et mis en lingots : on donne à ce métal le nom de *plomb pauvre* ; les 2,000 kilogrammes qui sortent de la première chaudière forment le *plomb riche*, on le passe à la coupelle.

Nous devons faire observer que le procédé d'affinage par cristallisation est surtout applicable aux plombs qui ne contiennent pas de zinc, d'antimoine ou de fer. Lorsque le plomb est allié à des métaux étrangers, on le purifie en le chauffant dans un four à réverbère ; le zinc, l'antimoine et le fer s'oxydent avant le plomb et passent dans les scories.

### III. TRAITEMENT DU CUIVRE ARGENTIFÈRE PAR LIQUATION.

On retire quelquefois l'argent contenu dans les minerais de cuivre par une méthode qui porte le nom de *liquation*.

L'opération est très-longue et compliquée dans la pratique ; la théorie en est au contraire assez simple : elle repose sur ce que le plomb a plus d'affinité pour l'argent que le cuivre, et sur la grande différence de fusibilité du cuivre et du plomb.

On commence par faire fondre le cuivre noir avec addition de plomb dans un fourneau à manche ou à réverbère.

L'alliage doit contenir 500 fois autant de plomb que d'argent, et 10 ou 11 parties de plomb pour 3 de cuivre. On soumet cet alliage à l'action d'une chaleur modérée ; il entre en fusion et se divise en deux parties : il se forme un premier alliage fusible qui s'écoule et qui est composé de 12 équivalents de plomb, de 1 équivalent de cuivre et de tout l'argent que contenait la masse ; il se produit un second alliage solide, formé de 12 équivalents de cuivre contre 1 équivalent de plomb. (M. KARSTEN.)

Le premier alliage est soumis à la coupellation, et donne de l'argent.

Le second alliage est grillé ; il se forme de l'oxyde de plomb qui s'écoule sur la sole du fourneau, et, après vingt-cinq ou vingt-six heures, il reste des pains de cuivre très-oxydé que l'on raffine pour en retirer du cuivre rosette.

Le traitement par liquation des cuivres argentifères est presque partout abandonné et remplacé par l'amalgamation saxonne, que l'on exécute, soit sur les mattes cuivreuses, soit sur le cuivre noir réduit en poudre.



Pour pulvériser le cuivre noir, on le chauffe au rouge dans des fours à réverbère, et on le porte en cet état sous les pilons d'un bocard de fonte. Souvent aussi on remplace les plaquettes de fer introduites dans les tonneaux, par des grenailles de cuivre noir.

---

## OR.

ÉQUIVALENT : Au = 1229,16.

---

L'or a une couleur jaune un peu rougeâtre ; il est très-brillant et peut prendre un beau poli. Lorsqu'il est réduit en feuilles très-minces, il paraît vert par transmission et rouge par réflexion. Quand il est réduit en poudre très-fine, il est d'un jaune violacé.

L'or cristallise en pyramides quadrangulaires ou en octaèdres ; il se trouve dans la nature sous différentes formes qui dérivent du cube. Il est moins dur que l'argent et presque aussi mou que le plomb ; on lui donne de la dureté en l'alliant avec une petite quantité de cuivre.

L'or est le plus malléable et le plus ductile de tous les métaux. On peut le réduire en feuilles d'un dix-millième de millimètre d'épaisseur ; 5 centigrammes d'or peuvent être tirés en un fil long de 162<sup>m</sup>,419. La ténacité de l'or est moins grande que celles du fer, du cuivre, du platine et de l'argent.

L'or se contracte beaucoup plus que les autres métaux en passant de l'état liquide à l'état solide. La densité de l'or fondu est égale à 19,258, et devient 19,367 par l'écroutissage.

L'or entre en fusion à 32° du pyromètre de Wedgwood : cette température correspond à peu près à 1100° du thermomètre à air. L'or, à l'état liquide, paraît vert.

Il est à peu près fixe à la température la plus élevée qu'on puisse produire dans les fourneaux ordinaires ; mais il se volatilise sensiblement au foyer d'un grand miroir ardent ou à la flamme du chalumeau à oxygène et hydrogène ; il se réduit en vapeur quand on l'expose en feuilles très-minces à l'action d'une forte batterie ou d'une pile voltaïque très-puissante.

L'or très-divisé devient incandescent dans un courant de gaz hydrogène, lorsqu'on le chauffe à 50°.

Il partage avec le platine, l'argent, le fer, etc., la propriété de se souder à lui-même sans fusion préalable. Si, après l'avoir précipité de ses dissolutions par le fer, on le lave et on le comprime fortement à la presse hydraulique, il se change en une masse cohérente, ductile et malléable qu'on peut forger, laminier ou étirer en fil.

En comprimant et en martelant un mélange d'or et d'argent en poudre, on produit un *damassé* qu'il serait impossible d'obtenir par la fusion de ces deux métaux.

(M. FOURNET.)

L'or est un des métaux les moins altérables que l'on connaisse. Il résiste à l'action prolongée de l'air, de l'oxygène, de l'eau, des acides sul-

furique, azotique et chlorhydrique. Mais l'acide sélénique l'attaque en se transformant en acide sélénieux.

L'acide azotique mêlé avec les acides chlorhydrique, iodhydrique, bromhydrique, etc., forme des *eaux régales* qui dissolvent l'or en le transformant en chlorure, iodure et bromure.

L'or est aussi dissous par des mélanges d'acide chlorhydrique avec certains acides, tels que les acides chromique, sélénique, etc., qui peuvent dégager du chlore avec l'acide chlorhydrique. En général, tout mélange qui produit du chlore peut attaquer l'or.

Dans les arts, on emploie pour dissoudre l'or une eau régale formée de 1 partie d'acide azotique et de 4 parties d'acide chlorhydrique.

Le chlore attaque l'or même à froid et produit du chlorure d'or. L'or en feuilles minces se dissout rapidement dans l'eau de chlore.

Le brome dissout l'or ; l'iode n'exerce pas d'action sur ce métal.

Les alcalis n'attaquent l'or ni par voie sèche ni par voie humide ; toutefois, lorsqu'on les chauffe avec ce métal au contact de l'air, on constate une absorption d'oxygène et la formation d'un aurate alcalin.

L'or n'est pas oxydé par le chlorate de potasse ; il est attaqué par le nitre en fusion.

(M. TENNANT.)

Le carbone, le soufre et le sélénium n'exercent aucune action sur l'or, même sous l'influence de la température la plus élevée.

L'or n'est pas terni par l'acide sulfhydrique.

Les persulfures alcalins attaquent l'or par voie sèche ou par voie humide et le transforment en sulfure.

Les monosulfures alcalins n'agissent sur l'or qu'au contact de l'air et après qu'ils se sont changés en persulfures.

Le phosphore, l'arsenic, l'antimoine se combinent avec l'or sous l'influence de la chaleur.

L'or donne aux verres une coloration rose.

On emploie l'or très-divisé pour décorer le verre ou la porcelaine : pour obtenir l'or en poudre destiné à cet usage, on peut le précipiter de sa dissolution dans l'eau régale par du sulfate de protoxyde de fer. On emploie pour certaines dorures l'or divisé qu'on obtient en broyant avec du miel de l'or réduit en feuilles. L'or préparé par cette dernière méthode est ordinairement placé en couches minces dans des coquilles, ce qui lui fait donner le nom d'*or en coquilles*.

PRÉPARATION DE L'OR A L'ÉTAT DE PURETÉ. — L'or à  $\frac{1000}{1000}$ , c'est-à-dire chimiquement pur, peut être obtenu par la méthode suivante : On dissout une pièce d'or dans une eau régale faite avec 1 partie d'acide azotique à 20° de l'aréomètre et 4 parties d'acide chlorhydrique du commerce. On filtre la liqueur, pour la séparer du chlorure d'argent qui s'est formé, et l'on y ajoute un excès de protochlorure d'antimoine dissous dans un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique. L'or se précipite au bout de quelques heures, surtout lorsqu'on chauffe légèrement la liqueur, sous la forme de petites lames cohérentes qui se rassemblent

rapidement. On le lave d'abord avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau distillée, et on le fond dans un creuset de terre avec une petite quantité de nitre et de borax. (M. LEVOL.)

## COMBINAISONS DE L'OR AVEC L'OXYGÈNE.

L'or forme avec l'oxygène un protoxyde  $Au^2O$  et un peroxyde  $Au^2O^2$ . Ce peroxyde fonctionne comme un véritable acide; on lui donne ordinairement le nom d'*acide aurique*.

Quelques chimistes admettent l'existence d'un oxyde d'or intermédiaire,  $Au^2O^2$ .

PROTOXYDE D'OR.  $Au^2O$ .

Au <sup>2</sup> .....	2458,32	.....	96,09
O.....	100,00	.....	3,91
	<u>2558,32</u>		<u>100,00</u>

Le protoxyde d'or a été découvert par Berzelius et étudié par M. Figuier.

Cet oxyde se présente sous la forme d'une poudre brune ou d'un violet foncé, insoluble, inaltérable à la lumière et inattaquable par les oxacides les plus puissants. Desséché à 100°, le protoxyde d'or est d'un violet bleuâtre; à 250°, il se décompose en oxygène et en or. Il forme avec l'acide chlorhydrique du perchlorure d'or et un dépôt brun foncé d'or métallique, avec les acides bromhydrique et iodhydrique un protobromure et un proto-ioduré d'une couleur brune foncée. Les alcalis caustiques dissolvent le protoxyde d'or, mais seulement au moment de sa précipitation; cet oxyde forme avec l'ammoniaque un composé fulminant.

PRÉPARATION. — Le protoxyde d'or peut être obtenu en décomposant le protochlorure d'or par une dissolution étendue de potasse; une partie du protoxyde forme un précipité violet foncé, le reste se dissout dans l'alcali qu'il colore en jaune. On le précipite de cette dissolution alcaline sous la forme d'une gelée d'un violet foncé, en saturant incomplètement la liqueur par l'acide azotique.

On prépare aussi le protoxyde d'or en versant une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure dans une dissolution étendue et neutre de perchlorure d'or employée en léger excès; le mélange, porté à l'ébullition, laisse déposer du protoxyde d'or. (M. FIGUIER.)

ACIDE AURIQUE.  $Au^2O^2$ .

Au <sup>2</sup> .....	2458,32	.....	89,12
O <sup>2</sup> .....	300,00	.....	10,88
	<u>2758,32</u>		<u>100,00</u>

L'acide aurique hydraté se présente avec une couleur tantôt brune,

tantôt jaune pâle. Il est insoluble dans l'eau; la lumière le réduit assez rapidement. Il se décompose vers 245° en or et en oxygène. L'hydrogène ne le réduit qu'à l'aide d'une légère chaleur. Le charbon et l'oxyde de carbone le ramènent rapidement à l'état métallique; l'alcool bouillant le décompose et en sépare de l'or.

Les acides azotique, sulfurique, acétique, ne le dissolvent qu'en petite quantité; l'eau le précipite de ces dissolutions. Presque tous les acides organiques le ramènent à l'état métallique; l'acide oxalique opère cette réduction très-facilement, en se changeant en acide carbonique. Les acides chlorhydrique, iodhydrique, dissolvent l'acide aurique et forment du chlorure ou de l'iodure d'or.

L'acide aurique hydraté se dissout facilement, même à froid, dans la potasse et la soude et produit des aurates qui peuvent cristalliser.

Les aurates de potasse et de soude sont solubles dans l'eau; leur dissolution est d'un jaune brun; ces sels sont décomposés par les acides, et donnent un précipité jaune d'acide aurique hydraté.

Les aurates de magnésie, de zinc, etc., sont insolubles dans l'eau, et peuvent être préparés par double décomposition.

L'ammoniaque forme avec l'acide aurique un composé fulminant.

PRÉPARATION. — On prépare l'acide aurique en précipitant le chlorure d'or par la magnésie ou l'oxyde de zinc; il se forme des aurates de magnésie ou de zinc qui sont insolubles; ces sels, traités à froid par l'acide azotique étendu, sont décomposés et donnent de l'acide aurique.

(PELLETIER.)

On obtient facilement l'acide aurique par le procédé suivant : On dissout le perchlorure d'or dans l'eau, on le sature aussi exactement que possible par le carbonate de soude, et l'on maintient la liqueur à l'ébullition pendant une demi-heure. La plus grande partie de l'or se sépare à l'état d'acide aurique, d'un brun foncé; l'autre partie reste dans la liqueur. En ajoutant à la dissolution une nouvelle quantité de carbonate de soude, et en la saturant exactement par l'acide sulfurique, on obtient par l'ébullition le reste de l'acide aurique sous la forme d'un précipité jaune clair. L'acide aurique ainsi obtenu est un hydrate ayant pour formule :  $Au^2O^3, 10HO$ ; le précipité brun foncé a pour composition :  $Au^2O^3, 8HO$ .

(M. FIGUIER.)

Comme la préparation de l'acide aurique présente des difficultés, nous donnons un procédé qui permet d'obtenir l'acide aurique très-pur, et nous ferons connaître quelques propriétés nouvelles des aurates.

(FREMY.)

Le perchlorure d'or est décomposé par une dissolution de potasse pure. Si la dissolution est concentrée, elle se colore d'abord en rouge brun et laisse ensuite précipiter un corps jaune et amorphe que l'on pourrait prendre pour de l'acide aurique. Le précipité n'est pas, cependant, de l'acide aurique; car, lorsqu'on le lave, il finit par se dissoudre complètement dans l'eau.

On ajoute dans la liqueur assez de potasse pour redissoudre complètement le précipité, et l'on porte le liquide à l'ébullition pendant un quart d'heure environ. La dissolution qui, d'abord, était d'un brun foncé, se décolore peu à peu et prend une teinte d'un jaune clair. Pendant cette ébullition, en présence d'un grand excès de potasse, le perchlorure d'or s'est transformé complètement en aurate de potasse.

Si l'on négligeait les précautions indiquées précédemment, il serait impossible d'obtenir de l'acide aurique pur. Ainsi, lorsqu'on arrête l'ébullition au moment où la liqueur conserve encore une coloration rouge assez intense, si l'on traite ensuite la dissolution par un acide pour obtenir l'acide aurique, le précipité présente bien quelques-unes des propriétés de l'acide aurique; mais, par des lavages prolongés, il se dissout dans l'eau, et l'on reconnaît, en le soumettant à l'analyse, qu'il contient du chlore.

On voit donc, d'après ce qui précède, que la potasse, en réagissant sur le perchlorure d'or, change ce composé en un oxychlorure jaune qui peut se dissoudre dans la potasse en la colorant en jaune brun, et être précipité de cette dissolution par les acides. Cet oxychlorure se distingue de l'acide aurique par sa solubilité dans l'eau pure; il se transforme, du reste, très-facilement en aurate de potasse sous l'influence d'un excès d'alcali. Lorsqu'on fait bouillir le perchlorure d'or avec de la potasse, pour obtenir l'aurate de potasse, au moment où la liqueur se décolore, il se forme un précipité noir qui n'est autre chose que de l'or très-divisé; cette réduction peut être due à la présence des corps organiques que la potasse contient souvent, ou mieux à la décomposition d'une certaine quantité de protochlorure d'or mêlé avec le perchlorure, et qui, par l'action des alcalis, donne un aurate alcalin et un dépôt d'or très-divisé.

Lorsqu'on a produit l'aurate de potasse par la méthode qui vient d'être décrite, il s'agit d'en retirer l'acide aurique. Dans ce but on verse dans la liqueur un léger excès d'acide sulfurique qui précipite l'acide aurique; le précipité est jeté sur un filtre, puis lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par les sels de baryte. L'acide aurique ainsi obtenu n'est pas absolument pur; il retient encore une petite quantité de potasse dont on reconnaît la présence en soumettant l'acide aurique à l'action de la chaleur: dans ce cas, l'acide métallique se décompose et laisse un résidu d'or métallique qui, traité par l'eau, rend la liqueur alcaline.

Pour enlever à l'acide aurique les dernières traces de potasse, on le traite par l'acide azotique très-concentré, qui dissout facilement l'acide aurique, comme Proust l'a démontré. En ajoutant ensuite dans cette dissolution une certaine quantité d'eau, l'acide aurique se précipite aussitôt et peut être amené à un état de pureté absolue par des lavages suffisamment prolongés.

L'acide aurique ainsi obtenu présente d'une manière très-nette les

propriétés générales des acides métalliques ; il se combine avec presque toutes les bases, et est insoluble dans la plupart des acides.

Cependant l'acide azotique concentré le dissout complètement ; mais la liqueur que l'on obtient ainsi ne doit pas être considérée comme une véritable combinaison saline d'acide aurique et d'acide azotique : en effet, soumise à l'évaporation dans le vide, elle n'abandonne pas de cristaux, et lorsque l'excès d'acide azotique s'est dégagé, l'acide aurique se précipite. Cette dissolution d'acide aurique dans l'acide azotique, traitée par l'eau, laisse déposer l'acide aurique, et lorsque la liqueur est suffisamment étendue, il ne reste plus de trace d'acide métallique en dissolution.

L'acide aurique se dissout immédiatement dans les acides chlorhydrique et bromhydrique : lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide iodhydrique, on constate la décomposition mutuelle des deux acides ; il se dégage des vapeurs d'iode, et l'or se précipite à l'état métallique.

L'acide fluorhydrique ne dissout pas de traces d'acide aurique ; il se comporte, dans ce cas, comme un véritable oxacide.

L'acide aurique se dissout rapidement dans la potasse et la soude.

#### AURATE DE POTASSE. $\text{KO}, \text{Au}^{\text{O}}_3$ .

On a obtenu l'aurate de potasse cristallisé en évaporant d'abord à feu nu, et ensuite dans le vide, une dissolution d'acide aurique pur dans de la potasse également pure et employée en léger excès ; lorsque la liqueur est très-concentrée, elle laisse cristalliser de l'aurate de potasse, qui se dépose alors en petites aiguilles mamelonnées et à peine colorées en jaune : souvent la liqueur se prend en masse par une légère agitation. Pour débarrasser les cristaux d'aurate de potasse d'une certaine quantité de potasse libre ou carbonatée qu'ils retiennent souvent, on doit les laver rapidement avec de l'eau distillée froide, ou mieux faire cristalliser le sel une seconde fois : les cristaux sont ensuite placés sur de la porcelaine dégourdie et desséchés dans le vide.

Pendant l'évaporation de l'aurate de potasse, il se précipite ordinairement une certaine quantité d'or métallique que l'on sépare par décantation.

L'aurate de potasse est très-soluble dans l'eau et donne à ce liquide une coloration légèrement jaunâtre ; sa réaction est fortement alcaline : presque tous les corps organiques réduisent l'aurate de potasse et déterminent la précipitation de l'or à l'état métallique : en modérant l'action des corps réducteurs sur l'aurate de potasse, il a été impossible d'obtenir des combinaisons de potasse avec les oxydes d'or moins oxygénés que l'acide aurique.

L'aurate de potasse, chauffé légèrement, se décompose avec une sorte de décrépitation, dégage de l'oxygène, de l'eau, et laisse un résidu d'or métallique et de potasse qui contient ordinairement du peroxyde de potassium.

L'analyse de l'aurate de potasse ne présente pas de difficulté ; en chauffant, en effet, ce sel dans un tube communiquant avec une petite cloche graduée, on a pu apprécier directement la quantité d'oxygène contenue dans l'acide aurique : le résidu, formé d'or métallique et de potasse, a été analysé par les méthodes ordinaires.

L'aurate de potasse est représenté par la formule :  $\text{KO, Au}^2\text{O}^3, 6\text{HO}$ .

On doit donc admettre que, dans les aurates neutres, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est celui de 3 à 1.

L'aurate de potasse donne des précipités dans la plupart des sels métalliques : les aurates ainsi formés sont donc insolubles dans l'eau. Plusieurs aurates insolubles se dissolvent dans un excès de précipitant ; en traitant l'aurate de potasse par le chlorure de calcium, on obtient un précipité blanc d'aurate de chaux qui se dissout entièrement dans le chlorure de calcium.

L'aurate de potasse peut former un bain de dorure électrique, mais il ne peut être employé pour dorer par le procédé dit *au trempé*.

Lorsque l'on place, en effet, des lames de cuivre dans une dissolution chaude d'aurate de potasse, l'or se précipite sous la forme d'une poudre noire qui n'adhère pas au cuivre. Il est donc probable que dans la dorure au trempé, le composé d'or qui se forme par réaction du bicarbonate alcalin sur le chlorure d'or n'est pas de l'aurate de potasse.

*Action du sulfite de potasse sur l'aurate de potasse.* — Le sulfite de potasse, qui réduit si facilement, comme on le sait, le perchlorure d'or, agit d'une manière toute spéciale sur l'aurate de potasse. Lorsqu'on verse goutte à goutte du sulfite de potasse dans une dissolution d'aurate de potasse qui a été rendue préalablement alcaline, on voit la liqueur se colorer d'abord en brun et laisser presque aussitôt déposer un sel qui cristallise en belles aiguilles jaunes. On a donné à ce sel le nom d'*aurosulfite de potasse*.

L'aurosulfite de potasse est presque insoluble dans une dissolution alcaline ; mais, si on le met en contact avec de l'eau pure, il se dissout en se décomposant, dégage de l'acide sulfureux, donne d'abord une dissolution entièrement incolore, qui, ensuite, laisse déposer de l'or métallique.

Lorsqu'on met de l'aurosulfite de potasse en contact avec de l'eau bouillante, les phénomènes de décomposition sont beaucoup plus rapides, et les parois du vase de verre dans lequel se produit l'ébullition se recouvrent d'une couche d'or brillante.

Les acides décomposent immédiatement l'aurosulfite de potasse, dégagent de l'acide sulfureux et déterminent la précipitation de l'or métallique.

Les substances organiques réduisent l'aurosulfite de potasse.

Lorsque ce sel a été desséché dans le vide, on peut le conserver deux ou trois mois dans des flacons bien bouchés ; mais il est impossible de le conserver plus longtemps.



Ce sel se décompose spontanément, dégage de l'acide sulfurique, et laisse un résidu d'or métallique et de sulfate de potasse.

L'aurosulfite de potasse se décompose très-vivement lorsqu'on le chauffe : il donne également, dans ce cas, un résidu d'or métallique et de sulfate de potasse.

Ce sel peut être représenté par la formule suivante :



Il contient, comme on le voit, les éléments de l'aurate et du bisulfite de potasse ; mais lorsque l'on consulte le mode de production, les propriétés et la composition de l'aurosulfite de potasse, on est porté à considérer ce sel comme résultant de la combinaison de la potasse avec un acide ternaire formé d'or, de soufre et d'oxygène. (FRÉMY.)

#### OXYDE D'OR INTERMÉDIAIRE.

Quelques chimistes admettent l'existence d'un oxyde d'or intermédiaire entre le protoxyde d'or et l'acide aurique.

Cet oxyde aurait pour formule  $\text{Au}^2\text{O}^3$ , et prendrait naissance par la réaction du perchlorure d'étain ou de certaines matières organiques sur le perchlorure d'or.

M. Figuier a aussi annoncé l'existence d'un acide plus oxygéné que l'acide aurique.

Ces deux degrés d'oxydation sont peu connus, et leur étude réclame de nouvelles recherches.

#### OR FULMINANT.

On connaît deux espèces d'or fulminant : l'une contient du chlore, l'autre n'en contient pas.

##### *Or fulminant ne contenant pas de chlore.*

Lorsqu'on fait digérer de l'acide aurique avec de l'ammoniaque, on obtient un corps de couleur grise qui détone par le choc, par le frottement, par l'action d'une faible chaleur, et souvent même spontanément ; toutefois ce corps peut être décomposé sans détonation, lorsqu'on le chauffe avec 20 ou 30 fois son poids de sulfate de potasse, d'oxyde de cuivre ou de massicot.

Ce corps parait être représenté par l'une des deux formules suivantes :  $(\text{AzH}^3)^2, \text{Au}^2\text{O}^3, \text{HO} = \text{AzH}^3, \text{Au}^2\text{Az}, 4\text{HO}$ . (M. DUMAS.)

##### *Or fulminant contenant du chlore.*

Lorsqu'on fait digérer du chlorure d'or avec un excès d'ammoniaque, on obtient un corps jaune, fulminant comme le précédent. Ce corps présente la composition suivante :

Or.....	73,0
Chlore.....	4,5
Azote.....	9,8
Hydrogène.....	2,2
Oxygène.....	10,5

100,0 (M. DUMAS.)

Cet or fulminant, traité par un mélange d'ammoniaque et de potasse caustique, laisse un résidu identique avec le précipité fulminant préparé avec l'acide aurique et l'ammoniaque.

POURPRE DE CASSIUS.

On donne le nom de *pourpre de Cassius* au précipité d'un rouge pourpre que l'on obtient en traitant du chlorure d'or par un mélange de protochlorure et de bichlorure d'étain. Le précipité qui se forme dans une liqueur concentrée a une couleur brune.

Cette substance a été découverte par Cassius, à Leyde, en 1683; elle a été soumise à un très-grand nombre de recherches, et cependant sa véritable nature n'est peut-être pas encore bien connue.

Proust la considérait comme un mélange d'or et d'étain métallique.

D'après M. Buisson, le pourpre de Cassius ne serait qu'un mélange en proportions variables d'acide stannique et d'or métallique dans un grand état de division.

Berzelius a longtemps considéré le pourpre de Cassius comme un mélange variable d'or, d'étain, d'acide stannique, et d'une combinaison de protoxyde d'étain avec un oxyde d'or intermédiaire,  $Au^2O^2$ , inconnu à l'état de liberté; mais le même chimiste admit ensuite, d'après les expériences de M. Figuiet, que le pourpre de Cassius a pour formule:  $(Au^2O, SnO^2), (SnO, SnO^2), 4HO$ .

Cette composition, vérifiée par M. Barral, rend compte, en effet, des principales réactions du pourpre de Cassius. Ainsi la chaleur le décompose, en dégage de l'eau, et produit un mélange intime de 2 équivalents d'or et de 3 équivalents d'acide stannique.

Le pourpre de Cassius ne cède de l'or au mercure qu'autant qu'il est impur; il ne paraît donc pas contenir de l'or à l'état métallique.

Traité par l'acide chlorhydrique, il ne dégage pas de chlore, et laisse un résidu d'or mêlé à du perchlorure d'étain.

Il se dissout dans l'ammoniaque lorsqu'il est humide; cette dissolution se décompose lentement à la lumière, devient d'abord bleue, puis incolore, et laisse déposer de l'or métallique, tandis que l'acide stannique reste en dissolution dans l'ammoniaque.

Le pourpre de Cassius est insoluble dans les dissolutions de potasse et de soude caustiques; il se dissout dans le verre fondu en le colorant en rose ou rouge-rubis plus ou moins foncé.

Pour obtenir du pourpre de Cassius présentant une composition con-

stante, on doit employer la méthode suivante indiquée par Pelletier :

On dissout 20 grammes d'or dans 100 grammes d'une eau régale faite avec 20 parties d'acide azotique et 80 parties d'acide chlorhydrique du commerce; on évapore la dissolution au bain-marie jusqu'à siccité. Le résidu est repris par l'eau, et la dissolution filtrée, mêlée à 7 ou 8 décilitres d'eau, est mise en contact avec de la grenaille d'étain; elle se trouble et brunit au bout de quelques minutes, en laissant déposer un précipité pourpre. Il ne reste plus qu'à le laver et à le dessécher à une douce chaleur.

Le pourpre ainsi obtenu contient :

Acide stannique.....	32,746
Protoxyde d'étain.....	14,618
Protoxyde d'or. ....	44,772
Eau.....	7,864
	<hr/>
	100,000

Le protoxyde d'or, traité à chaud par le stannate de potasse, donne un pourpre identique avec le précédent par sa composition et ses propriétés.

Le pourpre préparé avec le chlorure d'or et les dissolutions d'étain contient de l'acide stannique libre; on peut facilement le purifier en le faisant bouillir pendant quelques minutes avec une dissolution de potasse caustique. (M. FIGUIER.)

Le précipité que l'on obtient en traitant le perchlorure d'or par le protochlorure d'étain est toujours brun. Pour préparer un beau précipité pourpre, on doit décomposer du chlorure d'or par des mélanges de protochlorure et de perchlorure d'étain.

Les proportions suivantes donnent un beau pourpre de Cassius. On fait dissoudre 1 partie d'étain en grenaille dans l'acide chlorhydrique; on dissout d'un autre côté 2 parties d'étain dans une eau régale composée de 3 parties d'acide azotique et 1 partie d'acide chlorhydrique. On attaque 7 parties d'or par une eau régale formée de 1 partie d'acide azotique et de 6 parties d'acide chlorhydrique. On étend cette dissolution de 3 litres  $\frac{1}{2}$  d'eau, on y mêle le bichlorure d'étain, et l'on y ajoute le protochlorure d'étain goutte à goutte jusqu'à ce que le précipité soit d'un beau pourpre; un excès de protochlorure le brunit, et un excès de deutochlorure le rend violet. (M. BUISSON.)

En traitant par l'acide azotique un alliage d'or, d'étain et de zinc ou d'argent, on obtient un résidu brun, insoluble, qui présente une certaine analogie avec le pourpre de Cassius, mais qui n'est pas soluble dans l'ammoniaque. (GAY-LUSSAC ET MERCADIEU.)

Le pourpre de Cassius est employé pour colorer les verres, les cristaux et la porcelaine en rose et en pourpre.

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES DISSOLUTIONS D'OR.

Les différents réactifs forment les précipités suivants dans les dissolutions d'or, et particulièrement dans le perchlorure d'or, qui est la dissolution la plus employée.

*Potasse.* — Pas de précipité quand la potasse est en grand excès.

*Ammoniaque.* — Précipité jaune d'or fulminant.

*Carbonate de potasse.* — Pas de précipité.

*Carbonate d'ammoniaque.* — Précipité jaune d'or fulminant, accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

*Acide oxalique.* — Coloration noire : lorsqu'on opère à chaud, la réduction du sel d'or est instantanée; il se dégage de l'acide carbonique.

*Cyanoferrure de potassium.* — Coloration d'un vert émeraude.

*Azotate de protoxyde de mercure.* — Précipité noir.

*Sulfate de protoxyde de fer.* — D'abord coloration lorsque les dissolutions de chlorure d'or sont très-étendues, et ensuite précipité d'or qui prend de l'éclat par la pression.

*Protochlorure d'étain.* — Précipité brun, de teinte variable.

*Protochlorure d'antimoine.* — Précipité jaune, brillant, d'or métallique.

*Iodure de potassium.* — Coloration noire, et ensuite précipité jauneverdâtre d'iodure d'or.

*Tannin.* — Précipité noir d'or métallique, devenant jaune par l'action de la chaleur.

*Sulphydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir soluble dans un excès de réactif.

*Acide sulphydrique.* — Précipité noir se formant même dans les dissolutions très-acides.

*Acides hypophosphoreux, phosphoreux, sulfureux.* — Réduction du sel d'or; la liqueur devient bleue lorsqu'elle ne contient qu'une faible proportion d'or, et laisse précipiter l'or quand on la porte à l'ébullition.

*Zinc.* — Précipité brun d'or métallique.

Les dissolutions d'or sont réduites par un grand nombre de corps organiques, surtout en présence d'un excès de potasse.

Ces dissolutions tachent la peau en rose. Leur réaction est toujours acide; elles se décomposent toutes sous l'influence d'une chaleur rouge, et laissent de l'or métallique.

## DOSAGE DE L'OR ET DE L'OXYDE D'OR.

L'or est toujours dosé à l'état métallique. On le précipite de ses dissolutions au moyen de différents réactifs, tels que le sulfate de protoxyde de fer, l'azotate de protoxyde de mercure, l'acide oxalique ou un oxalate alcalin. L'or précipité par le sulfate de fer ou l'azotate de mercure est une poudre amorphe d'un brun foncé.

Des quantités considérables d'acide chlorhydrique et de chlorures alcalins n'empêchent pas la réduction de l'or par le sel de fer et ne la ralentissent même pas lorsqu'on ajoute une quantité suffisante du sel réducteur. Cependant cette réduction n'a pas lieu si, à une dissolution contenant du sesquichlorure d'or en forte proportion, et en même temps des chlorures alcalins, on ajoute seulement une très-petite quantité de protoxyde de fer.

Lorsqu'on emploie l'azotate de mercure, l'or se sépare à l'état de protoxyde. Cette méthode n'est pas aussi bonne que la précédente. La dissolution ne doit pas alors contenir une trop grande quantité d'acide azotique, et le précipité produit doit être calciné fortement, afin de chasser tout le mercure qu'il pourrait contenir.

La réduction de l'or au moyen de l'acide oxalique, est un peu lente, mais elle est complète, et le métal réduit se présente sous la forme de lamelles jaunes et brillantes. Si la dissolution concentrée renferme l'or à l'état de sesquichlorure et en même temps une forte proportion d'acide chlorhydrique ou de chlorures alcalins, la réduction n'a lieu que par l'addition d'une grande quantité d'eau, et au bout d'un temps très-long.

Lorsque, au lieu d'acide oxalique libre, on veut se servir d'un oxalate alcalin, on ne peut employer qu'un oxalate dont la base puisse former avec l'acide chlorhydrique un chlorure soluble dans l'eau et puisse aussi donner avec l'acide azotique, lorsqu'il y en a, une combinaison soluble dans l'eau.

Si, dans une dissolution, il n'existe que de l'or, on peut évaporer jusqu'à sec et calciner dans un creuset de porcelaine la masse desséchée : le résidu de l'opération est de l'or métallique. (M. H. Ross.)

#### SÉPARATION DE L'OR ET DE L'ACIDE AURIQUE, DES AUTRES MÉTAUX ET DE LEURS OXYDES.

Pour séparer l'or de la plupart des métaux dont nous avons déjà parlé, on le ramène à l'état métallique par les méthodes indiquées ci-dessus. Lorsqu'on se sert d'acide oxalique, on ne doit pas négliger, après la réduction de l'or, d'ajouter encore de l'acide chlorhydrique, autrement l'or serait mélangé des oxalates métalliques insolubles ou peu solubles dans l'eau, mais solubles dans une quantité suffisamment grande d'acide chlorhydrique. On peut de cette manière séparer l'or du cuivre, du bismuth, du cadmium, du zinc, de l'uranium, du cobalt, du nickel, du fer, du manganèse ou de leurs oxydes, ainsi que des oxydes terreux et des oxydes alcalins.

L'acide sulfhydrique précipite complètement l'or de ses dissolutions à l'état de sulfure; ce réactif peut être employé pour séparer l'or du zinc, du cobalt, du nickel, du fer, du manganèse, des oxydes terreux et des oxydes alcalins.

Le sulfhydrate d'ammoniaque dissout aisément le sulfure d'or; cette

propriété peut servir à séparer l'or des métaux, tels que le cuivre, le bismuth, le plomb, le cadmium, dont les sulfures ne se dissolvent pas dans ce réactif.

Comme un acide quelconque seul en présence de l'or, ne dissout jamais ce métal, on peut se servir d'acide azotique pur étendu, et, dans quelques cas, d'acide chlorhydrique pour séparer, dans les alliages, l'or des autres métaux. Il faut cependant observer qu'il y a des métaux, comme l'argent, le plomb, qui, seuls ou bien alliés à d'autres métaux, se dissolvent avec facilité dans l'acide azotique, mais qui, alliés à l'or, ne sont attaqués que difficilement par le même acide. Il vaut donc mieux, quand on veut séparer l'or contenu dans un alliage, faire fondre avec le bisulfate de potasse, ou traiter par l'acide sulfurique concentré, comme il sera indiqué plus loin pour la séparation du platine et de l'argent.

(M. H. ROSE.)

Nous ferons bientôt connaître, en traitant des alliages d'or, les méthodes qu'on emploie pour séparer ce métal de l'argent, du plomb et du cuivre.

PROTOCHLORURE D'OR. Au<sup>3</sup>Cl.

Le protochlorure d'or a une couleur jaune pâle; il est insoluble dans l'eau. Ce corps est très-instable : une faible chaleur le décompose en or métallique et en perchlorure d'or.

La lumière lui fait éprouver la même décomposition. Les alcalis le transforment en protoxyde d'or.

On prépare le protochlorure d'or en soumettant à une température de 200° environ le perchlorure d'or qui, dans ce cas, dégage du chlore et se transforme en protochlorure.

Lorsqu'on mêle le perchlorure d'or, par petites portions successives, avec l'hyposulfite de soude, jusqu'à ce que la solution ait perdu sa couleurjaune, on obtient, d'après M. Meillet, le chlorure double NaCl, Au<sup>2</sup>Cl, cristallisé en petites aiguilles incolores.

PERCHLORURE D'OR. Au<sup>2</sup>Cl<sup>3</sup>.

Au <sup>2</sup> .....	2458,32	.....	61,80
Cl <sup>3</sup> .....	1329,60	.....	35,11
	<hr/>		<hr/>
	3787,92		100,00

Le perchlorure d'or est un corps d'un rouge brun, déliquescent, difficilement cristallisable; il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, sa dissolution est d'un jaune très-foncé.

Il se décompose sous l'influence de la lumière en chlore et en protochlorure d'or; la chaleur le dédouble de la même manière, ou en chlore et en or métallique, lorsque la température est élevée.

Quand on agite sa dissolution avec de l'éther, il se forme deux couches bien tranchées : l'une, supérieure, fortement colorée en jaune, est de

l'éther tenant en dissolution le sel d'or; l'autre, inférieure, est incolore et ne contient que de l'eau chargée d'acide chlorhydrique.

La dissolution du chlorure d'or dans l'éther était autrefois employée en médecine : on lui donnait le nom d'*or potable*; elle servait quelquefois à dorer l'acier. Cette liqueur se décompose spontanément et laisse déposer à la longue de l'or métallique.

Les acides acétique, citrique, tartrique, ne réduisent pas le chlorure d'or; mais l'acide oxalique et les oxalates alcalins le réduisent facilement. Cette propriété a été mise à profit dans l'analyse pour séparer l'or de quelques métaux.

Le chlorure d'or se combine avec l'acide chlorhydrique pour former un *chlorhydrate de chlorure d'or*. Ce corps est très-soluble dans l'eau, il cristallise en prismes allongés d'un jaune d'or, et se décompose par la chaleur, en laissant pour résidu du perchlorure d'or, du protochlorure ou de l'or métallique, selon la température à laquelle il a été soumis.

La potasse et la soude caustiques dissolvent le chlorure d'or, et le transforment en aurate de potasse et en chlorure de potassium. Les acides, et principalement l'acide acétique, précipitent l'acide aurique de cette dissolution.

Les carbonates alcalins réagissent, comme les alcalis, sur le chlorure d'or.

L'ammoniaque produit dans sa dissolution un précipité jaune d'or fulminant.

Le perchlorure d'or traité par l'azotate d'argent forme du chlorure d'argent et de l'acide aurique qui se précipitent; la liqueur contient de l'acide azotique libre. Cette expérience démontre que l'acide aurique n'a pas d'affinité pour les acides, et qu'on doit le considérer comme un acide métallique, puisqu'il reste à l'état de liberté dans une liqueur qui contient de l'acide azotique.

L'or est précipité de sa dissolution dans l'eau régale avec des couleurs variables par un grand nombre de corps, tels que l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le charbon, le phosphore, le deutoxyde d'azote, presque toutes les matières végétales et animales, la plupart des métaux, les acides sulfureux, phosphoreux, les sulfites, les phosphites, les sels de protoxyde de mercure, et les sels de protoxyde de fer, etc.

Le chlorure d'or est précipité en noir par l'acide sulfhydrique et les sulfures solubles.

L'hydrogène phosphoré communique d'abord au chlorure d'or une teinte pourpre, précipite ensuite l'or à l'état métallique, et forme du phosphore d'or quand il est employé en excès.

PRÉPARATION. — On prépare le chlorure d'or en attaquant l'or par l'eau régale, et en évaporant la liqueur de manière à chasser l'excès d'acide sans décomposer le chlorure.

## COMBINAISONS FORMÉES PAR LE PERCHLORURE D'OR.

Le chlorure d'or jouit de la propriété de se combiner avec la plupart des chlorures alcalins, terreux et métalliques pour former des chlorosels. Ces sels doubles, dans lesquels le perchlorure d'or joue le rôle d'acide, et l'autre chlorure le rôle de base, cristallisent en général avec facilité et sont beaucoup plus stables que le perchlorure d'or.

Le chlorure d'or et de potassium (chloro-aurate de potassium) a pour formule :  $\text{KCl, Au}^2\text{Cl}^3, 5\text{HO}$ ; il cristallise en prismes quadrangulaires allongés, ou en tables hexagonales de couleur jaune. Il s'effleurit à l'air et se transforme à une douce chaleur en une combinaison de chlorure de potassium et de protochlorure d'or; pendant cette décomposition il se dégage du chlore.

Le chlorure d'or et de sodium (chloro-aurate de sodium) a pour formule :  $\text{NaCl, Au}^2\text{Cl}^3, 4\text{HO}$ ; il est jaune et cristallise en prismes quadrangulaires allongés, inaltérables à l'air; ce sel double est employé dans le traitement des maladies vénériennes.

Ces deux chlorures doubles ont été recommandés par M. Fordos, pour remplacer l'hyposulfite d'or et de soude dans le fixage des images photographiques, 1 gramme de l'un de ces sels dissous dans 1 litre d'eau donne un bain qui change le ton brun de l'image en un magnifique bleu pourpré.

Avec le chlorhydrate d'ammoniaque, le perchlorure d'or forme la combinaison ( $\text{AzH}^3, \text{HCl}$ ),  $\text{Au}^2\text{Cl}^3, 2\text{HO}$ , cristallisée en aiguilles prismatiques, transparentes, qui deviennent opaques à l'air ou quand on les touche avec les doigts. Ce sel est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

On connaît encore des chloro-aurates de baryum, de calcium, de magnésium, de manganèse, de cobalt, de nickel, de zinc, de cadmium, etc.

## PERBROMURE D'OR.

Le perbromure d'or correspond au perchlorure; sa formule est  $\text{Au}^2\text{Br}^3$ . Il est d'un gris noirâtre; il se dissout dans l'eau et cristallise assez facilement.

Le bromure d'or se combine avec d'autres bromures, pour former des sels doubles analogues aux chlorures correspondants. La plupart de ces sels cristallisent en prismes rouges, qui contiennent de l'eau. Le sel de potassium a pour formule  $\text{KBr, Au}^2\text{Br}^3, 5\text{HO}$ . (M. JOHNSTON.)

## IODURES D'OR.

Il existe deux iodures d'or : un proto-iodure,  $\text{Au}^2\text{I}$ , et un periodure  $\text{Au}^2\text{I}^2$ . (M. FORDOS.) Le proto-iodure seul a été isolé : ce corps avait été obtenu impur par Pelletier; il a été étudié avec soin par M. Fordos.



Le proto-iodure d'or n'est pas cristallisable ; on le connaît sous la forme d'une poudre d'un jaune-citron. Chauffé à 120°, il se décompose sans se volatiliser ; il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais ces deux derniers liquides le décomposent. Traité par les iodures solubles, il se transforme en periodure qui reste dans la liqueur, et les deux tiers de l'or se séparent.

Pour préparer le proto-iodure d'or, on précipite le chlorure d'or par l'iodure de potassium : il est important de ne pas employer un excès d'iodure alcalin, qui décomposerait l'iodure d'or. On lave avec de l'eau distillée le précipité qui est formé d'iode et d'iodure d'or ; on le jette sur un filtre, et l'on étale le filtre dans une étuve légèrement chauffée : l'iode libre se dégage et l'iodure d'or reste à l'état de pureté.

### CYANURES D'OR.

Le cyanogène forme avec l'or deux composés correspondant par leur composition au protochlorure et au perchlorure d'or. Ces cyanures ont une grande tendance à se combiner avec d'autres cyanures, et particulièrement avec les cyanures des métaux alcalins et terreux, ainsi qu'avec le cyanhydrate d'ammoniaque.

### PROTOCYANURE D'OR. Au<sup>3</sup>Cy.

Lorsqu'on dissout à chaud dans le cyanure de potassium l'or fulminant préparé en précipitant le perchlorure d'or par l'ammoniaque, il se dépose par le refroidissement de longs cristaux prismatiques qui ont pour formule : KCy, Au<sup>3</sup>Cy. Ces cristaux, mêlés à l'acide chlorhydrique, s'y dissolvent, et la liqueur, évaporée à siccité au bain-marie, dégage de l'acide cyanhydrique ; le résidu, repris par l'eau, laisse une poudre jaune insoluble, qui est le protocyanure d'or Au<sup>3</sup>Cy. Ce cyanure doit être lavé et desséché à l'abri de la lumière. Il est insipide ; on le connaît à l'état amorphe ou en petites lames hexagonales ; sous l'influence de la chaleur, il se décompose en cyanogène et en un résidu d'or métallique.

Le protocyanure d'or n'est pas altéré par les acides les plus puissants : les alcalis l'attaquent difficilement et le dédoublent en or métallique et en cyanures doubles, MCy, Au<sup>3</sup>Cy.

Le plus important de ces cyanures doubles est le cyanure d'or et de potassium, à cause de l'emploi que l'on fait de ce composé pour la dorure électrique. On le prépare en dissolvant dans l'eau chaude 77 parties de protocyanure d'or et 23 parties de cyanure de potassium, et en abandonnant la liqueur à l'évaporation. Le sel cristallise en prismes incolores et anhydres. Il a une saveur salée, légèrement sucrée et ne s'altère pas à l'air. Il faut 7 parties d'eau froide pour le dissoudre, et un peu moins de la moitié de son poids d'eau bouillante. Il est peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Sa dissolution, traitée par le perchlorure de mercure, surtout à chaud, donne un précipité de protocya-

nure d'or. L'azotate d'argent y précipite un cyanure double d'or et d'argent de couleur blanche, qui noircit promptement à la lumière. La dissolution de ce sel forme des précipités blancs dans la plupart des dissolutions métalliques.

#### PERCYANURE D'OR. $\text{Au}^2\text{Cy}^3, 6\text{HO}$ .

On obtient le percyanure d'or en traitant par l'acide chlorhydrique un léger excès de percyanure d'or et d'argent. La dissolution, évaporée dans le vide, est reprise par l'eau et filtrée; on la concentre à une douce température, et elle laisse déposer le percyanure d'or en cristaux incolores.

On prépare encore le percyanure d'or en décomposant par l'acide hydrofluosilicique le cyanure d'or et de potassium :  $\text{Au}^2\text{Cy}^3, \text{KCy}$ .

Pour produire ce dernier composé, on verse peu à peu 10 parties de perchlore d'or, aussi neutre que possible, dans une dissolution aqueuse chaude et concentrée de 13 parties de cyanure de potassium. Les liqueurs se décolorent aussitôt, et laissent déposer en se refroidissant de grandes tables incolores que l'on purifie par une seconde cristallisation. Ces cristaux ont pour formule :  $\text{Au}^2\text{Cy}^3, \text{KCy}$ . Ils sont efflorescents et très-solubles dans l'eau. A une température peu élevée, ils laissent dégager du cyanogène, et se changent en une combinaison de cyanure de potassium et de protocyanure d'or :  $\text{KCy}, \text{Au}^2\text{Cy}$ .

Le percyanure d'or s'unit au cyanure d'argent et au cyanhydrate d'ammoniaque. Ce dernier composé,  $(\text{AzH}^3, \text{HCy}), (\text{Au}^2\text{Cy}^3), 2\text{HO}$ , ressemble beaucoup au sel de potasse correspondant.

#### SULFURES D'OR. $\text{Au}^2\text{S} - \text{Au}^3\text{S}$ .

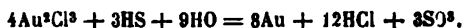
Ces sulfures correspondent par leur composition au protoxyde d'or et à l'acide aurique.

Le protosulfure  $\text{Au}^2\text{S}$  peut être obtenu en faisant arriver de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution bouillante de perchlore d'or. Il se produit de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique, de l'eau, et du protosulfure d'or qui se précipite sous la forme d'une poudre d'un brun foncé.

On prépare le persulfure d'or en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution étendue et froide de perchlore d'or.

Le persulfure d'or est un véritable *sulfacide*. Il se combine facilement avec un grand nombre d'autres sulfures. Il se dissout dans les sulfures alcalins, et chasse l'acide sulfhydrique des sulfhydrates de sulfures.

D'après des expériences plus récentes, le précipité brun que l'on obtient en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution bouillante de perchlore d'or n'est pas du protosulfure d'or, mais de l'or métallique. La liqueur contient de l'acide sulfurique libre, d'après la réaction suivante :



Le persulfure d'or, obtenu par la précipitation à froid du perchlorure d'or par l'hydrogène sulfuré, doit être représenté par la formule  $Au^2S^2$  qui correspond à l'oxyde d'or  $Au^2O^2$  dont l'existence a été signalée par plusieurs chimistes. (M. LEVOL.)

Les résultats précédents ont été confirmés par l'analyse d'une combinaison formée par le sulfure d'or avec le monosulfure de sodium. Pour préparer cette combinaison, on peut fondre au rouge vif, dans un creuset de porcelaine, un mélange d'or métallique, de monosulfure de sodium et de soufre, ou traiter par une dissolution de monosulfure de sodium le précipité qu'on obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution étendue et froide de perchlorure d'or. Le *sulfaurate de sodium*, produit par l'une ou l'autre de ces deux méthodes, est soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa dissolution évaporée dans le vide laisse déposer des prismes incolores, à six pans, dont la composition est représentée par  $NaS, AuS, 8HO$ . On peut obtenir une combinaison correspondante avec le sulfure de potassium; mais elle cristallise très-difficilement. (M. YORKE.)

Une dissolution de perchlorure d'or, traitée par l'hydrogène sélénié, donne un précipité noir de *séléniure d'or*  $Au^2Se^3$ . (M. UELSMANN.)

#### PHOSPHURE D'OR.

L'or s'unit facilement au phosphore par voie sèche et forme ainsi un composé d'un jaune très-pâle plus fusible que l'or.

Quand on fait passer un courant d'hydrogène phosphoré dans une dissolution d'or, il se forme un précipité d'or métallique qui absorbe ensuite l'hydrogène phosphoré en se changeant en une masse noire, non métallique, qui reient du phosphore.

Une proportion de 10 pour 100 de *silicium* communique à l'or une couleur gris-jaunâtre et le rend cassant. Quand on augmente la dose de silicium, le composé devient de plus en plus gris et cassant.

(M. WINKLER.)

#### HYPOSULFITE D'OR ET DE SOUDE.

Le protoxyde d'or forme avec l'acide hyposulfureux et l'hyposulfite de soude un sel double, dont la découverte est due à MM. Gélis et Fordos.

Ce sel a pour formule :  $(Au^2O, S^2O^2), (NaO, S^2O^2)^3, 4HO$ .

On le prépare en mêlant des dissolutions concentrées de chlorure d'or et d'hyposulfite de soude, et en précipitant la liqueur par l'alcool.

Ce sel est purifié par des dissolutions dans l'eau et des précipitations successives par l'alcool.

Lorsqu'il est pur, il est blanc et cristallise en aiguilles fines. L'alcool n'en dissout qu'une faible quantité ; il est, au contraire, excessivement soluble dans l'eau ; sa saveur est sucrée.

Il est décomposé par la chaleur, et laisse pour résidu de l'or métallique et du sulfate de soude.

Lorsqu'on le traite par l'acide azotique, il est également décomposé ; la réaction est très-vive, et de l'or métallique se dépose. .

L'hydrogène sulfuré et les sulfures forment dans sa dissolution un précipité noirâtre.

Il absorbe l'iode comme les hyposulfites ordinaires.

Le sulfate de fer, le chlorure d'étain et l'acide oxalique ne peuvent indiquer dans ce sel la présence de l'or. Non-seulement les propriétés de ce métal sont masquées, mais quelques-uns des caractères de l'acide hyposulfureux se trouvent également dissimulés. Ainsi, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et les acides végétaux, peuvent être ajoutés à sa dissolution sans déterminer de dépôt de soufre et de dégagement d'acide sulfureux. Lorsqu'on traite sa dissolution par le chlorure de baryum, il se forme un précipité gélatineux correspondant au sel de soude, et dans lequel l'équivalent d'oxyde d'or a été conservé, tandis que les 3 équivalents de soude se trouvent remplacés par 3 équivalents de baryte.

En traitant ce sel de baryte par l'acide sulfurique, on élimine toute la baryte, et l'on obtient l'hyposulfite d'or hydraté qui est incristallisable, très-acide et peu altérable à la température ordinaire.

Les dissolutions des métaux des dernières sections décomposent l'hyposulfite d'or et de soude. Le chlorure d'or employé en excès transforme en acide sulfurique tout le soufre qu'il contient, et de l'or métallique se précipite.

La dissolution d'hyposulfite d'or et de soude est employée pour fixer les images daguerriennes : on fait dissoudre 1 gramme de ce sel dans 1,000 grammes ou 1 litre d'eau distillée. C'est M. Fizeau qui a proposé le premier l'usage du mélange de chlorure d'or et d'hyposulfite de soude pour fixer les images daguerriennes.

Ce sel paraît avoir une certaine analogie avec le composé qui a été décrit précédemment sous le nom d'*aurosulfite de potasse*.

#### ALLIAGES D'OR.

L'or se combine avec la plupart des métaux.

Il s'unit directement avec le manganèse, le fer, le zinc, le cobalt, le nickel, l'étain, l'antimoine, le bismuth, le cuivre, l'argent, etc.

#### ALLIAGES D'OR ET DE CUIVRE.

L'or s'allie en toutes proportions avec le cuivre.

Le cuivre rehausse la couleur de l'or, augmente sa dureté, le rend plus fusible, mais diminue sa malléabilité et sa ductilité.

La densité des alliages d'or et de cuivre est moindre que la moyenne des densités des métaux qui les composent.

La présence d'une quantité extrêmement petite de plomb dans les alliages de cuivre et d'or, et principalement dans les alliages monétaires, les rend très-cassants.

Les alliages de cuivre et d'or sont beaucoup plus fusibles que l'or, et leur fusibilité augmente avec la proportion du cuivre ; aussi les emploie-t-on pour souder l'or.

La soudure connue sous le nom d'*or rouge* est formée de 3 parties d'or et 1 partie de cuivre. Quelquefois on ajoute une certaine quantité d'argent aux alliages de cuivre et d'or employés comme soudure. L'or à 750 millièmes est soudé en général avec un alliage composé de 4 parties d'or, 1 partie de cuivre et 1 partie d'argent.

L'or, étant un métal peu dur, ne peut être employé à l'état de pureté pour fabriquer les monnaies, les médailles ou les bijoux. Des monnaies d'or pur se déformeraient rapidement, et leur empreinte serait peu durable. On durcit l'or en y ajoutant du cuivre.

Les monnaies d'or, en France, sont au titre de 900 millièmes. La loi accorde une tolérance de 2 millièmes, soit au-dessus, soit au-dessous de ce titre moyen. Ainsi, les monnaies dont le titre est compris entre 898 et 902 millièmes ont un titre légal.

Les médailles sont plus riches en or que les monnaies ; elles contiennent 916 millièmes d'or ; la tolérance est de 2 millièmes au-dessous et de 2 millièmes au-dessus de ce titre.

Les alliages employés pour la bijouterie ont des titres également déterminés par une loi.

Ces titres sont au nombre de trois. Le titre le plus employé est celui de 750 millièmes ; la tolérance est de 3 millièmes au-dessous : ainsi, un bijou à 747 millièmes est encore au titre légal. La tolérance est sans limites pour les titres qui dépasseraient 750 millièmes.

Les deux autres titres pour les bijoux d'or sont ceux de 840 et de 920 millièmes ; mais ces alliages sont peu employés.

La composition des monnaies et des bijoux d'or se rapproche beaucoup de celle de deux alliages à proportions définies  $Au^3Cu$  —  $AuCu$  :

	$Au^3Cu$	$AuCu$
Or. ....	903,00	756,00
Cuivre.....	97,00	244,00
	<hr/> 1000,00	<hr/> 1000,00

Les alliages d'or et de cuivre se ternissent d'autant plus vite à l'air que leur titre est plus bas. On peut les rendre brillants en les passant dans de l'ammoniaque caustique, et en les lavant ensuite à grande eau.

Pour donner aux alliages d'or la couleur franche de l'or pur, on les

soumet à une opération qu'on appelle *mise en couleur*. Cette opération consiste à déposer à la surface de l'alliage une couche mince de cuivre métallique ou à dissoudre une partie du cuivre et de l'argent contenus dans l'alliage, afin de laisser de l'or presque pur à la surface.

## AMALGAMES D'OR.

L'or se combine très-facilement avec le mercure, même à la température ordinaire. Il suffit d'exposer une lame d'or à la plus faible émanation mercurielle pour la blanchir. Cette propriété sert même quelquefois à reconnaître des traces de mercure. Une pièce d'or frottée avec du mercure devient très-fragile et peut se briser facilement entre les doigts.

Le mercure dissout une grande quantité d'or sans cesser d'être liquide. L'amalgame est d'un blanc d'argent ; lorsqu'il est saturé d'or, il devient légèrement jaunâtre, et prend la consistance de la cire.

L'amalgame liquide, filtré à travers une peau de chamois, laisse passer du mercure contenant une très-petite quantité d'or ; il reste dans la peau un amalgame blanc, de consistance pâteuse, formé d'environ 2 parties d'or et 1 partie de mercure.

L'or *en écailles*, nommé souvent *poudre d'or*, et qu'on emploie dans la peinture, s'obtient en alliant 1 partie d'or à 8 parties de mercure, et en séparant ensuite ce dernier métal par la distillation.

Tous les amalgames d'or laissent un résidu d'or pur lorsqu'on les chauffe au rouge vif.

## ALLIAGES D'OR ET D'ARGENT.

L'or et l'argent peuvent s'unir en toutes proportions. Les alliages d'or et d'argent abandonnés à un refroidissement très-lent, éprouvent une sorte de liquation. Cette liquation ne s'opère toutefois que très-difficilement, et un alliage d'or et d'argent en proportions quelconques, étant coulé dans une lingotière sphérique et convenablement brassé pendant qu'il est encore liquide, peut être regardé comme parfaitement homogène. (M. LEVOL.)

La densité de ces alliages est à peu près la même que la moyenne des densités des métaux qui les constituent.

Les alliages d'or et d'argent sont plus fusibles que l'or. Un alliage qui contient 25 pour 100 d'or fond à 1120°.

Ils sont plus durs et plus élastiques que l'or et l'argent.

Ces alliages sont très-employés par les orfèvres, et portent les noms d'*or jaune*, d'*or pâle*, d'*or vert*, d'*électrum*.

L'or vert, qui est l'alliage le plus employé, est formé d'environ 70 parties d'or et 30 parties d'argent.

L'électrum se compose de 4 parties d'or et de 1 partie d'argent.

Le *vermeil* est de l'argent doré.

Il existe des alliages naturels d'or et d'argent qui présentent les com-

positions les plus diverses. Ces composés ont été surtout analysés par MM. Boussingault et G. Rose.

L'or natif contient le plus souvent de petites quantités d'argent.

L'analyse de différents échantillons d'or natif a fait voir que leur composition se rapproche de celle d'alliages à proportions définies :

AgAu<sup>6</sup>. — AgAu<sup>8</sup>. — AgAu<sup>12</sup>. — AgAu<sup>14</sup>. — AgAu<sup>16</sup>. — AgAu<sup>20</sup>. (M. LEVOL.)

#### ALLIAGES D'OR, D'ARGENT ET DE PLATINE.

Ces trois métaux peuvent se combiner en toutes proportions.

On reconnaît facilement la présence du platine dans ces alliages ternaires en les faisant bouillir avec de l'acide azotique qui, à la faveur de l'argent, dissout le platine en se colorant en jaune.

Une très-faible proportion de platine suffit pour blanchir l'or.

#### ALLIAGES D'OR, D'ARGENT ET DE PALLADIUM.

Ces métaux s'unissent directement et en toutes proportions. L'*auro-poudre* est un minerai en petits grains cristallins, d'un jaune pâle, formé de 85,98 d'or, de 9,83 de palladium, et de 4,17 d'argent.

(BERZELIUS.)

Les minerais aurifères de Gongo-Socco, au Brésil, et de plusieurs autres points de l'Amérique du Sud, contiennent un alliage de palladium, d'or, d'argent et d'un peu de cuivre et de fer.

L'exploitation de ces minerais, et surtout de ceux du Brésil, a introduit dans le commerce, et particulièrement en Angleterre, une assez grande quantité de palladium.

On traite ces minerais par l'acide azotique, qui n'attaque pas l'or. L'argent est précipité par une dissolution de sel marin ; on plonge dans la liqueur des lames de zinc qui précipitent le cuivre et le palladium. Ces deux métaux sont redissous dans l'eau régale, et la dissolution est sursaturée par l'ammoniaque : le chlorure de palladium ammoniacal se dépose, tandis que le cuivre reste dans la liqueur. Le sel double de palladium, chauffé au rouge, laisse l'*éponge de palladium*, qui est comprimée à la presse hydraulique et forgée ensuite comme le platine.

Il n'est pas rare de trouver dans le commerce des lingots d'argent contenant quelques millièmes de palladium.

#### ALLIAGE D'OR, D'ARGENT ET DE RHODIUM.

M. André del Rio a fait connaître un minerai formé de 61,2 d'or, 38,6 de rhodium et 0,2 d'argent.

#### ANALYSE DES ALLIAGES D'OR.

La détermination approximative du titre de l'or peut être faite avec la *pierre de touche*, et porte le nom d'*essai au touchau*. Cette opération, entre

des mains exercées, donne le titre d'un alliage d'or à moins d'un centième, et présente l'avantage de ne pas altérer les pièces dont on veut connaître approximativement le titre.

L'essai au touchau nécessite l'emploi : 1° de la *Pierre de touche* ; 2° des *touchaux* ; 3° de l'*acide pour les touchaux*.

La pierre qui sert pour les essais au touchau est connue sous le nom de *cornéenne lydienne*, ou simplement de *lydienne*, parce qu'on la retirait autrefois de la Lydie. On se sert maintenant de celles qui viennent de Saxe, de Bohême ou de Silésie. Les pierres de Silésie sont des basaltes; elles sont formées de 50 de silice, 25 d'oxyde de fer, 15 d'alumine, 8 de chaux, et 2 de magnésie. Elles sont noires, très-dures, inattaquables par les acides ; elles sont rugueuses, et retiennent facilement les traces des alliages d'or qu'on frotte contre leur surface.

M. d'Arcet a pu obtenir artificiellement des pierres de touche qui présentent les principales propriétés des pierres naturelles.

Les *touchaux* sont de petites lames d'alliages d'or et de cuivre dont les titres sont connus (fig. 50). On s'en sert pour comparer leurs traces sur la pierre de touche avant et après l'action de l'acide, avec les traces laissées dans les mêmes circonstances par les alliages qu'on examine.

L'*acide pour les touchaux* se compose de 98 parties d'acide azotique de 1,340 de densité (37° Baumé), de 2 parties d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,173 (21° Baumé), et de 25 parties d'eau. L'acide pour les touchaux peut aussi être formé de 123 parties d'acide azotique à 31° Baumé et de 2 parties d'acide chlorhydrique à 21° Baumé.

(M. LEVOL.)

Pour essayer un alliage d'or à la pierre de touche, on fait sur cette pierre plusieurs *touches* de 4 à 5 millimètres de longueur sur 2 à 3 millimètres de largeur ; on a soin de ne pas se servir des premières *touches*, si l'objet a été fortement déroché ou mis en couleur, parce que sa surface se trouvant à un titre plus élevé que l'intérieur, l'essai fait sur les premières touches serait inexact.

La trace définitive étant faite, on la compare à d'autres traces laissées par des touchaux dont les titres sont connus ; on mouille ces diverses traces avec une barbe de plume ou une baguette de verre trempée dans l'acide, et l'on examine l'effet de l'acide.

La trace disparaît entièrement et presque subitement si elle a été faite avec du cuivre ; elle résiste, si le bijou est au titre de 750 millièmes ou au-dessus ; dans ce cas, un linge fin passé légèrement sur la pierre n'enlève pas la trace.

Avec une certaine habitude, on juge d'une manière très-approximative du titre de l'alliage d'après la teinte verte plus ou moins foncée que prend l'acide, ainsi que l'épaisseur et la couleur de la trace d'or qui

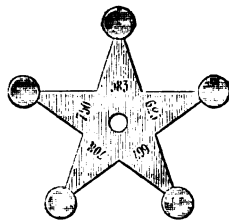


Fig. 50.



reste sur la pierre, et surtout en faisant des épreuves comparatives avec des touchaux dont les titres sont connus.

#### ANALYSE DES ALLIAGES D'OR.

Ce mode d'essai, qui remonte à une époque fort ancienne, est fondé sur la propriété que présente l'or d'être inaltérable au contact de l'air aux températures les plus élevées, tandis que le cuivre et la plupart des autres métaux qui l'accompagnent, placés dans les mêmes circonstances, s'oxydent au contraire avec facilité.

Nous supposerons d'abord qu'il s'agit d'analyser un alliage d'or et de cuivre.

Il est assez difficile d'analyser exactement les alliages d'or et de cuivre en les passant à la coupelle avec du plomb, et en déterminant le poids du *bouton de retour* ; ce bouton retient toujours du cuivre et même du plomb ; de plus, si l'alliage contenait de l'argent, ce métal reste uni à l'or. Toutefois, dans les essais qui ne demandent pas un très-haut degré de précision, la coupellation suffit pour l'analyse des alliages d'or et de cuivre : on peut même dire qu'elle fournit quelquefois des résultats plus précis que la coupellation de l'argent, parce que l'or est moins volatil que ce dernier métal, et pénètre plus difficilement dans la coupelle.

Des expériences faites sur des monnaies, des médailles d'or, et sur des alliages d'or et de cuivre, qu'on a coupelés avec du plomb, à une température d'un *rouge vif*, ont indiqué quelquefois très-exactement le titre de l'or, mais elles ont aussi donné des surcharges ou des pertes de 1, 2 et 3 millièmes. La principale difficulté que présente la coupellation directe d'un alliage d'or et de cuivre paraît consister surtout dans l'absorption de l'or par la coupelle, lorsque la température est très-élevée, et dans l'impossibilité de séparer complètement le cuivre et le plomb, lorsqu'au contraire la température est trop basse.

Pour analyser exactement un alliage d'or et de cuivre, on le coupelle à une température modérée avec une certaine quantité d'argent, et l'on traite le bouton par un excès d'acide azotique qui dissout les métaux étrangers et laisse l'or à l'état de pureté. Cette opération porte le nom de *départ*.

Pour que l'analyse donne des résultats exacts, on doit observer un certain rapport entre la proportion de l'or et celle de l'argent qu'on ajoute à l'alliage.

Si l'on employait une trop faible quantité d'argent, la présence de l'or empêcherait l'acide azotique de dissoudre entièrement le cuivre et l'argent. Si l'argent était en grand excès, l'or, après l'action de l'acide azotique, serait très-divisé, et par conséquent plus difficile à rassembler et à laver.

Une longue expérience a montré que l'opération du départ, c'est-à-dire la séparation de l'argent au moyen de l'acide azotique, s'exécute d'une

manière complète lorsque, dans le bouton, l'or est à l'argent dans le rapport de 1 partie d'or à 3 parties d'argent; aussi donne-t-on le nom d'*inquartation* à l'opération qui a pour but d'ajouter à l'alliage une quantité d'argent telle, que l'or soit à l'argent dans le rapport de 1 à 3.

Quant au plomb nécessaire pour passer l'alliage à la coupelle, sa proportion doit augmenter avec celle du cuivre.

Voici le meilleur dosage établi expérimentalement au laboratoire de la Monnaie de Paris :

Titres de l'or allié au cuivre.	Quantités de plomb nécessaires pour enlever le cuivre par la coupellation.
1000 millièmes.....	1 partie
900 .....	10 —
800 .....	16 —
700 .....	22 —
600 .....	24 —
500 .....	26 —
400 .....	} 34 —
300 .....	
200 .....	
100 .....	

Ainsi une monnaie dont le titre moyen est  $\frac{900}{1000}$  exige, pour être passée à la coupelle, dix fois son poids de plomb. En opérant sur 0<sup>gr</sup>,500 comme on le fait ordinairement, il faudra coupeller l'alliage avec 4<sup>gr</sup>,350 d'argent et 5 grammes de plomb.

La coupellation de l'or n'exige pas les mêmes soins minutieux que la coupellation de l'argent, parce que le *rochage* est moins à craindre, et surtout parce que l'or n'est pas volatil, et que la coupelle l'absorbe difficilement.

Cependant l'alliage ne doit être laissé dans le moufle que le temps nécessaire à la coupellation. Si l'or était abandonné pendant quelques minutes dans la coupelle à une température d'un rouge vif, et au milieu du courant d'air qui s'établit toujours dans le moufle, il pourrait éprouver une perte de 2 à 3 millièmes de son poids.

Avant de procéder à l'analyse exacte d'un alliage d'or, il faut connaître approximativement son titre afin de l'inquarter; on l'*approxime* au moyen de la pierre de touche, ou en passant à la coupelle 0<sup>gr</sup>,100 d'alliage avec 0<sup>gr</sup>,300 d'argent et 1 gramme de plomb. Le bouton, aplati et mis en ébullition pendant quelques minutes avec 5 à 6 grammes d'acide azotique, donne un résidu d'or dont le poids indique le titre approximatif de l'alliage.

On pèse ensuite avec exactitude 0<sup>gr</sup>,500 d'alliage, on l'introduit dans un petit morceau de papier avec la quantité voulue d'argent.

On pèse également le plomb nécessaire à la coupellation, et on le porte dans une coupelle bien rouge; lorsque le plomb est *découvert*, c'est-à-dire que sa surface est nette et brillante, on y ajoute l'alliage ainsi que l'argent. Les phénomènes indiqués dans la coupellation de l'argent se présentent avec quelques légères différences dans celle de l'or.

Lorsque le bouton s'est fixé, on l'enlève, on l'aplatit sur un tas d'acier; on le recuit, on le lamine, et on le recuit une seconde fois. La lame mince ainsi obtenue, roulée sur elle-même en spirale (fig. 54), constitue le *cornet* qu'il faut soumettre au *départ*, c'est-à-dire à l'action de l'acide azotique.

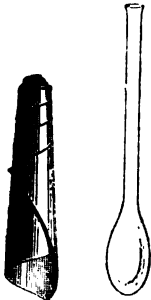


Fig. 51.

On introduit le cornet dans un petit matras d'essai et on le fait bouillir une première fois pendant vingt minutes avec 30 à 35 grammes d'acide azotique à 22° Baumé, et une seconde fois pendant dix minutes avec 25 à 30 grammes du même acide à 32° Baumé. Un acide trop concentré employé en premier lieu pourrait déchirer le cornet.

Après ces deux ébullitions successives, on lave le cornet à deux reprises avec de l'eau distillée; on remplit entièrement d'eau le matras, et on le renverse avec précaution dans un petit creuset d'argile où le cornet tombe sans se briser. On décante l'eau qui recouvre l'or, et l'on porte le creuset à une température rouge, mais insuffisante toutefois pour fondre le métal. Le poids du cornet donne le titre de l'alliage.

Le cornet qui a subi l'action de l'acide azotique est volumineux, d'un brun jaunâtre et excessivement friable: il serait impossible de le toucher avec les doigts sans le briser, on ne doit le manier que sous l'eau; le recuit rapproche les particules de l'or et leur donne de l'adhérence.

Pendant le recuit, le cornet, sans changer de forme, diminue de deux à trois fois son volume.

Le départ exécuté convenablement ne laisse avec l'or que des traces d'argent qui produisent une légère surcharge sur les alliages très-riches en or qui n'ont exigé que peu de plomb pour leur coupellation.

Lorsque l'alliage est au contraire très-chargé de cuivre, cette surcharge se trouve dissimulée par l'absorption de l'or dans la coupelle.

Pour les titres intermédiaires, la surcharge et la perte peuvent se compenser, et donnent un titre exact.

Les expériences synthétiques rapportées dans le tableau suivant peuvent servir de base à une table de compensation qui permettrait, au moyen d'une correction, d'obtenir toute l'exactitude que comporte la coupellation de l'or.

Titres vrais de l'or.	Titres obtenus.	Différences.
900	900,25	0,25
800	800,50	0,50
700	700,00	0,00
600	600,00	0,00
500	499,50	0,50
400	399,50	0,50
300	299,50	0,50
200	199,50	0,50
100	99,50	0,50

Les expériences consignées dans ce tableau ont été faites avec des mélanges d'or et de cuivre purs et coupellés avec des quantités de plomb indiquées page 1229.

Pour éviter les surcharges que présente toujours l'or à des titres élevés, et surtout l'or fin, il faut laminer le cornet avec soin, le recuire complètement et le soumettre à trois traitements successifs par l'acide azotique. Sans cette précaution, l'or pur ou à 1000 millièmes ressortirait au titre de 1000,25 — 1000,50, et quelquefois même 1001.

## ANALYSE DU DORÉ.

Le *doré* est un alliage formé d'or, d'une forte proportion d'argent et d'une petite quantité de cuivre.

L'argent contenu dans les alliages de cette espèce peut être dosé par la voie humide toutes les fois que l'or n'excède pas 200 à 300 millièmes. Seulement, pour enlever à l'or les dernières traces d'argent qu'il pourrait retenir, il faut réduire l'alliage en lames très-minces et le faire bouillir avec de l'acide azotique concentré, avant de précipiter la dissolution par le sel marin normal. On dose l'or dans une seconde expérience, en passant l'alliage à la coupelle, et en soumettant le bouton de retour au départ ordinaire par l'acide azotique.

Lorsqu'on détermine l'argent par la différence entre le poids du bouton de retour et celui de l'or, il faut avoir la précaution de passer à la coupelle un *témoin* à côté de l'alliage, car le bouton éprouve toujours une surcharge due à la présence de l'or.

Il est également très-important d'examiner les lingots de doré avant de les analyser, afin de s'assurer s'ils présentent des indices de *rochage*; en effet, les parties *rochées* sont toujours moins riches en or. Les lingots qui ont éprouvé le rochage doivent être essayés à la goutte.

Le tableau suivant montre la différence qui peut exister, dans un alliage d'or et d'argent, entre la partie rochée et la masse restante.

	Partie rochée.	Masse restante.
Argent. ....	902	863
Or. ....	98	137
	<hr/> 1000	<hr/> 1000
Argent. ....	962	941
Or. ....	38	59
	<hr/> 1000	<hr/> 1000
Argent. ....	958	938
Or. ....	42	62
	<hr/> 1000	<hr/> 1000
Argent. ....	951	930
Or. ....	49	70
	<hr/> 1000	<hr/> 1000

(M. LEVOL.)

## ANALYSE DES ALLIAGES D'OR, D'ARGENT, DE CUIVRE ET DE PLOMB.

On passe les alliages de cette espèce à la coupelle avec du plomb, à une température un peu supérieure à celle des essais d'argent et de cuivre. La perte de poids après la coupellation indique la proportion du cuivre.

L'alliage est coupellé avec addition d'argent, à moins qu'il ne contienne déjà une quantité suffisante de ce métal. Le bouton, après avoir été martelé et laminé, est traité par l'acide sulfurique bouillant qui dissout tout l'argent. Le résidu, lavé et desséché, donne par différence la proportion d'argent.

Ce résidu n'est plus formé que d'or et de platine. On le passe encore à la coupelle en y ajoutant une quantité d'argent six fois plus grande que celle du platine.

Le nouveau bouton est laminé et traité par l'acide azotique bouillant qui dissout le platine à cause de la présence de l'argent.

Le résidu donne l'or; on obtient le platine par différence.

Comme l'or pourrait retenir quelques millièmes de platine, on doit, pour s'assurer de l'absence de ce dernier métal, passer une dernière fois l'or à la coupelle avec de l'argent, et traiter de nouveau l'alliage par l'acide azotique.

Si l'acide azotique ne se colore pas, et si le poids de l'or reste invariable, on peut être sûr que tout le platine avait été enlevé. Dans le cas contraire, il faut s'en rapporter à la dernière pesée.

L'emploi des *témoins* est indispensable pour les alliages d'argent qui contiennent de l'or ou du platine; la présence de ces deux métaux détermine toujours une surcharge considérable dans le poids du bouton de retour, et fait porter beaucoup trop haut le titre de l'argent.

La présence du palladium empêche aussi l'argent de se séparer des derniers millièmes de cuivre.

## AFFINAGE DES MÉTAUX PRÉCIEUX.

L'argent provenant de l'exploitation des mines d'Amérique, les anciennes monnaies d'Europe, certaines piastres du Mexique et du Pérou, les lingots provenant des déchets d'orfèvre, contiennent du cuivre et de l'or. L'affinage de cet alliage triple a pour but de séparer l'or et l'argent, et de faire passer le cuivre à l'état de sulfate. Cette opération, telle qu'elle est pratiquée aujourd'hui dans plusieurs grandes usines, a atteint un degré de simplicité tel, qu'on peut affiner avec avantage des alliages qui contiennent moins d'un demi-millième de leur poids d'or (1).

(1) On affine quelquefois, dans l'usine de Belleville, des lingots qui ne contiennent que 4 décigrammes d'or par kilogramme d'argent. (M. BARRÉ.)

L'argent aurifère, après avoir été fondu et grenailé dans l'eau, est introduit dans une chaudière de platine, où on le fait bouillir avec deux fois à deux fois et demie son poids d'acide sulfurique à 66°. L'opération, faite sur 35 à 40 kilogrammes de grenailles d'alliage, dure trois à quatre heures; on juge qu'elle est terminée, lorsque l'effervescence a cessé et que l'acide sulfurique commence à distiller.

L'acide sulfurique produit, en attaquant l'alliage, un dégagement abondant d'acide sulfureux qu'on perd, en général, dans l'atmosphère, mais qu'il est mieux de recueillir dans une chambre de plomb où on le transforme en acide sulfurique au moyen de l'acide azotique. Les équations



montrent que la quantité d'acide sulfurique qui passe à l'état d'acide sulfureux est précisément égale à celle qui entre dans la composition des sulfates d'argent et de cuivre. Avant de se rendre dans la chambre de plomb ou de se perdre dans l'air, les gaz et les vapeurs passent d'abord dans un tuyau de plomb horizontal d'un développement de 8 à 10 mètres, communiquant avec un réservoir de plomb où viennent se condenser l'acide sulfurique entraîné ou distillé et une certaine quantité de sulfate d'argent. Cet acide, fortement chargé d'acide sulfureux, marque 40 à 45°.

Lorsque la dissolution est terminée, on introduit dans la chaudière 2 kilogrammes à 2 kilogrammes et demi d'acide sulfurique à 58°, provenant de la concentration des eaux acides du sulfate de cuivre. Après quelques instants d'ébullition, on retire la chaudière du feu, et on l'abandonne au repos pendant une demi-heure. L'or se précipite; on décante la liqueur qui contient les sulfates de cuivre et d'argent, et on l'étend d'eau jusqu'à ce qu'elle marque environ 25 à 30° à l'aréomètre.

Cette dissolution est introduite dans une grande chaudière de plomb où l'on fait arriver de la vapeur, et on la met en contact avec des lames de cuivre. L'argent se précipite sous la forme de petits cristaux (*chaux d'argent*): on juge qu'il ne reste plus d'argent en dissolution, lorsqu'une petite quantité de la liqueur filtrée et essayée dans un verre avec quelques gouttes d'une dissolution de sel marin ne se trouble plus.

Dans quelques usines, on laisse écouler les eaux dans des citernes revêtues de plomb, et on les abandonne au repos pendant plusieurs jours, en les laissant en contact avec des lames de cuivre, afin de précipiter les dernières traces d'argent.

Lorsque les matières argentifères et aurifères sont à bas titre, les dissolutions sulfuriques sont troubles et laissent au fond des vases et des marmites à décanter un dépôt considérable contenant des sulfates d'argent et de cuivre mêlés à de l'or excessivement divisé.

Ces dépôts sont étendus d'eau et versés dans une chaudière particulière; on les précipite par le cuivre, on lave le nouveau dépôt, on le sèche, et après l'avoir fondu, on le traite par l'acide sulfurique. Les dis-

solutions claires provenant de ces deux opérations sont versées dans la chaudière à précipiter l'argent.

On a recours quelquefois à un autre procédé plus rapide pour traiter les dépôts qui se rassemblent difficilement. On les lave à l'eau chaude, et on les abandonne au repos ; le précipité, qui consiste en or métallique, mêlé encore à du sulfate d'argent, est mis à égoutter, et traité ensuite dans le vase de platine par de l'acide sulfurique ; on obtient ainsi une dissolution d'argent très-limpide. Le dépôt d'or se forme avec facilité et se rassemble au fond du vase. On le traite à deux reprises par de l'acide sulfurique, et après l'avoir bien lavé, il ne reste plus qu'à le fondre. La dissolution d'argent est ensuite versée dans le vase à précipiter.

Lorsqu'au lieu de dissoudre l'argent dans des vases de platine, on se sert de chaudières de fonte, on peut opérer indifféremment sur des grenailles ou sur des lingots d'argent, et exécuter l'opération sur une quantité d'argent aurifère s'élevant jusqu'à 200 ou 300 kilogrammes à la fois. Comme l'altération des chaudières de fonte est moins à craindre que celle des vases de platine, on peut employer des acides moins purs ; l'expérience a démontré, en outre, que la dissolution des lingots dans des chaudières de fonte exige moins d'acide que lorsqu'on opère dans des vases de platine.

Les dissolutions sont jetées presque bouillantes dans une chaudière de plomb couverte et remplie aux deux tiers d'eaux-mères de sulfate de cuivre. On les chauffe à 100° avec un jet de vapeur continu jusqu'au moment où le liquide est saturé de sulfate d'argent.

Le jet de vapeur étant supprimé, la liqueur, après un repos d'une heure, est décantée dans une chaudière à précipiter l'argent, au moyen d'un siphon ou d'un robinet placé à 25 ou 30 centimètres du fond de la chaudière où l'or s'est déposé. Après plusieurs lavages successifs, on enlève cet or, on le traite par l'acide sulfurique dans un vase de platine, on le lave et on le fond.

L'argent précipité par le cuivre est lavé avec soin, séché dans une chaudière de fonte, sur un feu de coke, ou comprimé à la presse hydraulique ; on en forme des espèces de lingots qui acquièrent par la pression de l'éclat et de la cohésion, mais qui retiennent encore 8 à 10 pour 100 d'eau. On les chauffe graduellement avant de les fondre, afin que les creusets n'éclatent pas ; on coule ensuite l'argent en lingots.

L'argent d'affinage ne contient plus que des traces impondérables d'or ; mais il est encore allié à 5 ou 6 millièmes de cuivre.

L'or provenant de l'affinage est ordinairement purifié par deux traitements à l'acide sulfurique concentré, ainsi que nous l'avons déjà dit. On l'affine quelquefois d'une manière plus complète, mais moins économique, en le fondant avec trois fois son poids d'argent, et traitant l'alliage par l'acide azotique bouillant. Le résidu insoluble est lavé avec soin et fondu.

L'or sortant des ateliers d'affinage est au titre d'environ  $\frac{998}{1000}$ .

La dissolution acide du sulfate de cuivre séparée par décantation de la *chaux d'argent* contient, indépendamment du cuivre qui existait dans les lingots avant leur affinage, la quantité de sulfate de cuivre qui provient de la décomposition du sulfate d'argent par le cuivre. On l'évapore dans des chaudières de plomb jusqu'à ce qu'elle marque environ 40° à l'aréomètre. Il se dépose par le refroidissement de petits cristaux confus d'un sel d'un bleu pâle, qui est du sulfate de cuivre en partie anhydre. L'eau-mère fournit de nouvelles quantités du même sel par des évaporations successives, et l'on obtient en dernier lieu une liqueur d'une couleur foncée, marquant 52° Baumé, qui n'est plus, pour ainsi dire, que de l'acide sulfurique aqueux. On fait rentrer cet acide dans la fabrication.

Le sulfate de cuivre qui a cristallisé dans une liqueur qui contient beaucoup d'acide sulfurique libre ne saurait être livré au commerce dans cet état. On le redissout dans l'eau; lorsque la dissolution marque 42° à l'aréomètre, elle laisse déposer par le refroidissement de beaux cristaux bleus de sulfate de cuivre presque pur, contenant 5 équivalents d'eau de cristallisation.

La récolte de ce sel n'a lieu qu'après plusieurs jours, afin que les cristaux, ayant acquis un certain volume, puissent être enlevés plus facilement. Les cristallisoirs sont revêtus de plomb; ils ont ordinairement 1 mètre de hauteur sur 1 mètre et demi à 2 mètres de longueur, et 1 mètre de largeur.

On doit, autant que possible, éviter l'emploi du cuivre et du fer dans la confection des vases et instruments divers dont se compose un atelier d'affinage. Dans la fabrique dirigée par M. Barré, les pompes qui servent à monter les dissolutions acides de sulfate de cuivre sont faites avec un alliage de plomb et d'étain durci par une petite quantité d'antimoine.

Le sol des ateliers est lui-même recouvert de plomb, et il peut être lavé avec facilité.

Les creusets dans lesquels on fond l'argent sont de terre de Picardie, très-légers, réfractaires: ils n'éclatent presque jamais, et peuvent contenir de 70 à 90 kilogrammes d'argent. Leur prix varie de 40 à 60 centimes. Leur paroi très-mince permet de les porter rapidement au rouge. On évalue à 45 centimes tout au plus la dépense et la perte occasionnée par la fusion et la mise en lingot d'un kilogramme d'argent. Le conduit horizontal qui communique des fourneaux de fusion à la cheminée de l'usine doit présenter un développement considérable, afin que l'argent entraîné par l'air ou volatilisé puisse se condenser.

Les tentatives faites à la monnaie de Lille pour substituer le fer au cuivre dans la précipitation de l'argent n'ont pas eu de résultat satisfaisant. Toutefois, à défaut de cuivre, on pourrait employer le fer.

Lorsque la proportion d'argent ne s'élève pas au-dessus de 200 à 300 millièmes dans les alliages aurifères, au lieu de traiter directement ces alliages par l'acide sulfurique, on les grille au rouge sombre, surtout



lorsqu'ils sont dans un grand état de division. On les fait ensuite chauffer avec de l'acide sulfurique faible qui dissout le cuivre oxydé, et le résidu métallique, dont le titre s'est ainsi élevé à 500 ou 600 millièmes, est affiné à la manière ordinaire.

Le mode d'affinage par l'acide sulfurique a été pratiqué pour la première fois par M. Dizé.

#### EXTRACTION DE L'OR.

L'or se trouve presque toujours à l'état natif ; quelquefois il est pur ; le plus souvent il renferme des quantités variables d'argent, ou de cuivre, et quelquefois du fer, qui lui communique une teinte bleuâtre. Dans certaines localités on le rencontre en combinaison avec le tellure, ou bien allié à quelques métaux tels que l'argent, le palladium, le rhodium, l'iridium.

Il est ordinairement cristallisé en cubes, ou en octaèdres ou sous des formes qui en dérivent ; on le rencontre aussi en lamelles, en paillettes ou ramifications. On l'observe, mais assez rarement, en masses isolées, qui portent le nom de *pépites*.

M. de Humboldt cite une pépité provenant des mines du Pérou qui pesait 12 kilogrammes. On a trouvé, en 1842, dans les sables de Miask (monts Ourals), une pépité de 36 kilogrammes.

Des pépites de 48 kilogrammes et même de 50 kilogrammes ont encore été rencontrées en Australie et dans les mines de Quito.

Le tableau suivant offre quelques exemples de l'impureté de l'or natif.

	TRAN- SYLVANIE.	SIBÉRIE.	AMÉRIQUE méridion.	CALIFORNIE.			AUSTRALIE.	
Or.....	84,77	86,50	88,04	89,00	90,70	86,57	99,28	95,69
Argent .....	85,73	13,20	11,96	10,06	8,80	12,33	0,44	3,92
Fer et autres métaux...	»	0,30	»	0,34	0,38	0,83	0,28	0,16
	100,00	100,00	100,00	100,00	99,88	99,73	100,00	99,77

L'or de Californie contient en général beaucoup plus d'argent que l'or d'Australie, il renferme aussi environ 1 p. 100 d'iridium. La présence de ce dernier métal dans l'or occasionne des difficultés pour le monnayage et la bijouterie, et rend le titrage des matières d'or tout à fait inexact. Aussi l'or de Californie subit-il une dépréciation de 15 francs par kilogramme à Londres.

L'or se trouve associé à la pyrite de fer, au sulfure de cuivre, à la galène, à la blende, au mispickel, au cobalt gris, au manganèse lithofde, au tellure natif, à la malachite, à l'argent sulfuré, à l'argent rouge, au sulfure d'antimoine.

L'or se rencontre dans les terrains primitifs, dans les terrains de transition, dans les trachytes, les trapps et les terrains de transport formés en général de fragments et de cailloux roulés, quartzeux, liés entre eux par un ciment argilo-ferrugineux et contenant des débris de roches primitives, du fer oxydé magnétique.

Les mines d'or les plus riches sont les filons de sulfure d'argent aurifère qui traversent les terrains intermédiaires : telles sont les mines du Mexique, du Pérou, de la Hongrie, de la Transylvanie et des monts Ourals en Sibérie. Il existe aussi, mais d'une manière accidentelle, dans les mines de cuivre du Hartz et de la Suède, dans les pyrites de fer du Piémont, de Freyberg en Saxe, de Bérézovsk en Sibérie, de Marmato dans la Nouvelle-Grenade. On a trouvé dans la Californie et en Australie des filons de quartz aurifère d'une grande richesse.

L'or disséminé en paillettes dans des sables argileux et ferrugineux forme des sables aurifères qui sont charriés par un très-grand nombre de rivières, et que l'on exploite souvent avec avantage.

Les sables les plus riches sont ceux qu'on a découverts dans la Californie et dans l'Australie ; les sables du Brésil sont moins riches, mais on y trouve en même temps du platine, des diamants, etc. On cite aussi ceux du Chili, de la Nouvelle-Grenade, du Mexique et du Pérou, de la Sibérie.

Il existe en Europe un grand nombre de sables aurifères, mais beaucoup moins riches que les précédents.

En France, les rivières aurifères sont très-nombreuses : nous citerons l'Ariège, le Gardon, la Cèze, le Rhône aux environs de Genève, le Rhin près de Strasbourg, la Garonne près de Toulouse, l'Hérault près de Montpellier, etc. Ces sables ne sont pas assez riches pour être exploités régulièrement.

Dans la vallée du Rhin, il faut communément remuer et laver 7 millions de kilog. de sable, c'est-à-dire une masse de plus de 4,000 mètres cubes, pour avoir 1 kilog. d'or, valant un peu plus de 3,000 fr. La production de l'or ne s'élève, entre Bale et Manheim, qu'à la somme de 45,000 fr. par an. Les paillettes d'or disséminées dans les sables de rivière sont ordinairement d'une ténuité extrême ; il en faut de 17 à 22 pour faire 1 milligramme. Ainsi, pour former 1 kilogr. d'or, il faut 17 à 22 millions de ces paillettes.

(M. DAUBÉE.)

Les sables qu'on lave en Sibérie rendent, en moyenne, cinq fois autant d'or que les alluvions les plus riches du Rhin. Dans l'Oural et l'Altai, on a rencontré des sables qui rendent 1,300 fois plus d'or que ces dernières. En Californie et en Australie, les sables des *placers* sont peut-être encore plus riches. Cependant, il faut encore, dans les monts Ourals, laver moyennement près de 400,000 kilog. ou 200 mètres cubes de sable pour avoir 1 kilog. d'or.

(M. J. GIRARDIN.)

Le tableau suivant fait connaître la richesse relative des sables de quelques localités.

RICHESSE RELATIVE des sables ou graviers de chaque localité.	RHIN (N. Doubré).	EDER WESTPHALIE. (N. d'Eschwege).	SIBÉRIE (N. de Humboldt).	CHILI (N. Domeyko).
1 <sup>re</sup> qualité. ....	0,000000562	0,000000390	0,000006000	0,000078080
2 <sup>e</sup> qualité. ....	0,000000243	0,000000222	"	"
3 <sup>e</sup> qualité (moyenne des sables exploités). ....	0,000000132	0,000000130	0,000002600	0,000009760
Minimum des sables exploités..	0,000000120	"	0,000001000	"
Moyenne du gravier non exploi- table. ....	0,000000008	0,000000016	0,000000650	0,000001000

L'or s'extrait des terrains d'alluvion ou des filons par des procédés que nous allons indiquer.

### OR DES TERRAINS D'ALLUVION.

L'alluvion aurifère est soumise à un courant d'eau assez rapide dans un canal étroit.

Les matières terreuses sont enlevées facilement par l'eau. Lorsqu'il ne reste plus que du gravier, le lavage se termine dans un grand plat de bois de forme conique ou sur des tables inclinées recouvertes de drap (fig. 52). On obtient d'abord un sable ferrugineux qui, soumis à un second lavage, donne de l'or en poudre.

Lorsque le sable aurifère contient des grains de platine, on l'amalgame



Fig. 52.

en le frottant sous l'eau avec du mercure : dans ce cas, l'or seul se dissout dans le mercure ; l'amalgame est soumis ensuite à la distillation.

L'or de Choco contient environ 12 pour 100 de platine en grains.

## OR DES FILONS.

L'or des filons se trouve ordinairement mélangé au quartz, à la pyrite de fer, à l'oxyde de fer, à la blende, au sulfure d'antimoine, etc.

Dans plusieurs contrées, on exploite les sulfures de cuivre, de plomb, d'argent qui renferment assez d'or pour couvrir les frais du travail. Il y a des minerais aurifères dans lesquels la proportion d'or ne s'élève pas à  $\frac{1}{100000}$ , et qui cependant sont traités avec avantage.

On extrait l'or :

- 1° Par la fonte ;
- 2° Par le lavage ;
- 3° Par l'amalgamation.

Le traitement par la fonte consiste à fondre le minerai, soit seul, soit avec des matières plombifères, de manière à former des mattes qui sont soumises à l'action du plomb fondu qui s'allie à l'or. L'or est ensuite séparé du plomb par coupellation.

L'extraction de l'or par lavage est une opération dans laquelle le minerai, après avoir été grillé dans un fourneau à réverbère, est soumis au lavage dans des plats de bois, et débarrassé ainsi des matières étrangères plus légères que l'or, qui se trouvent entraînées par les lavages.

L'amalgamation convient à tous les minerais.

Cette méthode consiste à broyer le minerai avec du mercure au moyen d'un moulin, qui ressemble beaucoup à celui que l'on emploie pour

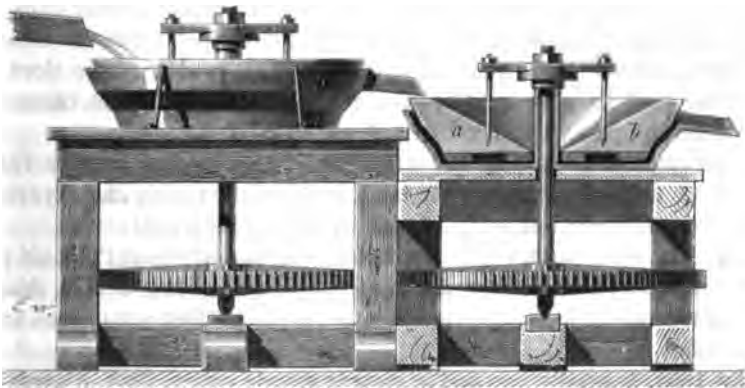


Fig. 53.

broyer le sable dans les fabriques de porcelaine. Dans le Tyrol, on se sert de moulins en fonte, disposés en étages les uns au-dessous des autres, comme le montre la figure 53.

On fait arriver un courant d'eau continu sur le minerai, afin d'enlever

les matières étrangères; on retire l'amalgame à mesure qu'il se forme; on le filtre pour le séparer du mercure en excès, et on le soumet ensuite à la distillation.

En Californie et en Australie, on emploie, depuis quelques années, un procédé analogue pour extraire l'or des roches quartzenses qui le renferment. La machine en usage, qui broie, lave et amalgame le minerai du même coup, a été imaginée par M. Berdan, de New-York. Elle se compose de quatre bassins en fonte réunis sur un même bâti en bois. Chaque bassin a 2<sup>m</sup>,10 de diamètre, 0<sup>m</sup>,85 de profondeur, et reçoit un mouvement de rotation d'un moteur quelconque. On y introduit du mercure, le minerai en morceaux de la grosseur du poing, et deux globes en fonte d'un poids considérable pour faire fonction de pilons. Pendant le travail, un filet d'eau tombe constamment sur chaque bassin, en même temps qu'un petit fourneau permet d'en chauffer le fond par-dessous. La poudre produite se délaye dans l'eau et y reste en suspension, tandis que les parcelles d'or tombent dans le mercure et s'y dissolvent. Les particules pierreuses les plus fines, se trouvant à la surface du liquide, s'échappent hors des bassins par des orifices ménagés dans le haut.

Chaque bassin permet de traiter de 5 à 6,000 kilog. de minerai dur par vingt-quatre heures, et exige une force motrice de six chevaux. On assure que l'extraction de l'or par cette méthode est tellement supérieure à ce qu'on obtient communément des meilleurs procédés anciens, que les résidus des lavages ordinaires rendent, dans la machine de Berdan, plus d'or qu'on n'en avait retiré du minerai à la première opération.

(M. J. GIRARDIN.)

L'or obtenu par amalgamation ne contient que de l'argent. Pour séparer ces deux métaux, on chauffe l'alliage au rouge obscur dans un vase poreux, pendant vingt-quatre ou trente heures, avec un ciment composé de sel marin et de brique pilée; l'or se débarrasse alors de presque tout l'argent qu'il contient; l'argent passe dans le ciment à l'état de chlorure, d'où il est extrait par l'amalgamation.

On admet généralement que dans cette opération l'air humide réagit sur le sel marin, en présence de la silice, forme de l'acide chlorhydrique qui attaque l'argent et le transforme en chlorure d'argent.

Après ce traitement, l'or retient encore de l'argent; pour l'obtenir parfaitement pur, on le soumet à une opération qui porte le nom de *départ*, et qui repose sur le même principe que l'*affinage*, dont nous avons parlé plus haut.

En 1854, la production de l'or dans le monde entier, était, d'après les documents statistiques réunis par M. Whitney :

... TABLEAU :

ANCIEN MONDE.		
	kil	fr
Empire russe.....	22,513	76,632,000
Asie méridionale.....	9,380	31,930,000
Indes orientales.....	2,138	7,230,040
Empire d'Autriche.....	1,500	5,108,800
Afrique.....	56	191,579
Reste du monde.....		
	35,587	121,142,419
NOUVEAU MONDE.		
	kil	fr
États-Unis.....	75,045	255,440,000
Australie, Océanie.....	46,283	191,580,000
Équateur, Nouvelle-Grenade.....	5,628	19,158,000
Mexique.....	3,752	12,772,000
B Brésil.....	2,251	7,663,200
Chili.....	1,125	3,831,600
Pérou.....	712	2,426,680
Bolivie.....	450	1,529,550
	145,246	404,401,030

Ce qui donne en tout 480,833 kilogrammes représentant une valeur de 615,543,449 fr. ; mais ces chiffres sont déjà bien dépassés par la production actuelle, qu'il est du reste fort difficile d'évaluer.

## DORURE.

L'or a été employé de tout temps, à cause de son inaltérabilité et de son vif éclat, pour la décoration des édifices, des habitations et de tous les objets de luxe. On dore le marbre, la pierre, la porcelaine, le verre, le bois, le plâtre, le carton, le papier, le cuir, les métaux usuels, l'argent, le cuivre, le fer, l'étain, le zinc et leurs alliages, tels que le bronze, le laiton et le maillechort.

Nous décrirons succinctement les divers procédés de dorure.

Dans la dorure sur verre et sur porcelaine, on emploie l'or en poudre fine broyé avec de l'essence de térébenthine et un *fondant* qui est le sous-azotate de bismuth : on l'applique le plus souvent au pinceau, à la manière des couleurs, et quelquefois par voie d'impression ; on passe ensuite la pièce dorée à un feu de moufle.

On dore le bois, le plâtre, la pierre, les statues, les grilles, les balcons, etc., en appliquant l'or en feuilles sur les objets à dorer, préalable-

blement recouverts de plusieurs couches d'*impression*, c'est-à-dire d'huile de lin lithargyrée mélangée à de la céruse et à de l'essence de térébenthine, et d'une couche d'un *mordant* qui consiste en huile de lin siccatif, additionnée d'un peu de vernis au copal dur. On passe ensuite un vernis à l'esprit-de-vin sur la couche d'or.

Pour dorer le marbre, on se dispense de mettre les couches d'impression ; on le lessive, on applique à sa surface une couche de vernis gras, puis une couche de mordant, et ensuite les feuilles d'or.

Le mordant que l'on emploie pour dorer le cuir, pour imprimer des lettres d'or sur la couverture des livres, etc., se fait avec du blanc d'œuf ; on fixe l'or en feuilles en faisant chauffer les fers d'impression, afin de coaguler l'albumine qui sert de mordant.

Pour appliquer l'or sur les métaux, on emploie trois méthodes que nous examinerons successivement :

- 1° La dorure au mercure ;
- 2° La dorure par immersion ou au trempé ;
- 3° La dorure galvanique.

#### DORURE AU MERCURE.

Ce procédé de dorure, connu des anciens, a été décrit par Pline le Naturaliste. Il consiste à recouvrir les pièces que l'on veut dorer d'un amalgame d'or, de manière à former un amalgame double avec le métal même de ces pièces ; on chauffe pour volatiliser le mercure, et il reste à la surface des pièces une couche mince d'un alliage d'or et du métal sous-jacent. Ce procédé n'est applicable qu'aux métaux qui se laissent attaquer par le mercure, et qui résistent, sans entrer en fusion, à la température de son ébullition. On l'emploie pour dorer l'argent et le cuivre, et surtout le laiton et le bronze.

Cependant, depuis Boyle, qui a imaginé de revêtir préalablement le fer d'une couche mince de cuivre en le trempant dans une dissolution chaude de sulfate de cuivre, on a quelquefois doré au mercure des objets de fer ou d'acier.

La dorure que l'on exécute le plus souvent est celle du bronze.

L'amalgame que l'on emploie est composé d'environ 33 parties de mercure et 67 parties d'or.

Les pièces, avant d'être soumises à la dorure, doivent être successivement *recuites, dérochées et décapées*.

Le *recuit*, qui a pour but de décomposer les matières grasses dont les pièces sont toujours imprégnées en sortant des mains de l'ouvrier, s'opère dans des espèces de mouffes cylindriques construits avec des briques : un grillage de fer, placé à une certaine distance des briques, maintient le charbon, et laisse intérieurement un espace vide où l'on suspend les objets à dorer.

Pendant le *recuit*, les pièces se recouvrent d'une couche d'oxyde que

l'on enlève en les plongeant, lorsqu'elles sont encore chaudes, dans de l'acide sulfurique très-étendu : cette opération se nomme *dérochage*.

Au sortir du bain d'acide sulfurique, les pièces sont encore irisées ; on les soumet alors au *décapage*. Cette opération consiste à plonger rapidement les pièces dans de l'acide azotique contenant une petite quantité d'acide sulfurique dans lequel on a jeté un peu de chlorure de sodium. Les pièces sont alors lavées à grande eau et séchées dans de la sciure de bois chaude ; on les soumet ensuite à la dorure.

Pour que la couche d'or adhère au cuivre, on doit recouvrir la pièce d'une dissolution d'azotate de mercure qui, se trouvant réduit par le cuivre, produit une couche de mercure qui s'amalgame. A cet effet, l'ouvrier plonge dans la dissolution mercurielle un *gratte-bosse* (espèce de brosse ou de pinceau fait avec des fils de cuivre assez fins), et le passe sur l'objet à dorer ; il prend ensuite de l'amalgame d'or avec le gratte-bosse, et l'applique sur le bronze. Lorsqu'il juge que la couche d'amalgame est assez épaisse, il lave la pièce et la soumet à l'action du feu, qui volatilise le mercure en laissant une couche d'or adhérente au cuivre.

La volatilisation du mercure doit s'effectuer lentement ; pendant cette opération, l'ouvrier a soin de retirer de temps en temps la pièce du feu, et de la frapper avec une brosse, afin d'étendre l'amalgame uniformément. Quand cette opération est terminée, la pièce est lavée et ensuite fortement frottée avec un gratte-bosse trempé dans du vinaigre.

On procède alors à la *mise en couleur* : cette opération a pour objet de donner aux pièces les différents aspects que réclame le commerce.

Lorsque toute la surface de la pièce doit être entièrement brillante, on la polit avec un *brunissoir*. Cet instrument consiste en une dent de loup ou de chien, et plus souvent en un morceau d'hématite monté sur un manche. On lave ensuite la pièce et on la sèche avec soin.

Le mercure, en se volatilisant, ne laisse pas l'or à la surface du cuivre sous la forme d'une couche brillante et continue ; le métal présente au contraire une multitude de petites aspérités qui produisent l'état *mat*. En brunissant les pièces dans certaines parties, on obtient des effets heureux par le mélange du mat et du brillant. Les parties mates sont réservées au moyen d'une *épargne* étendue au pinceau, et qui consiste en un mélange de blanc d'Espagne, de cassonade et de gomme. Après le brunissage, on enlève l'épargne, d'abord par une calcination qui la carbonise, et ensuite en chauffant de nouveau la pièce recouverte d'un mélange de 10 parties de sel marin, 25 parties d'azotate de potasse et 35 parties d'alun ; on chauffe jusqu'à ce que la couche saline entre en fusion.

On plonge enfin la pièce dans l'eau froide, et on la passe dans de l'acide azotique faible.

Pour donner à l'or l'aspect de l'*or moulu*, on frotte légèrement la pièce avec le gratte-bosse, et on la chauffe à une température moins élevée que pour donner le mat. La pièce étant un peu refroidie, on étend à sa



surface avec un pinceau un mélange de sel marin, d'alun et d'oxyde de fer, en ayant soin de ne pas toucher aux parties brunies. On la chauffe ensuite sur des charbons ardents jusqu'à ce qu'elle commence à brunir, et on la plonge dans un bain d'acide azotique faible.

Pour donner à un bronze la teinte d'*or rouge*, on suspend la pièce par un fil de fer, dans une composition connue sous le nom de *cire des doreurs*, et formée de cire jaune, d'ocre rouge, de vert-de-gris et d'alun.

On l'expose ensuite à un feu vif, et on la passe dans du vinaigre ou de l'acide azotique étendu ; enfin on la sèche avec soin.

Dans la dorure au mercure, la quantité d'or que l'on fixe sur les pièces par décimètre carré est de 0<sup>gr</sup>,260 au plus et 0<sup>gr</sup>,042 au moins.

#### DORURE PAR IMMERSION OU AU TREMPÉ.

Ce procédé consiste à plonger pendant quelques instants les objets convenablement préparés dans une dissolution d'or, d'où on les retire complètement dorés.

Dans le courant du dernier siècle, Baumé avait employé une dissolution de perchlorure d'or pour dorer le cuivre et le fer, et particulièrement les pièces d'horlogerie ; mais cette méthode n'eut aucun succès à cause de l'imperfection de la dorure, qui était due à l'état acide de la liqueur employée.

En 1836, M. Elkington substitua à la dissolution acide une dissolution alcaline d'or ; à dater de cette époque, les procédés de dorure ont subi une véritable révolution.

La dorure par immersion comprend quatre opérations distinctes :

- 1° La préparation du bain ;
- 2° La préparation des bijoux ;
- 3° La dorure ;
- 4° La mise en couleur.

1° PRÉPARATION DU BAIN. — On dissout 100 grammes d'or laminé dans une eau régale composée de 250 grammes d'acide azotique pur à 36°, 250 grammes d'acide chlorhydrique également pur, et 250 grammes d'eau distillée.

On fait chauffer 20 litres d'eau dans une marmite de fonte, dorée intérieurement par les opérations précédentes, et l'on y ajoute 3 kilogrammes de bicarbonate de potasse. On jette également, mais par petites portions, 3 kilogrammes de ce sel dans la dissolution de chlorure d'or qui a été mise dans une capsule de porcelaine.

Il se fait une vive effervescence ; on verse ensuite la liqueur dans la marmite de fonte. On fait bouillir la dissolution pendant deux heures, en ayant soin de remplacer l'eau à mesure qu'elle s'évapore ; le bain est alors prêt pour la dorure.

Dans ce bain, le bicarbonate de potasse peut être remplacé par d'autres sels de potasse ou de soude à réaction alcaline, tels que les cyanures, les

phosphates, les pyrophosphates et les borates ; il faut seulement varier les proportions et employer le bain à un état de concentration convenable.

L'emploi des pyrophosphates a été indiqué pour la première fois par MM. Roseleur et Lanoux.

2° PRÉPARATION DES BIJOUX. — Les bijoux, avant d'être dorés, doivent être soumis au *recuit*, au *dérochage*, au *décapage* et au *ravivage*.

Le ravivage a pour but de raviver les surfaces métalliques qui, depuis le décapage, se sont légèrement ternies au contact de l'air. Cette opération se fait au moment même où l'on exécute la dorure, en passant les pièces dans un mélange de sel marin et d'acides sulfurique et azotique étendus.

Les proportions suivantes sont celles que l'on emploie le plus ordinairement : 40 parties d'acide sulfurique à 60°, 40 parties d'acide azotique à 36°, 1 partie de sel marin. Le mélange doit être fait plusieurs heures avant d'être employé.

L'aspect brillant ou mat des bijoux, dans la dorure au trempé, dépend du mode de décapage auquel les pièces ont été soumises.

Le *brillant* se prépare en opérant comme nous venons de l'indiquer ; pour obtenir le *mat*, il faut plonger les bijoux déjà décapés dans une liqueur formée de parties égales d'acide azotique et d'acide sulfurique, et contenant en outre une certaine quantité de sulfate de zinc.

Les bijoux, en sortant de ce bain, sont lavés et séchés dans de la sciure de bois chaude ; ils conservent leur aspect mat après la dorure, pourvu que l'on fasse le ravivage très-rapidement, sans laisser les acides mordre fortement sur les pièces.

Quelquefois le ravivage n'est pas assez parfait pour que la dorure soit suffisamment belle, ou bien le bain ne donne pas aux bijoux le ton d'or que l'on exige dans le commerce. Ce cas se présente surtout quand le bain aurifère a servi depuis longtemps, et particulièrement quand on y a ajouté un acide.

On corrige alors le ton de la dorure par une immersion préalable des bijoux dans une dissolution étendue d'azotate de mercure. Cette immersion se fait aussi quelquefois après le dépôt d'une première couche d'or, de manière à pouvoir augmenter l'épaisseur de la dorure.

3° DORURE. — Pour opérer la dorure, on dispose à droite de la marmite renfermant le bain aurifère, une terrine contenant la liqueur à raviver, deux terrines d'eau, et au besoin une terrine contenant une dissolution d'azotate de mercure et une nouvelle terrine d'eau ; à gauche de la marmite, on place deux ou trois terrines d'eau.

L'ouvrier doreur prend alors les objets à dorer, les enfle dans un crochet, les plonge successivement dans la terrine à raviver, dans les terrines d'eau, au besoin dans la terrine à azotate de mercure, et ensuite dans le bain à dorer ; il les laisse environ une demi-minute dans le bain

aurifère ; au bout de ce temps, l'épaisseur de la couche d'or n'augmente plus (1).

L'ouvrier passe enfin les pièces dans les terrines de gauche qui contiennent de l'eau, et les fait sécher dans de la sciure de bois chaude.

Le bain laisse déposer, pendant l'ébullition et surtout pendant l'opération de la dorure, un précipité noir dont on se débarrasse par décantation quand il est devenu trop abondant.

Ce dépôt est formé de carbonate de chaux, de carbonate de cuivre hydraté, de pourpre de Cassius, de chlorure de potassium ; le pourpre de Cassius provient de l'étain qui entre toujours dans les soudures des bijoux que l'on dore ; le précipité de carbonate de chaux ne se forme pas pendant l'ébullition, quand on a soin d'employer, pour composer le bain, de l'eau qui ne contient pas de sels de chaux. (M. BARRAL.)

4° MISE EN COULEUR. — L'opération appelée *mise en couleur* a pour but de donner à l'or plus de brillant et d'éclat.

Pour mettre en couleur, on plonge les objets déjà dorés dans une dissolution composée de 6 parties de nitre, 2 parties de sulfate de fer et 1 partie de sulfate de zinc. On fait ensuite sécher les objets sur un feu clair, et on les plonge de nouveau dans l'eau.

USAGES. — Le procédé de dorure au trempé qui vient d'être décrit ne s'applique bien jusqu'à présent qu'aux objets *estampés*, c'est-à-dire à ceux qui sont faits avec du cuivre laminé et façonnés à la presse ou au balancier.

Les *fontes de cuivre* ne prennent pas une dorure d'un ton commercial. La dorure au trempé ne présente pas la solidité de la dorure au mercure ; mais dans la plupart des cas, cette solidité est suffisante, surtout pour les petites pièces et pour toutes celles qui doivent être livrées au commerce à un prix très-bas.

Par cette nouvelle méthode, la dorure d'un kilogramme de cuivre ne coûte que 18 à 20 francs ; par l'ancien procédé, elle coûtait souvent jusqu'à 120 francs pour les cuivres estampés ; de plus, lorsque les pièces étaient minces et délicates, elles résistaient difficilement à l'action du mercure.

Il existe dans le commerce des objets dorés, soit par immersion, soit au moyen de l'amalgame d'or ; il est donc utile de pouvoir distinguer le mode de dorure qui a été employé, puisque la solidité de la dorure n'est pas, comme nous l'avons dit, la même dans les deux cas.

Le procédé suivant permet de reconnaître facilement par quelle méthode la dorure a été appliquée.

On fait dissoudre lentement les pièces à essayer dans l'acide azotique étendu ; le cuivre entre en dissolution et laisse une pellicule qui conserve la forme de l'objet. Lorsque les objets ont été dorés au mercure, la pel-

(1) L'or déposé sur les métaux par la méthode du trempé ne s'élève jamais au-dessus de 45 milligrammes par décimètre carré.

licule d'or est toujours noire sur la partie qui se trouvait en contact avec le cuivre ; pour les objets dorés au trempé, la pellicule est brillante des deux côtés. Cette différence est due à la présence d'un alliage d'or et de cuivre formé à la surface des pièces dans la dorure au mercure, tandis que dans la dorure au trempé il se fait une simple superposition d'une couche d'or sur le cuivre sous-jacent.

Pendant longtemps, la dorure au trempé n'a été appliquée qu'aux bijoux de cuivre ; l'argent, le platine, le maillechort, immergés dans le bain, ne prenaient pas d'or. En mettant des pièces d'argent, de platine ou de maillechort en contact avec des fils de cuivre ou de zinc, on peut obtenir une dorure dont l'épaisseur augmente avec le temps de l'immersion ; ce fait rentre dans les phénomènes de précipitations métalliques en présence de deux métaux pouvant former un couple voltaïque.

(M. BARRAL.)

THÉORIE DE LA DORURE AU TREMPÉ. — M. Dumas, dans son rapport fait à l'Académie des sciences sur les procédés de dorure de MM. Elkington et de Ruolz, a admis que, pendant l'ébullition du bain de bicarbonate de potasse aurifère, le perchlorure d'or se change en protochlorure.

On a pensé d'abord que cette transformation avait lieu sous l'influence des matières organiques contenues dans la liqueur.

Les substances organiques dans la pratique de l'art de la dorure étant plutôt nuisibles qu'utiles, on a dû rechercher si la réduction du chlorure d'or à l'état de protochlorure n'était pas due à une autre cause.

M. Barral a cherché à éclaircir cette question par l'expérience. Il a déterminé d'abord dans quel rapport le cuivre remplace l'or dans le bain Elkington ; il a vu que pour 2 équivalents d'or qui se déposent, 2 équivalents de cuivre entrent constamment en dissolution ; il a reconnu, de plus, que les bains qui ont servi contiennent toujours une certaine quantité de chlorate de potasse.

Il semble résulter de ces observations, que par une ébullition avec le bicarbonate de potasse, et en présence du cuivre, le perchlorure d'or doit perdre d'abord une partie de son chlore ; autrement, les bijoux trempés produiraient, en réagissant sur le perchlorure d'or, 3 équivalents de deutochlorure de cuivre en précipitant 2 équivalents d'or, d'après la formule suivante :  $Au^2Cl^3 + 3Cu = Au^2 + 3CuCl$ .

L'expérience prouve que la réaction se fait dans les rapports suivants :  $Au^2Cl^3 + 2Cu = Au^2 + 2CuCl + Cl$ .

La présence du chlorate de potasse dans les liqueurs, après la dorure, permet de croire que le troisième équivalent de chlore du perchlorure d'or est absorbé par le bicarbonate de potasse, de telle sorte que l'opération de la dorure au trempé pourrait être représentée par l'équation suivante :



Dans cette réaction il se produirait donc du chlorure de potassium et

du chlorate de potasse ; il se dégagerait en outre de l'acide carbonique (ce qui a lieu en effet) ; l'or et le cuivre se remplaceraient équivalent à équivalent.

#### DORURE GALVANIQUE.

Les procédés de dorure galvanique permettent de précipiter sur un métal commun, en couches continues, adhérentes, inséparables et aussi épaisses qu'on le désire, non-seulement de l'or, mais encore de l'argent, du platine, du cuivre, du zinc, du plomb, du fer, etc.

Pour résoudre ce problème si intéressant pour l'industrie, il suffit de dissoudre les métaux à précipiter dans des agents convenables, de plonger dans la dissolution le métal destiné à être recouvert, et de se servir de l'électricité développée par la pile, comme agent de précipitation.

Brugnatelli, dès 1830, a essayé de dorer l'argent en décomposant par la pile de l'ammoniaque d'or ; au commencement de 1840, M. de La Rive chercha à dorer par la pile en se servant du chlorure d'or.

MM. Perrot, Böttger, Smee, etc., s'occupèrent de la même question ; enfin, M. Elkington ouvrit le premier une voie nouvelle à cette industrie, en employant les sels doubles d'or et de potasse ou de soude.

M. de Ruolz et plusieurs autres chimistes ont ajouté l'emploi de diverses liqueurs aurifères à celui de la dissolution de M. Elkington.

Les procédés de dorure galvanique permettent de recouvrir d'or tous les métaux, mais ils exigent quelques préparations préalables qui varient avec la nature du métal sous-jacent.

Pour les bijoux de cuivre et les bronzes, on a recours au recuit, au dérochage et au décapage que nous avons déjà décrits, en parlant de la dorure au mercure et de la dorure au trempé ; la dorure galvanique n'exige pas de ravivage.

Les objets d'argent sont recuits et dérochés comme ceux de cuivre ; ils sont ensuite frottés avec du blanc d'Espagne et de l'eau acidulée par du vinaigre et de l'acide azotique.

Le maillechort est recuit, déroché et décapé comme le cuivre.

Le fer et l'acier polis sont d'abord dépouillés, par un lessivage dans de la potasse, des matières grasses qui adhèrent à leur surface ; ils sont ensuite décapés deux fois dans de l'acide azotique et lavés à l'eau pure. On enlève les parties noires qui les recouvrent, et qui consistent surtout en charbon mis à nu par l'action de l'acide azotique, en les frottant fortement avec de l'argile qui a été calcinée, puis pilée et tamisée très-fin. Pendant longtemps on a *cuivré* préalablement le fer et l'acier, afin de pouvoir le recouvrir d'une couche d'or adhérente ; on a reconnu depuis que l'on peut dorer directement le fer en employant un courant électrique énergique.

Pour obtenir le mat, on soumet les bijoux de cuivre à l'action des acides mélangés, comme dans le procédé de la dorure au trempé ; le

plus souvent on donne le mat, après le dépôt métallique, par les procédés usités dans la dorure au mercure.

On ne met en couleur que les menus bijoux de cuivre ; pour tous les autres objets, on se contente de gratte-bosser et de brunir après lavage et dessiccation complète dans de la sciure de bois chaude.

Lorsque l'on a déposé une couche d'or un peu épaisse, l'aspect brillant du métal sous-jacent n'apparaît plus, et on ne le reproduit qu'en employant les moyens mécaniques usités dans l'orfèvrerie.

Les piles employées d'abord dans l'industrie, pour la décomposition des liqueurs propres à la dorure, à l'argenture, et même à la galvanoplastie, étaient construites comme celle de Wollaston ; les zincs étaient amalgamés.

Ces piles sont actuellement remplacées par des piles de Bunsen ou par celles d'Archereau, modification des précédentes.

Pour que les dissolutions métalliques que l'on décompose par le courant électrique conservent toujours la même quantité du métal à déposer, on a soin de suspendre dans le bain et d'attacher au pôle positif de la pile des électrodes solubles, c'est-à-dire des lames de métal qui se dissolvent à mesure que le métal en dissolution se fixe au pôle négatif sur l'objet à recouvrir.

Le nombre des éléments qu'il faut employer est en rapport avec la surface des pièces sur lesquelles le dépôt doit se faire ; l'habitude seule indique à l'ouvrier quand le courant est d'une énergie convenable.

Les bains que l'on emploie pour la dorure ou l'argenture ne doivent pas contenir un excès d'acide qui réagirait sur le métal à recouvrir, et surtout sur le cuivre, et s'opposerait à la formation d'un dépôt d'or en couches continues.

Le bain que l'on emploie le plus ordinairement pour dorer se fait en dissolvant 100 grammes d'or dans l'eau régale ; on précipite l'or par le cyanure de potassium ; on décante, et l'on redissout le précipité dans une quantité convenable de cyanure de potassium (il en faut environ 750 grammes) ; on étend d'eau la liqueur de manière à en former 40 litres : ce bain sert pour la dorure à froid.

Dans la dorure des bronzes, on trouve de l'avantage à opérer à une température d'environ 75° ; le bain a la même composition que le précédent, mais on l'étend de telle sorte qu'il n'y ait que 6 grammes d'or par litre de dissolution ; on met donc 46 litres d'eau pour 100 grammes d'or et 750 grammes de cyanure de potassium.

La composition de la liqueur employée pour les bains d'or peut être variée d'un grand nombre de manières, en substituant au cyanure de potassium le cyanoferrure, le chlorure de sodium ou de potassium avec addition de potasse, l'iodure de potassium rendu alcalin, l'hyposulfite ou le sulfite de soude, etc.

Il résulte des expériences consignées dans le rapport de M. Dumas, que le dépôt de l'or est régulier, et qu'il est exactement proportionnel

au temps de l'immersion ; ce qui permet de juger de l'épaisseur de la dorure par la durée de l'opération.

Toutefois, comme la quantité d'or qui se dépose pendant chaque unité de temps dépend de l'intensité du courant électrique qui peut elle-même varier, il faut, pour connaître la quantité du métal déposé, avoir recours à deux pesées faites avec une balance sensible, l'une avant, l'autre après l'immersion.

Le procédé de dorure galvanique permet d'opérer facilement des réserves, et convient par conséquent, mieux que tous les autres procédés de dorure, à l'ornementation et au mélange de différents tons d'or, d'argent, de platine, etc. Ce procédé est du reste le seul qui permette d'augmenter indéfiniment et à volonté l'épaisseur des couches d'or sur les parties qui, devant être soumises à un frottement plus considérable, exigent plus de solidité.

---

## PLATINE.

ÉQUIVALENT : Pt = 1232,08.

---

**HISTORIQUE.** — Le platine n'a été introduit en Europe que vers l'année 1740, par un Anglais nommé Wood ; son nom vient du mot espagnol *platina*, qui signifie *petit argent* (diminutif de *plata*, argent). Ce métal était connu depuis longtemps en Amérique, mais on n'en faisait aucun usage ; ce n'est que depuis le commencement de ce siècle qu'il est employé dans les laboratoires de chimie et dans les arts.

**PROPRIÉTÉS.** — Le platine forgé est presque aussi blanc que l'argent ; il prend un grand éclat par le poli ; il n'a ni saveur, ni odeur ; il est très-ductile et très-malléable ; il occupe le cinquième rang parmi les métaux pour la malléabilité, et le troisième pour la ductilité.

Un fil de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 124 kilogrammes.

Le platine est plus mou que l'argent ; mais des traces d'iridium augmentent sa dureté. Il est plus dur que le cuivre et moins dur que le fer. C'est le moins dilatable de tous les métaux. Sa densité varie entre 21,47 et 21,33, selon qu'il a été plus ou moins écroui. La densité du platine fondu ne dépasse pas 21.

(M. MARCHAND.)

Elle est égale à 21,15 suivant MM. Deville et Debray.

Le platine est infusible au feu de forge, mais il fond facilement au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, ou à la chaleur produite par une pile énergétique. A la chaleur blanche, il se ramollit, se laisse forger, et peut se souder sur lui-même comme le fer. Cette propriété est très-précieuse ; elle permet de confectonner des ustensiles de platine. Le platine paraît être volatil lorsqu'on le chauffe à une température très-élevée, et produit des étincelles brillantes quand on l'expose à la flamme du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène.

Le platine fondu présente au moment de sa solidification le phénomène de rochage qu'on n'avait observé jusqu'ici que pour l'argent. Pour faire rocher le platine, il faut maintenir en fusion dans de la chaux pendant longtemps une masse de 500 à 600 grammes de métal au moins et découvrir brusquement le bain métallique. Quand on le laisse refroidir lentement, le platine ne roche pas. (MM. DEVILLE ET DEBRAY.)

Le platine n'est oxydé par l'air, ni à froid, ni à chaud. Il ne décompose pas l'eau et n'est attaqué que par un petit nombre d'acides.

L'acide azotique n'a pas d'action sur le platine pur, mais il le dissout lorsqu'il est allié à une quantité suffisante d'argent ou d'or. Son véritable dissolvant est l'eau régale : 100 parties d'une eau régale formée de



75 parties d'acide chlorhydrique à 15°, et de 25 parties d'acide azotique à 35° peuvent dissoudre 13,2 parties de platine.

D'après M. Dullo, la dissolution du platine dans l'eau régale est de beaucoup accélérée et rendue plus complète lorsqu'on opère sous une certaine pression.

Les acides sulfurique et chlorhydrique ne dissolvent pas le platine.

Le platine est fortement attaqué par la potasse et la lithine, et plus difficilement par la soude. Un mélange de nitre et de potasse l'attaque très-rapidement.

Le bisulfate de potasse agit aussi sur le platine.

Plusieurs oxydes, même ceux qui sont irréductibles par la chaleur, attaquent le platine sous l'influence d'une température élevée.

Le platine en mousse s'unit au soufre lorsqu'on le chauffe suffisamment ; le platine forgé ne se combine que très-difficilement avec le soufre.

Le phosphore et l'arsenic s'unissent aussi au platine en éponge, et forment un phosphure et un arséniure très-fusibles.

Lorsqu'on brûle dans un creuset de platine une substance organique contenant du phosphore, comme la matière cérébrale, il se produit, par la réduction de l'acide phosphorique, du phosphure de platine qui est très-fusible ; aussi le creuset est-il percé en quelques instants.

Le chlore est absorbé lentement par le platine. L'iode et le brome n'ont pas d'action sur lui.

Un mélange de silice et de charbon attaque ce métal et forme du siliciure de platine. (M. BOUSSINGAULT.) Les creusets de platine se trouvent rapidement attaqués lorsqu'on les chauffe dans un feu de charbon, car les cendres contiennent toujours de la silice. Il est indispensable pour conserver un creuset de platine de l'introduire dans un creuset de Hesse quand on le chauffe au charbon.

Le platine s'allie avec presque tous les métaux à une température plus ou moins élevée ; lorsqu'il est très-divisé, il peut s'unir au mercure.

Le platine métallique se présente sous différents aspects.

Lorsqu'il provient de la calcination du chlorure de platine ammoniacal, il est spongieux, terne, d'un gris cendré : on le nomme alors *platine en éponge* ou *en mousse* ; l'éponge de platine prend de l'éclat par le frottement.

Lorsque le platine se précipite d'une de ses dissolutions, il se présente quelquefois sous la forme d'une poudre noire que l'on nomme *noir de platine*.

On peut préparer le noir de platine par différentes méthodes ; celle que l'on suit ordinairement consiste à dissoudre du protochlorure de platine dans une dissolution concentrée de potasse, et à verser peu à peu de l'alcool dans la liqueur chaude, qu'on remue continuellement jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'effervescence ; il se dégage de l'acide carbonique, et le platine se précipite sous la forme d'une poussière noire

que l'on purifie en la faisant bouillir successivement avec de l'alcool, de l'acide chlorhydrique, de la potasse, et, en dernier lieu, avec de l'eau.

(M. LIEBIG.)

On obtient aussi du noir de platine en faisant digérer avec du zinc métallique un mélange d'acide sulfurique concentré et de chloroplatinate de potassium ou d'ammoniaque. Le chlorure double est décomposé; le platine réduit est lavé avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure.

(M. BÖTTGER.)

M. Brunner aîné a encore proposé la méthode suivante pour obtenir le noir de platine à l'état de pureté :

On chauffe dans une capsule plate de l'oxalate de fer sec, jusqu'à ce que cet oxalate soit entièrement transformé en oxyde. On réduit cet oxyde par l'hydrogène au rouge sombre, et on le délaye dans l'eau. Ce fer réduit est ajouté par petites portions dans une solution étendue et légèrement acide de chlorure de platine, jusqu'à ce que la liqueur soit décolorée. On traite le précipité à plusieurs reprises par l'acide azotique concentré et bouillant qui dissout le fer, et on lave à la potasse faible, puis à l'eau.

L'éponge et le noir de platine peuvent, comme le charbon, condenser les gaz en dégageant de la chaleur, et déterminent, en présence de l'air, l'inflammation des gaz et des vapeurs combustibles.

Le noir de platine peut absorber jusqu'à 745 fois son volume d'hydrogène.

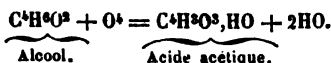
Le platine fondu jouit de la propriété de condenser les gaz à sa surface et de produire les phénomènes de la lampe sans flamme.

Le platine divisé possède la propriété de déterminer des combinaisons par sa seule présence. Nous rappellerons ici les principales réactions qui s'opèrent sous l'influence du noir ou de la mousse de platine.

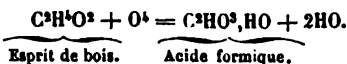
L'hydrogène et l'oxygène s'unissent en présence du platine divisé et produisent de l'eau. Le platine en feuilles très-minces ou en fils très-déliés devient incandescent dans un mélange détonant, et opère la combinaison des deux gaz.

L'acide sulfureux et l'oxygène s'unissent sous l'influence de la mousse de platine légèrement chauffée, et forment de l'acide sulfurique anhydre.

L'alcool absorbe l'oxygène en présence du noir de platine, et se change en acide acétique :



Sous l'influence du noir de platine, l'esprit de bois se change en acide formique, et cet acide, par une oxydation prolongée, se décompose en acide carbonique et en eau :



L'oxydation de l'alcool et de l'esprit de bois s'opère également en pré-

sence de la mousse de platine, pourvu qu'on ajoute un peu de potasse à ces deux liquides.

Quelques gouttes d'acide formique concentré, versées sur du platine en éponge, déterminent aussitôt l'incandescence de ce métal.

Le noir de platine, mêlé à des dissolutions alcalines, jouit de la propriété de transformer rapidement tous les sucres, au contact de l'air, en eau et en acide carbonique. (M. DÖEBEREINER.)

Sous l'influence du platine divisé, plusieurs substances éprouvent des dédoublements ou une combustion qui ne se manifestent, en l'absence de ce métal, qu'à des températures beaucoup plus élevées.

Le deutoxyde d'azote et l'ammoniaque se changent en acide azotique, sous l'influence de la mousse de platine et d'un excès d'oxygène, et réciproquement les combinaisons de l'azote avec l'oxygène produisent toutes de l'eau et de l'ammoniaque, quand on les décompose par un excès d'hydrogène, en présence du platine divisé. (M. KUHLMANN.)

Berzelius a donné à la force particulière, et d'ailleurs entièrement inconnue, qui produit ces phénomènes, le nom de *force catalytique*.

Le platine divisé perd peu à peu ses propriétés catalytiques, lorsqu'il reste exposé à l'air libre ou qu'on le fait rougir trop fortement. On lui rend toute son énergie en le faisant bouillir avec de l'acide azotique ou de l'ammoniaque, le lavant et le séchant ensuite.

Le platine laminé possède les mêmes propriétés que le platine en mousse, mais à un degré beaucoup moindre, et pour cela on est obligé de faire intervenir la chaleur. Si l'on place au-dessus d'une lampe à alcool une spirale de platine que l'on porte au rouge, une fois la lampe éteinte, elle continue à rester incandescente aux dépens des vapeurs d'alcool qui se dégagent de la mèche encore chaude. L'expérience réussit mieux si l'on ajoute à l'alcool une petite quantité d'éther; elle est connue sous le nom de *lampe sans flamme de Davy*.

#### PRÉPARATION DU PLATINE PUR — FUSION DU PLATINE.

Le platine du commerce n'est pas chimiquement pur et renferme toujours des traces d'osmium et un peu de silicium. La meilleure manière de se procurer le métal à l'état de pureté parfaite consiste à le fondre dans la chaux au milieu d'une atmosphère oxydante. Le métal s'affine, de l'acide osmique se dégage, et le silicium passe à l'état de silicate de chaux qui fond en une perle incolore et finit par être absorbé par les parois du four.

Le platine ainsi fondu et affiné est un métal aussi doux que le cuivre; il est plus blanc que le platine ordinaire et n'offre plus cette porosité qu'on rencontre toujours dans ce même métal forgé, et qui a jusqu'ici mis obstacle à la fabrication d'un doublé de platine imperméable.

La fusion du platine est opérée par la combustion de l'hydrogène pur ou du gaz de l'éclairage au moyen de l'oxygène. L'opération s'exécute

dans des fours doublés de chaux, en raison des qualités précieuses que possède cette substance.

La chaux est, en effet, un des corps les plus mauvais conducteurs que l'on connaisse ; elle rayonne la chaleur et la lumière avec la plus grande perfection. Elle agit, en outre, sur toutes les impuretés dont il importe de débarrasser le platine : fer, silicium, cuivre, etc., et les transforme en combinaisons fusibles qui pénètrent sa substance poreuse. Ce n'est autre chose qu'une coupelle dont la matière purifie le métal qu'on y fond. Une expérience faite au laboratoire de l'École Normale a démontré qu'il suffisait de quarante minutes environ pour fondre 11<sup>kg</sup>,595 de platine en monnaie de Russie. Après la fusion, on a affiné le métal. La dépense totale d'oxygène a été de 1,200 litres et la perte de poids du platine de 135 grammes.

Ainsi, affinage compris, chaque kilogramme de platine exige pour sa fusion 100 litres d'oxygène, mais, comme l'affinage en dépense presque autant que la fusion, on peut admettre que 50 à 60 litres d'oxygène suffisent pour fondre 1 kilogramme de métal pur.

La quantité de gaz de l'éclairage employé à fondre 11<sup>kg</sup>,595 de platine a été à peine de quelques centaines de litres, de sorte que sa valeur disparaît ici presque entièrement.

Le moulage du platine exige les mêmes précautions que le moulage de l'argent.

La méthode précédente, appliquée à la révivification du vieux platine, donne d'excellents résultats. Aucun métal étranger, excepté l'iridium et le rhodium, ne peuvent exister dans le platine après sa fusion et son affinage par le procédé qui vient d'être décrit.

(MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE ET DEBRAY.)

#### COMBINAISONS DU PLATINE AVEC L'OXYGÈNE.

Le platine forme deux oxydes qui ont pour formules :  $\text{PtO}$  —  $\text{PtO}^2$ . Ces deux oxydes se combinent avec les acides et avec les bases.

Suivant Edmond Davy, il existerait un oxyde de platine intermédiaire entre le protoxyde et le deutoxyde de platine.

#### PROTOXYDE DE PLATINE.

Le protoxyde de platine n'est connu qu'à l'état d'hydrate ; on l'obtient en précipitant le protochlorure de platine par la potasse ; il se dépose sous la forme d'une poudre noire dont une partie reste en dissolution dans la potasse.

Le protoxyde de platine est très-peu stable ; lorsqu'on le met sur des charbons ardents, il se réduit aussitôt ; il se dissout lentement dans les sels azotique, sulfurique, acétique et les colore en brun. L'acide chlorhydrique bouillant le transforme en bichlorure et en platine métallique ;

lorsqu'il est récemment précipité, il se dissout dans la potasse et dans la soude.

On connaît une combinaison d'ammoniaque et de protoxyde de platine  $PtO, AzH^3$  dont nous parlerons plus loin.

#### DEUTOXYDE DE PLATINE.

Cet oxyde est noir à l'état anhydre, son hydrate est d'un jaune brun, et ressemble au peroxyde de fer hydraté.

Il se décompose complètement à une température élevée, dégage de l'oxygène et donne du platine métallique. Les corps combustibles le réduisent très-facilement. Il se dissout dans les principaux acides et forme des sels colorés en brun jaune.

Il se combine avec les alcalis, les terres et les oxydes métalliques, et forme des sels dans lesquels il joue le rôle d'acide.

On obtient l'oxyde de platine en faisant bouillir le chlorure de platine avec un excès de potasse jusqu'à ce que le précipité jaune qui s'est formé d'abord (chloroplatinate de potassium) disparaisse complètement dans un excès d'alcali, et en précipitant ensuite par l'acide acétique le platinate de potasse qui s'est formé.

L'hydrate d'oxyde de platine ainsi obtenu est d'un brun jaune; il se dissout dans la potasse et la soude, et forme avec ces bases des *platinates* qui peuvent cristalliser par l'évaporation. (FREMY.)

#### PLATINE FULMINANT.

Ce composé correspond probablement à l'argent et à l'or fulminant, sa composition n'est pas encore connue.

Il est pulvérulent, d'un brun foncé; il ne détone pas par le choc, mais à une température de  $204^{\circ}$  il fait entendre une détonation très-forte. Il est insoluble dans l'eau, dans les acides azotique et chlorhydrique; il se dissout dans l'acide sulfurique.

On peut l'obtenir en décomposant le chlorure de platine ammoniacal par la potasse, ou en précipitant le sulfate de platine par l'ammoniaque et faisant digérer le précipité avec un excès d'ammoniaque.

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE PLATINE.

*Potasse.* — Pas de précipité si la dissolution est étendue.

*Ammoniaque.* — Précipité vert.

*Carbonate de potasse.* — Précipité brun, qui ne se dépose qu'au bout d'un certain temps.

*Carbonate d'ammoniaque.* — Pas de précipité.

*Cyanoferrure et cyanoferride de potassium.* — Pas de précipité.

*Azotate de protoxyde de mercure.* — Précipité noir.

*Protochlorure d'étain.* — Coloration brune.

*Iodure de potassium.* — D'abord une coloration rouge, et ensuite un précipité noir.

*Acide sulfhydrique et sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir.

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE DEUTOXYDE DE PLATINE.

Ces caractères se rapportent surtout au bichlorure de platine.

*Potasse.* — Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium ; ce précipité est soluble à chaud dans un grand excès de potasse.

*Soude.* — Pas de précipité.

*Ammoniaque.* — Précipité jaune de chlorure double de platine et d'ammoniaque, soluble dans une grande quantité d'eau et dans un excès d'ammoniaque, donnant du platine en éponge par la calcination.

*Carbonate de potasse.* — Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium.

*Carbonate d'ammoniaque.* — Précipité jaune de chlorure de platine ammoniacal.

*Sels de potasse ou d'ammoniaque.* — Précipités jaunes.

*Carbonate de soude.* — Pas de précipité.

*Cyanoferrure de potassium.* — Pas de précipité ; la liqueur se colore en jaune verdâtre.

*Cyanoferride de potassium.* — Même réaction.

*Azotate de protoxyde de mercure.* — Précipité jaune-rougeâtre.

*Sulfate de protoxyde de fer.* — Pas de précipité.

*Protochlorure d'étain.* — Coloration brune très-intense.

*Iodure de potassium.* — Coloration brune, et ensuite précipité jaune.

*Tannin.* — Pas de précipité.

*Acide sulfhydrique.* — D'abord coloration, et ensuite précipité de sulfure de platine.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir, soluble dans un grand excès de réactif.

*Zinc.* — Précipité noir de platine métallique.

Les sels de platine sont tous décomposés par la chaleur, et donnent du platine métallique.

Il suffit d'une très-petite quantité d'iridium ou d'osmium pour donner au chlorure ammoniaco-platinique une teinte rougeâtre.

#### DOSAGE DU PLATINE.

Le platine peut être précipité de ses dissolutions à l'état métallique par un grand nombre de substances réductrices. On opère quelquefois cette réduction au moyen de l'azotate de protoxyde de mercure ; mais le platine qui se dépose contient alors du mercure, dont il faut le débarrasser par une forte calcination. Au lieu de l'azotate de mercure on emploie aussi avec plus d'avantage un formiate alcalin.

Dans un grand nombre de dissolutions et notamment dans celle du

platine dans l'eau régale, on peut obtenir le platine à l'état métallique, en évaporant jusqu'à siccité et en calcinant la masse desséchée. Cependant, la méthode dont l'usage est le plus fréquent, consiste à précipiter le métal à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque ou de potassium. On doit opérer avec des dissolutions concentrées et y ajouter de l'alcool, afin que le chloroplatinate se précipite en totalité; on le lave avec de l'alcool faible, tenant en dissolution un peu de chlorhydrate d'ammoniaque ou de chlorure de potassium. On peut aussi opérer ce lavage avec un mélange d'alcool et d'un sixième d'éther, mélange dans lequel le sel double de platine est complètement insoluble. Après calcination du précipité, on obtient, comme résidu, du platine poreux dont on détermine le poids.

Si la quantité de sel de platine est considérable, si elle dépasse, par exemple, quelques décigrammes, il est souvent difficile de le transformer en platine métallique par une simple calcination. Il est alors préférable de le réduire dans un courant d'hydrogène.

Au lieu d'employer l'alcool et l'alcool contenant de l'éther pour opérer la précipitation et ensuite le lavage du chloroplatinate, on peut le précipiter au moyen d'une solution aqueuse très-concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque ou de chlorure de potassium, en ajoutant encore l'un de ces deux sels pulvérisé. On chauffe jusqu'à l'ébullition, et le sel se précipite par le refroidissement de la liqueur avec l'excès de chlorure employé. Cette méthode de dosage est suivie maintenant presque généralement pour l'analyse des minerais de platine. (M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DU PLATINE ET DE L'OR.

L'or et le platine peuvent être séparés en concentrant leur dissolution dans l'eau régale, en y ajoutant de l'alcool et en additionnant le tout d'une dissolution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorure de potassium. Le platine se précipite ainsi à l'état de chloroplatinate, tandis que la combinaison correspondante de l'or, reste dissoute dans l'alcool. On l'y précipite par le sulfate de protoxyde de fer.

On peut aussi précipiter le platine par une dissolution aqueuse de chlorhydrate d'ammoniaque ou de chlorure de potassium que l'on a préalablement additionnée d'un de ces deux sels en poudre, mais alors la précipitation de l'or est plus difficile.

Une deuxième méthode pour séparer l'or du platine, consiste à dissoudre l'alliage dans l'eau régale et à traiter la dissolution par le protochlorure de fer récemment préparé : l'or se sépare ainsi à l'état métallique, tandis que le platine reste dissous. On le précipite de la liqueur, filtrée et concentrée à une douce chaleur, au moyen de l'alcool et du chlorure de potassium.

Les deux méthodes précédentes sont préférables à la suivante : on fait fondre l'alliage des métaux avec trois fois son poids d'argent et on traite, par l'acide azotique, l'alliage passé au laminé. Lorsqu'il est as-

socié à l'or et à l'argent, le platine se dissout avec ce dernier dans l'acide azotique. S'il contient en même temps de petites quantités de rhodium et d'iridium, ces métaux ne se dissolvent pas. (M. H. ROSE.)

D'après M. Deville, on peut aussi, au moyen du mercure bouillant, extraire l'or des minerais de platine, comme nous l'indiquerons plus loin.

#### SÉPARATION DU PLATINE ET DE L'ARGENT.

Lorsque le platine et l'argent sont à l'état d'alliage, ils ne peuvent pas être séparés par l'acide azotique pur; car, en faisant bouillir l'alliage dans cet acide, le platine reste en suspension dans le liquide, sous la forme d'une poudre fine, qui ne se dépose que lorsqu'on ajoute de l'eau. En outre, il se dissout dans l'acide azotique, en même temps que l'argent, une certaine quantité de platine, s'élevant jusqu'à 10 p. 100 de celle qui est contenue dans l'alliage. Dans la liqueur filtrée, il est possible, à la vérité, de précipiter l'argent à l'état de chlorure par l'acide chlorhydrique, mais le platine restant en dissolution dans le liquide, ne peut en être totalement séparé au moyen du chlorure d'ammonium ou du chlorure de potassium.

On peut opérer exactement la séparation des deux métaux par l'acide sulfurique concentré pur, avec l'aide de la chaleur. L'argent passe à l'état de sulfate, tandis que le mercure reste comme résidu, sous la forme de l'alliage employé; mais par le contact d'une baguette de platine, il se réduit en une poudre lamellaire. Si on étend d'eau la dissolution acide de sulfate d'argent, une grande partie du sel se précipite ordinairement. On dissout ce sel dans une grande quantité d'eau chaude; on fait bouillir avec de l'eau le platine qui reste comme résidu, et on le traite encore une fois par l'acide sulfurique concentré, pour en séparer un reste d'argent. Le platine est ensuite lavé avec de l'eau chaude jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne soit plus troublée par l'acide chlorhydrique. En le dissolvant dans l'eau régale et étendant la dissolution d'une certaine quantité d'eau, il s'en sépare encore quelquefois un peu de chlorure d'argent.

La dissolution de sulfate d'argent est traitée par l'acide chlorhydrique qui précipite le métal à l'état de chlorure d'argent.

(M. H. ROSE.)

#### SÉPARATION DU PLATINE ET DE LA PLUPART DES AUTRES MÉTAUX.

On sépare le platine de la plupart des autres métaux en le précipitant à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque ou de potassium; mais il est nécessaire que le lavage du sel de platine, au moyen de l'alcool ou plutôt de l'alcool éthylique, ait été continué assez longtemps pour qu'il soit complètement séparé des chlorures des autres métaux solubles dans l'alcool, sans quoi, par la calcination du chloroplatinate, on n'obtiendrait que du platine impur.



La propriété que possède l'acide sulfhydrique de précipiter le platine de ses dissolutions acides, ou le sulfure de platine de se dissoudre dans le sulfhydrate d'ammoniaque, peut aussi servir à séparer le platine des métaux qui ne se comportent pas de cette manière avec l'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque.

Il est quelquefois convenable pour séparer, dans un alliage, le platine des autres métaux, de traiter cet alliage par l'acide sulfurique concentré, comme pour la séparation du platine et de l'argent ; mais il vaut mieux alors faire fondre l'alliage avec du bisulfate de potasse, et la séparation offre plus de sûreté dans ses résultats. (M. H. ROSE.)

#### PROTOCHLORURE DE PLATINE. PtCl.

Pt. ....	1232,08	.....	73,54
Cl. ....	443,20	.....	26,46
	<u>1675,28</u>		<u>100,00</u>

Le protochlorure de platine est un corps solide, d'un brun verdâtre, insoluble dans l'eau, inaltérable à l'air : cependant lorsqu'on l'expose pendant longtemps à la lumière, il noircit à sa surface. Il est insoluble dans les acides azotique et sulfurique, mais il se dissout sensiblement dans l'acide chlorhydrique en se transformant partiellement en bichlorure de platine.

Il est soluble, surtout à chaud, dans la dissolution de bichlorure de platine.

La chaleur le décompose complètement; les alcalis forment avec lui des chlorures alcalins et un précipité de protoxyde de platine hydraté.

Ce corps se combine facilement avec les chlorures de sodium, de potassium, le chlorhydrate d'ammoniaque, et forme des composés cristallisables qui sont représentés par la formule générale  $MCl, PtCl$ .

D'après M. Hünefeld, il existerait aussi un chlorure double de platine et de zinc, et, suivant M. Kane, deux combinaisons du protochlorure de platine avec le protochlorure d'étain.

On prépare le protochlorure de platine en dissolvant du platine dans l'eau régale, en évaporant la liqueur à sec, et chauffant le résidu avec précaution dans un bain d'huile à 200°, jusqu'à ce qu'il soit devenu insoluble dans l'eau.

#### BICHLORURE DE PLATINE. PtCl<sup>2</sup>.

Pt. ....	1232,08	.....	58,15
Cl <sup>2</sup> . ....	886,40	.....	41,85
	<u>2118,48</u>		<u>100,00</u>

Le bichlorure de platine est d'un rouge brun à l'état solide; ses dissolutions sont d'un jaune foncé; sa saveur est styptique, sa réaction acide; il est plus soluble à chaud qu'à froid, et donne par l'évaporation une

masse brune déliquescence. Il est très-soluble dans l'alcool; il forme avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate de chlorure de platine qui cristallise par le refroidissement et perd son acide par une évaporation prolongée. La chaleur le change d'abord en protochlorure et ensuite en platine métallique.

L'acide sulfurique forme dans sa dissolution un précipité jaune de bichlorure anhydre.

Le mercure le réduit, même à froid.

On le prépare en dissolvant du platine dans une eau régale formée de 2 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide azotique, et en évaporant à sec pour chasser l'excès d'acide.

On connaît un oxychlorure de platine représenté par  $PtO, PtCl$ , qu'on produit en faisant bouillir du bichlorure de platine avec de l'acide sulfurique concentré; il se forme du sulfate de platine et l'on obtient un résidu noir insoluble d'oxychlorure de platine.

Le bichlorure de platine forme avec l'ammoniaque une combinaison anhydre  $PtCl^2, AzH^3$  qu'on obtient en évaporant une dissolution de chlorure de platine à laquelle on ajoute une petite quantité d'ammoniaque; la dissolution doit être assez étendue pour ne pas donner immédiatement de précipité.

(M. KANE.)

Le bichlorure de platine se combine avec presque tous les chlorures, et forme des composés auxquels on a donné le nom de *chloroplatinates*.

#### CHLORURE DOUBLE DE POTASSIUM ET DE PLATINE (CHLOROPLATINATE DE POTASSIUM). $PtCl^2, KCl$ .

On obtient ce composé en précipitant le chlorure de platine par le chlorure de potassium. Il est jaune, à peine soluble dans l'eau; il se dissout dans 144 parties d'eau froide. Il est complètement insoluble dans l'alcool absolu; il se dissout dans 12083 parties d'alcool à 97°,5 centésimaux, et dans 1053 parties d'alcool à 55° centésimaux. Il est plus soluble dans l'eau bouillante ou dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique; il se dépose de sa dissolution en petits cristaux octaédriques. Sa dissolution est neutre aux réactifs colorés. C'est ce composé qui, en raison de son peu de solubilité dans l'eau froide, sert souvent à caractériser les sels de potasse ou les sels de platine.

Il se dépose par la chaleur et laisse un résidu de platine mêlé de chlorure de potassium qu'on peut enlever par l'eau.

Lorsqu'on ajoute à ce sel un chlorure alcalin et qu'on chauffe le mélange, on obtient un résidu de platine en cristaux brillants et réguliers.

(M. JACQUELAIN.)

#### CHLORURE DOUBLE DE SODIUM ET DE PLATINE (CHLOROPLATINATE DE SODIUM). $PtCl^2, NaCl$ .

Ce composé est très-soluble dans l'eau et cristallise en beaux prismes jaunes, renfermant 6 équivalents d'eau.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE ET CHLORURE DE PLATINE  
(CHLOROPLATINATE D'AMMONIAQUE).  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ .

Ce composé ressemble beaucoup au chloroplatinate de potassium; il est jaune, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante; il cristallise en octaèdres par le refroidissement. Il se décompose par la chaleur, et laisse un résidu spongieux de platine métallique.

Ce corps joue un grand rôle dans la fabrication du platine; il sert à précipiter le platine de ses dissolutions, et donne par la calcination le métal pur.

Il faut 26535 parties d'alcool à 77°,5 centésimaux pour en dissoudre une seule de chloroplatinate d'ammoniaque. Il n'en faut pas plus de 665 parties quand l'alcool contient 45 pour 100 d'eau. La présence de l'acide chlorhydrique augmente un peu cette solubilité. (M. FRESENIUS.)

Les chloroplatinates de baryum, de strontium, de calcium, sont solubles dans l'eau et cristallisables. Ils sont représentés par les formules :  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{PtCl}_2 \cdot 4\text{HO}$ ;  $\text{SrCl}_2 \cdot \text{PtCl}_2 \cdot 8\text{HO}$ ;  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{PtCl}_2 \cdot 8\text{HO}$ .

Les chloroplatinates de magnésium, de manganèse, de fer, de nickel, de cobalt, de zinc, de cadmium, de cuivre, cristallisent en prismes hexaèdres, de couleur orangée, qui contiennent 6 équivalents d'eau.

Les autres chloroplatinates sont en général insolubles dans l'eau.

BROMURE, IODURES DE PLATINE.

Le *bromure de platine*,  $\text{PtBr}_2$ , est un composé brun qu'on obtient en dissolvant le platine dans un mélange d'acide bromhydrique et d'acide azotique. Le bromure de potassium précipite la dissolution du bromure de platine en formant un composé anhydre peu soluble, d'un rouge cochenille,  $\text{KBr} \cdot \text{PtBr}_2$ . Les autres bromures se combinent aussi avec le bromure de platine.

Le *proto-iodure de platine*  $\text{PtI}$  et le *deuto-iodure*  $\text{PtI}_2$  sont des composés noirs, amorphes, qu'on obtient en précipitant par l'iodure de potassium les deux chlorures de platine. Ils se dissolvent tous deux dans l'acide iodhydrique. Le deuto-iodure de platine se combine avec les autres iodures et forme des composés cristallisables, bruns ou noirs, dont les dissolutions sont d'un rouge foncé, et qui sont représentés par la formule :  $\text{MI} \cdot \text{PtI}_2$ .

PROTOCYANURE DE PLATINE.  $\text{PtCy}$ .

Le protocyanure de platine n'a pas encore été obtenu à l'état de liberté; mais on connaît un grand nombre de combinaisons formées par ce composé avec d'autres cyanures et avec l'acide cyanhydrique.

ACIDE PLATINOCYANHYDRIQUE.  $\text{HCy, PtCy}$ .

Cet acide se présente sous la forme de prismes d'un noir bleuâtre qui contiennent de l'eau de cristallisation. Lorsque les cristaux se forment rapidement, ils sont d'un jaune verdâtre avec un reflet cuivré ou doré. Ils sont déliquescents et donnent avec l'eau une dissolution jaune; ils sont également solubles dans l'alcool, mais leur dissolution alcoolique est incolore. L'acide platinocyanhydrique est d'une stabilité remarquable; on peut le chauffer jusqu'à 140° sans le décomposer. Il déplace aisément l'acide carbonique des carbonates; il absorbe l'ammoniaque en formant un composé jaune.

On prépare l'acide platinocyanhydrique en décomposant par l'hydrogène sulfuré le platinocyanure de cuivre ou de mercure mis en suspension dans l'eau. La liqueur filtrée est évaporée à sec et le résidu est repris par un mélange d'alcool et d'éther qui ne dissout que l'acide platinocyanhydrique et le laisse déposer par l'évaporation.

PLATINOCYANURE DE POTASSIUM.  $\text{KCy, PtCy, 3HO}$ .

Le platinocyanure de potassium cristallise en longs prismes rhomboïdaux qui paraissent jaunes à la lumière transmise et bleus à la lumière réfléchie. Ces cristaux sont efflorescents; quand on les soumet à l'action de la chaleur, ils ne perdent l'eau qu'ils contiennent qu'en se décomposant. Ils se dissolvent aisément dans l'eau chaude et sont un peu moins solubles dans l'alcool et dans l'éther.

On peut préparer le platinocyanure de potassium de plusieurs manières différentes :

1° En faisant bouillir du bichlorure ou mieux du protochlorure de platine avec une dissolution de cyanoferrure ou de cyanure de potassium; le platinocyanure de potassium cristallise par l'évaporation de la liqueur. Les eaux-mères qui ne donnent plus de cristaux sont évaporées à sec avec de l'acide sulfurique concentré qui transforme en cyanure de platine intermédiaire la presque totalité du platine qu'elles contiennent; le cyanure de platine ainsi formé est une masse visqueuse, de couleur jaune, qu'on traite par une dissolution bouillante de cyanure de potassium: on obtient ainsi une liqueur qui donne de nouveaux cristaux de platinocyanure de potassium. (MM. KNOP ET SCHNEIDERMANN.)

2° En chauffant à la température du rouge naissant un mélange de parties égales de platine en éponge et de cyanoferrure de potassium parfaitement sec. La masse calcinée est reprise par l'eau et la dissolution ainsi obtenue laisse déposer des cristaux de platinocyanure de potassium.

3° Lorsqu'on veut préparer le platinocyanure de potassium en petite quantité, on chauffe le monosulfure de platine avec de la potasse caustique et du cyanure de potassium: on obtient une solution jaune qui, par la concentration, laisse déposer le sel en question. (M. KNOP.)

4° On fond ensemble, dans un tube de porcelaine, 1 partie de chloro-platinat d'ammoniaque et 2 parties de cyanure de potassium; puis on dissout la masse fondue dans 2,5 parties d'eau bouillante; on filtre, et, par le refroidissement, le sel cristallise. (M. CLAUS.)

Les platinocyanures alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau et cristallisables; les autres sont insolubles; ils sont presque tous blancs et s'obtiennent par double décomposition.

Le tableau suivant présente les formules et quelques propriétés distinctives de tous ces composés.

KCy, PtCy, 3HO. — Cristallisé en prismes rhomboïdaux.

NaCy, PtCy, 3HO. — Cristaux solubles dans l'eau et dans l'alcool.

LiCy, PtCy. — Cristaux blancs avec reflet bleu.

(KCy, PtCy), (NaCy, PtCy), 6HO. — Prismes rhomboïdaux obliques, d'un beau jaune orangé. Il existe un sel analogue à base de lithium.

(AzH<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>Cy), PtCy. — Sel jaune quand il a deux équivalents d'eau, et blanc quand il n'en possède qu'un seul.

BaCy, PtCy, 4HO. — Cristallisable.

StCy, PtCy, 5HO. — Gros cristaux d'un blanc laiteux avec une teinte violette.

Les deux sels précédents forment des combinaisons avec le platinocyanure de potassium. Il en est de même du sel de calcium.

CaCy, PtCy, 5HO. — Cristallisé en aiguilles déliées.

MgCy, PtCy. — Cristallisé avec 7 équivalents d'eau, dont il perd 5 à 150°; il devient anhydre entre 200 et 230°.

NiCy, PtCy. — Précipité bleu clair, volumineux.

ZnCy, PtCy. — Précipité d'un blanc jaunâtre.

CdCy, PtCy. — Cristallin et jaunâtre.

PbCy, PtCy. — Petits cristaux anhydres, d'un blanc jaunâtre.

CuCy, PtCy. — Précipité vert, insoluble dans l'eau et dans les acides.

HgCy, PtCy. — Précipité bleu d'azur.

AgCy, PtCy. — Précipité blanc qui se dépose facilement.

Le *platinocyanure d'aluminium* forme des écailles blanches cristallines, avec un reflet bleuâtre, et déliquescentes.

Le platinocyanure de mercure se combine directement avec l'azotate de protoxyde de mercure en formant un composé insoluble d'une belle couleur bleue. On se fonde sur cette réaction pour constater dans une dissolution la présence d'un platinocyanure; il suffit de verser quelques gouttes de la dissolution dans de l'azotate de protoxyde de mercure pour obtenir un précipité bleu.

Les platinocyanures de nickel, de cobalt, de zinc, de cuivre, d'argent, forment avec l'ammoniaque des combinaisons cristallisables; voici les formules de celles qui ont été analysées :

NiCy, PtCy, AzH<sup>3</sup>, HO — ZnCy, PtCy, AzH<sup>3</sup>, HO — CdCy, PtCy, AzH<sup>3</sup>, HO — CuCy, PtCy, AzH<sup>3</sup>, HO  
AgCy, PtCy, AzH<sup>3</sup>.

#### SESQUICYANURE DE PLATINE. Pt<sup>2</sup>Cy<sup>3</sup>.

Ce composé n'est pas connu à l'état de liberté; mais il forme avec le

cyanure de potassium un composé bien défini qui est représenté par la formule  $(\text{KCy})^2, \text{Pt}^2\text{Cy}^2, 6\text{HO}$ , et qu'on obtient en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution chaude de platinocyanure de potassium jusqu'à ce qu'elle se prenne en une masse cristalline. Il se forme ainsi de fines aiguilles qui sont des prismes à quatre pans, d'un rouge de cuivre par réflexion et verts par transmission, qu'on purifie en les redissolvant dans une petite quantité d'eau bouillante aiguisée d'acide chlorhydrique et en faisant cristalliser de nouveau. Le sesquiplatinocyanure de potassium est très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool; sa dissolution aqueuse est incolore. Elle produit avec les sels métalliques des précipités diversement colorés. (M. KNOF.)

On connaît aussi les combinaisons du sesquicyanure de platine avec le cyanhydrate d'ammoniaque, les cyanures de lithium, de magnésium, de plomb.

### BICYANURE DE PLATINE. $\text{PtCy}^2$ .

Le bicyanure de platine n'est connu qu'à l'état de combinaison avec le chlorure de potassium. Ce composé cristallise en tables rhomboïdales, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ces cristaux sont efflorescents; ils se décomposent par l'action d'une chaleur modérée en cyanure de platine intermédiaire et en chlorure de potassium; leur composition est représentée par  $\text{KCl}, \text{PtCy}^2, 2\text{HO}$ . Les corps avides d'oxygène, tels que l'acide sulfureux, l'ammoniaque, le zinc, transforment ce composé en un mélange de chlorure, de platinocyanure et de sesquiplatinocyanure de potassium.

On prépare la combinaison de bicyanure de platine et de chlorure de potassium en traitant à chaud par l'eau régale le sesquiplatinocyanure de potassium; ce composé se dissout et la liqueur laisse déposer des cristaux dont la formule est  $\text{KCl}, \text{PtCy}^2, 2\text{HO}$ .

### CYANURE DE PLATINE INTERMÉDIAIRE. $\text{Pt}^2\text{Cy}^4$ .

Ce composé est le seul des cyanures de platine qui ait été obtenu à l'état isolé; on peut le considérer comme une combinaison de protocyanure et de sesquicyanure:  $\text{Pt}^2\text{Cy}^4 = \text{PtCy}, \text{Pt}^2\text{Cy}^3$ , ou de protocyanure et de bicyanure:  $\text{Pt}^2\text{Cy}^4 = (\text{PtCy})^2, \text{PtCy}^2$ . On a regardé pendant longtemps cette combinaison comme du protocyanure de platine: elle se présente sous la forme d'une poudre amorphe, d'un jaune verdâtre, insoluble dans l'eau, dans les acides et dans les alcalis, soluble dans les cyanures alcalins avec lesquels elle forme des platinocyanures.

Le cyanure de platine intermédiaire est préparé: 1° en calcinant légèrement le platinocyanure de mercure; 2° en traitant par l'acide sulfurique concentré le platinocyanure de potassium préalablement desséché et reprenant le résidu par l'eau; 3° en chauffant un mélange de bichlorure de mercure et de platinocyanure de potassium; la masse calcinée

est traitée par l'eau bouillante qui dissout le chlorure de potassium formé dans cette réaction.

#### SULFURES DE PLATINE.

On connaît deux sulfures de platine qui correspondent aux deux oxydes et aux deux chlorures, et qui ont pour formules :  $PtS$  et  $PtS^2$ .

Le *protosulfure de platine* est noir, insoluble dans l'eau ; on l'obtient par voie sèche, en chauffant avec 2 parties de soufre 1 partie de platine divisé, ou 2 parties de chlorure de platine ammoniacal. (VAUQUELIN.)

Il se produit par voie humide quand on fait agir de l'acide sulfhydrique ou un sulfure alcalin sur du protochlorure de platine.

Le *bisulfure de platine* est obtenu par voie humide, en traitant du chlorure de platine ou du chloroplatinate de sodium par de l'acide sulfhydrique ou par un sulfure alcalin.

On peut aussi préparer le bisulfure de platine en faisant digérer pendant plusieurs jours 1 partie de bichlorure de platine avec 4 parties d'alcool et 1 partie de sulfure de carbone. Le mélange se prend en une masse noire qu'on lave d'abord à l'alcool et qu'on fait ensuite bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau. Le sulfure de platine ainsi purifié est desséché dans le vide. (M. BOETTGER.)

La même méthode peut servir à préparer le bisulfure d'iridium.

Le bisulfure de platine est noir ; chauffé en vase clos, il abandonne la moitié de son soufre, et se change en protosulfure. L'action de l'air transforme rapidement en acide sulfurique une partie du soufre qu'il contient.

L'acide azotique l'attaque sous l'influence de la chaleur, et produit du sulfate de deutoxyde de platine.

Il se dissout sensiblement dans les sulfures alcalins, ainsi que dans les alcalis et les carbonates solubles, en formant des sulfoels qui sont décomposés par les acides.

---

L'éponge de platine chauffée avec du sélénium en poudre, donne un *séléniure de platine* grisâtre, infusible.

Le platine obtenu par la décomposition du sel de platine ammoniacal, s'unit à l'*arsenic* avec dégagement de lumière, et l'alliage entre en fusion.

#### HYDRURE DE PLATINE.

Plusieurs chimistes admettent l'existence d'une combinaison de platine et d'hydrogène qui se formerait lorsque ces deux corps se trouvent en présence à l'état naissant ; on obtiendrait de l'hydrure de platine cristallisé en paillettes, en décomposant par l'eau un alliage de platine et de potassium.

AZOTURE DE PLATINE.  $Pt^{\circ}Az$ .

On obtient cette combinaison en maintenant à la température de  $180^{\circ}$  le composé  $PtO, Az^2H^6, HO$  (base de M. Reiset). L'azoture de platine se décompose subitement à  $190^{\circ}$  en dégageant de l'azote.

## PHOSPHURE DE PLATINE.

Le platine se combine assez facilement avec le phosphore, et devient alors cassant et fusible. Le phosphure de platine est d'un blanc argentin, dur, à cassure cristalline et plus fusible que l'argent.

En chauffant du platine pulvérisé dans une atmosphère de vapeur de phosphore, M. Schrötter a obtenu un phosphure de platine  $PtPh$ , d'une densité de 8,77.

## CARBURE DE PLATINE.

Ce composé est préparé facilement en faisant bouillir de l'acide tartrique avec du chlorure de platine ou en calcinant à une température modérée certains sels organiques à base d'oxyde de platine.

Le carbure de platine est noir, insoluble dans l'eau, décomposable par l'eau régale, qui dissout le platine et laisse le carbone.

## BORURE DE PLATINE.

M. Descotils avait déjà obtenu des borures de platine en fondant du platine avec du borax et du charbon. Plus récemment MM. Deville et Wöhler ont reconnu l'affinité du bore et du platine en observant que du bore, chauffé au chalumeau sur une feuille de platine, se combine immédiatement avec ce métal en formant un composé fusible et d'un blanc d'argent. Ils ont préparé le même corps en fondant de la mousse de platine avec du bore, sous une couverture de borax.

Le borure de platine est aigre et facile à réduire en poudre fine. L'eau régale ne l'attaque que très-lentement. Sa composition répond à la formule  $Pt^{\circ}B$ .

(M. MARTIUS.)

## SILICIURE DE PLATINE.

Lorsqu'on fait fondre au feu de forge, dans un creuset de Hesse, un mélange de platine et de charbon en poudre, le platine s'unit d'abord au carbone; mais, au contact du creuset, l'acide silicique est réduit par le carbone, et il se forme ainsi du siliciure de platine.

Le siliciure de platine n'est pas malléable et a une cassure grenue. Il se dissout très-difficilement dans l'eau régale, car il s'y recouvre d'une couche de silicium, qui s'oppose à l'action de l'acide.

Le silicium, chauffé dans un creuset de platine, provoque la fusion du métal à la surface, et lui donne une texture cristalline. Si l'on chauffe au blanc, le platine devient friable. Un alliage renfermant 10 p. 100 de silicium est dur, cassant, fusible au rouge blanc.



En fondant du platine avec un excès de silicium, en présence de la cryolithe, on obtient un composé blanc, d'une cassure grise et cristalline. Il a pour formule :  $PtSi^3$ . (M. WINKLER.)

#### ALLIAGES DE PLATINE.

Le platine se combine avec un grand nombre de métaux.

On obtient un alliage de platine et de potassium en chauffant ensemble ces deux métaux; cet alliage est décomposé par l'eau, et donne naissance à des paillettes noires que l'on considère généralement comme un hydrure de platine.

Le fer se combine avec le platine en toutes proportions, et forme des alliages qui se laissent aplatir sous le marteau, et peuvent prendre un beau poli.

Le cuivre et le platine s'unissent très-facilement. Ces alliages peuvent recevoir un très-beau poli, et sont employés quelquefois pour faire des miroirs de télescope.

Le plomb s'unit aisément au platine; aussi ne doit-on jamais fondre du plomb dans un creuset de platine.

On connaît des alliages formés par le platine avec l'étain, le zinc, le bismuth, l'antimoine, l'or, etc.

On obtient un alliage bien défini de platine et d'étain en fondant 1 partie du premier avec 10 parties du second, laissant refroidir lentement et dissolvant dans l'acide chlorhydrique qui entraîne l'excès d'étain et laisse l'alliage en belles géodes dans lesquelles on trouve des cristaux cubiques, ou tout au moins rhomboédriques dont les angles sont très-voisins de  $90^\circ$ . La composition de cet alliage est représentée par la formule  $Pt^2Sn^3$ .

Le zinc paraît aussi former avec le platine une combinaison définie, tout à fait analogue à la précédente, par sa composition et la manière dont on l'obtient. (MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE ET DEBRAY.)

Quelques-uns des alliages du platine peuvent être utilisés dans les arts. Les deux suivants, par exemple, indiqués par M. Bolzani, ressemblent à l'or sous le rapport de la couleur, de l'éclat et de la durée :

I	II
Platine..... 8	Platine..... 2
Cuivre..... 13	Argent..... 1
On modifie ces proportions suivant la	Laiton..... 2
couleur qu'on veut avoir.	Nickel..... 1
	Cuivre..... 5

Le platine spongieux s'unit au mercure, mais ce métal est sans action sur le platine forgé.

On obtient facilement un amalgame de platine en traitant un alliage

de 1 partie de sodium et de 100 parties de mercure par une dissolution concentrée de chlorure de platine exempte d'acide libre. Il se forme bientôt un amalgame de platine qu'on lave et qu'on sèche à une douce chaleur; chauffé plus fortement, cet amalgame laisse dégager la plus grande partie du mercure qu'il contient. On ne peut enlever le mercure restant, même en faisant bouillir à plusieurs reprises le résidu dans de l'acide azotique; on obtient ainsi une poudre noire qui contient 7 à 8 pour 100 de mercure et qui jouit des mêmes propriétés *catalytiques* que le noir de platine. (M. BÖETGER.)

Par l'électrolyse d'une solution de bichlorure de platine mise en contact avec du mercure, il se forme un amalgame de platine qui, par la pression, se résout en un corps gris foncé, renfermant 43,2 pour 100 de platine. En tenant compte du mercure interposé, on peut conclure qu'il renferme 1 équivalent de platine et 2 de mercure. (M. JOULE.)

L'amalgame de platine, traité par l'acide azotique, donne une dissolution qui contient de l'azotate de bioxyde de platine. (M. LEVOL.)

Le platine et l'argent se combinent aussi en toutes proportions; lorsque l'argent se trouve dans cet alliage en quantité suffisante, il rend le platine complètement soluble dans l'acide azotique.

La présence d'une très-petite quantité de platine durcit l'argent.

M. Wagner a introduit dans l'art de l'émailleur un alliage de platine et d'argent résistant parfaitement au feu, et produisant un effet presque aussi utile que celui de l'or; le même alliage a été employé dans les ateliers d'horlogerie fine de Versailles.

Quand les alliages d'argent contiennent du platine, on ne peut en déterminer le titre exact par la coupellation. Le platine produit une *surcharge* considérable dans les boutons d'essai. Cette surcharge, qui peut être de 10 à 12 millièmes dans les alliages d'argent contenant un cinquième de platine, augmente encore avec la proportion de platine.

Ces alliages sont sujets à la liquation.

#### AZOTATE DE PROTOXYDE DE PLATINE. $\text{PtO}, \text{AzO}^5$ .

D'après Berzelius, on obtient l'azotate de protoxyde de platine, en dissolvant l'oxyde dans de l'acide azotique étendu et incolore. La dissolution se dessèche en une masse d'un brun foncé, de consistance sirupeuse; quand cette masse contient un léger excès d'acide, le protoxyde de platine se transforme peu à peu en bioxyde.

#### AZOTATE DE BIOXYDE DE PLATINE.

L'azotate de bioxyde de platine est incristallisable, d'un brun foncé. On le produit en traitant le bioxyde de platine par l'acide azotique, ou en décomposant le sulfate de platine par l'azotate de baryte. La dissolution étendue de ce sel est d'un jaune pur.

L'azotate de bioxyde de platine prend encore naissance quand on

attaque par l'acide azotique des alliages de platine aurifères contenant une grande quantité d'argent. Il forme des sels doubles avec les azotates de potasse et de soude.

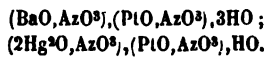
#### AZOTITES DE PLATINE.

Un mélange de protochlorure double de platine et de potassium et d'azotite de potasse, se décolore peu à peu à froid et rapidement à chaud avec dépôt d'un sel peu soluble dans les eaux-mères, et dont la composition répond à la formule  $(\text{KO}, \text{AzO}^3), (\text{PtO}, \text{AzO}^3)$ .

Le sel double de soude correspondant est très-soluble dans l'eau, et n'est obtenu que par l'évaporation dans le vide.

Le sel d'ammoniaque résulte de la décomposition, par le chlorhydrate d'ammoniaque, du sel d'argent et de platine  $(\text{AgO}, \text{AzO}^3), (\text{PtO}, \text{AzO}^3)$ , qui lui-même est préparé en additionnant d'azotate d'argent la solution saturée à chaud du sel de potasse précédent.

A l'aide de ce même sel de potasse, on a encore obtenu les deux sels doubles



L'azotate double de baryte et de protoxyde de platine précipité par l'acide sulfurique retiendrait en dissolution un sel qui, évaporé dans le vide, se présente en cristaux rouges dont la formule est  $\text{PtO}, 2\text{AzO}^3, \text{HO}$ ; ce serait donc un azotite acide de protoxyde de platine. (M. LANG.)

#### SULFATE DE PROTOXYDE DE PLATINE.

L'hydrate de protoxyde de platine se dissout dans l'acide sulfurique étendu et forme une liqueur brune très-foncée, qui prend une couleur rouge quand on l'étend avec de l'eau.

M. Vauquelin a préparé le sulfate de protoxyde de platine en faisant digérer du protochlorure de platine avec de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que tout le chlorure fût chassé à l'état d'acide chlorhydrique. Ainsi obtenu, le sel formait une masse noire, sirupeuse.

#### SULFATE DE BIOXYDE DE PLATINE.

Le sulfate de bioxyde de platine est obtenu en chauffant légèrement de l'acide azotique fumant avec du sulfure de platine, et en évaporant le mélange à siccité pour chasser l'excès d'acide azotique. On peut aussi le préparer en décomposant le bichlorure de platine par l'acide sulfurique. Ce sel est noir, amorphe et très-soluble. Il se combine avec les sulfates alcalins.

## SULFITE DE PROTOXYDE DE PLATINE.

Le sulfite de protoxyde de platine prend naissance quand on fait passer, jusqu'à saturation, un courant d'acide sulfureux dans de l'eau contenant en suspension du protoxyde de platine récemment précipité. On ferme alors le vase hermétiquement et l'oxyde se dissout insensiblement pendant que la liqueur se colore en vert brunâtre.

Le sulfite de protoxyde de platine forme avec le sulfite de soude une combinaison représentée par  $[(\text{NaO}, \text{SO}^2)^3, (\text{PtO}, \text{SO}^2)]^2, 3\text{HO}$ ; ce sel double est peu soluble dans l'eau froide et surtout dans une eau qui contient du chlorure de sodium, du chlorhydrate d'ammoniaque, etc. La présence du platine ne peut être constatée dans la dissolution de ce sel à l'aide des réactifs ordinaires : il résiste à l'action de la potasse bouillante; l'acide sulfhydrique ne le décompose qu'en présence d'un acide et avec beaucoup de lenteur. On obtient ce sel double en saturant d'acide sulfureux une dissolution de bichlorure de platine et neutralisant ensuite l'acide par du carbonate de soude. En traitant ce composé par l'acide chlorhydrique, on produit un autre sel  $(\text{NaO}, \text{SO}^2), (\text{PtO}, \text{SO}^2), \text{HO}$ , sous forme de poudre jaunâtre, peu soluble dans l'eau.

Le sulfite double de protoxyde de platine et d'ammoniaque  $(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^2), (\text{PtO}, \text{SO}^2), \text{HO}$ , a été découvert par M. Liebig et analysé par M. Bœckmann. On l'obtient en neutralisant la liqueur saturée d'acide par l'ammoniaque et en précipitant par l'alcool. Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise, par l'évaporation, en longues aiguilles aplaties, blanches.

Lorsqu'on ajoute à du sulfite d'ammoniaque le composé  $(\text{AzH}^3, \text{HCl}), \text{PtCl}$ , en solution concentrée, il se dépose aussitôt un sel blanc, cristallin, volumineux, qui, séparé des eaux-mères, lavé à l'eau froide et séché au-dessus de la potasse caustique, a pour formule :  $3(\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{SO}^2), (\text{PtO}, \text{SO}^2)$ .

Il est assez soluble dans l'eau froide. (M. LANG.)

Une dissolution bouillante de sulfite de potasse, traitée par le protochlorure double de platine et de potassium, donne, par l'évaporation, un sel blanc, répondant à la formule  $2(\text{KO}, \text{SO}^2, \text{PtO}, 2\text{SO}^2), 3\text{HO}$ . (M. CLAVS.)

M. Lang a encore préparé le sel double  $[(\text{KO}, \text{SO}^2)^3, (\text{PtO}, \text{SO}^2)]^2, 3\text{HO}$ , analogue au sel de soude décrit plus haut. Ce dernier composé additionné d'azotate d'argent, dépose un précipité blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque et représenté par  $3(\text{AgO}, \text{SO}^2), (\text{PtO}, \text{SO}^2)$ .

---

D'après M. Døbereiner, on obtient le *sulfite de bioxyde de platine*,  $\text{PtO}^2, 2\text{SO}^2$ , en dissolvant le bioxyde de platine dans de l'eau saturée d'acide sulfureux. La solution est incolore, et donne, par l'évaporation, une masse gommeuse, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

## COMPOSÉS AMMONIACO-PLATINIQUES.

L'action de l'ammoniaque sur les chlorures de platine donne naissance à plusieurs composés au moyen desquels on a pu obtenir de nouvelles séries de sels qu'on désigne ordinairement par les noms des auteurs de leur découverte (sels de Gros, de Reiset, de Raewsky, etc.). Les bases de ces sels peuvent être considérées comme des combinaisons de l'ammoniaque avec des oxydes de platine ou avec des oxychlorures de platine particuliers.

PROTOXYDE DE PLATINE AMMONIACAL.  $PtO, AzH^3$ .

(SECONDE BASE DE M. REISET.)

Ce composé se présente sous la forme d'une masse grisâtre, complètement insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque. Chauffé à  $200^\circ$  à l'abri de l'air, il dégage de l'eau, de l'ammoniaque et de l'azote, et laisse un résidu de platine métallique; cette décomposition paraît être accompagnée de la formation d'un azoture de platine  $Pt^3Az$ , qui n'a pu être isolé, la chaleur le décomposant facilement en platine et en azote. Lorsqu'on chauffe le protoxyde de platine ammoniacal à  $200^\circ$  au contact de l'air, il devient incandescent et brûle avec vivacité en laissant un résidu de platine.

On prépare le protoxyde de platine ammoniacal en chauffant à  $100^\circ$  le protoxyde bi-ammoniacal hydraté  $PtO, (AzH^3)^2, HO$ ; ce composé entre en fusion, se boursoufle beaucoup, dégage de l'eau et de l'ammoniaque et laisse un résidu grisâtre représenté par  $PtO, AzH^3$ .

**SELS FORMÉS PAR LE PROTOXYDE DE PLATINE AMMONIACAL.** — Ces sels sont en général insolubles dans l'eau; ils détonent par l'action de la chaleur. Ils se dissolvent dans l'ammoniaque et reproduisent ainsi les sels de la série suivante (formés par la base  $PtO, 2AzH^3$ ); réciproquement, quelques-uns de ces derniers sels se dédoublent par l'action de la chaleur en ammoniaque et en sels ayant pour base  $PtO, AzH^3$ .

*Protochlorure de platine ammoniacal.*  $PtCl, AzH^3$ . — On connaît deux modifications isomériques de ce composé.

La première est obtenue en traitant par l'acide chlorhydrique ou un chlorure un sel ayant pour base  $PtO, AzH^3$ . Il se forme ainsi un précipité cristallin d'un beau jaune qui se dissout dans l'eau bouillante. On peut obtenir le même composé en traitant la seconde modification (sel vert de Magnus) par une dissolution d'azotate ou de sulfate d'ammoniaque; le sel vert se dissout à l'aide d'une ébullition prolongée et se dépose sous la forme de belles paillettes jaunes appartenant à la première modification.

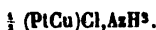
La seconde modification (sel vert de Magnus) est le premier composé de la série ammoniaco-platinique qui ait été découvert. Il cristallise en aiguilles vertes insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'acide chlorhy-

drique. Il n'est pas attaqué à froid par les alcalis caustiques et les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés; il ne perd l'ammoniaque qu'il contient que par une longue ébullition avec les bases et les acides les plus énergiques. On le prépare en versant peu à peu dans de l'ammoniaque caustique une dissolution acide de protochlorure de platine ou en neutralisant par l'ammoniaque une dissolution bouillante de bichlorure de platine dans laquelle on a fait passer de l'acide sulfureux jusqu'au moment où elle cesse de se troubler par une addition de chlorhydrate d'ammoniaque en dissolution. Le protochlorure de platine ammoniacal se dépose bientôt en aiguilles vertes.

Ce composé, de même que le chlorure jaune, donne de l'azote, de l'acide chlorhydrique, du chlorhydrate d'ammoniaque et un résidu de platine, quand on le chauffe vers 300°.

Si l'on verse une dissolution de protochlorure de platine dans une dissolution de protochlorure de platine bi-ammoniacal, on obtient un précipité identique avec le sel vert de Magnus :  $\text{PtCl} + \text{PtCl}, 2\text{AzH}^3 = (\text{PtCl}, \text{AzH}^3)^2$ . (M. PEYRONE.) Cette réaction indique que le sel vert de Magnus doit être représenté par la formule  $(\text{PtCl}, \text{AzH}^3)^2$ , et son isomère par  $\text{PtCl}, \text{AzH}^3$ . Gerhardt le considérait comme un *chloroplatinite de diplatossamine*,  $\text{Az}^2\text{H}^3\text{Pt}, \text{PtCl}, \text{HCl}$ .

Lorsque, dans une liqueur très-ammoniacale saturée de protochlorure de cuivre  $\text{Cu}^2\text{Cl}$ , on verse une dissolution concentrée de bichlorure de platine  $\text{PtCl}^2$ , on obtient un précipité cristallin violet. Ces cristaux desséchés sont insolubles dans l'eau et dans l'alcool, et ne s'altèrent qu'à la longue par les lavages. Leur composition répond à la formule :



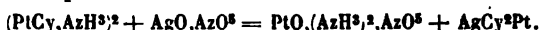
On pourrait regarder ce corps comme une combinaison du bichlorure de cuivre ammoniacal de M. Kane,  $\text{CuCl}, \text{AzH}^3$ , avec le sel de M. Magnus,  $\text{PtCl}, \text{AzH}^3$ . MM. Millon et Commaille, qui ont découvert ce composé, préfèrent le considérer comme le chlorure d'un radical à deux métaux; car, dans cette substance, les réactions du cuivre et celles du platine sont également masquées.

*Iodure de platine ammoniacal.*  $\text{PtI}, \text{AzH}^3$ . — Ce composé est une poudre jaune qu'on obtient en faisant bouillir la dissolution de l'iodure bi-ammoniacal  $\text{PtI}, 2\text{AzH}^3$ .

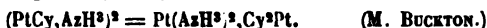
*Cyanure de platine ammoniacal.*  $\text{PtCy}, \text{AzH}^3$ . — Quand on fait réagir l'acide cyanhydrique sur le protoxyde de platine bi-ammoniacal hydraté  $\text{PtO}, 2\text{AzH}^3, \text{HO}$ , du cyanhydrate d'ammoniaque se dégage et il se dépose un précipité blanc, cristallin, dont la composition est représentée par  $\text{PtCy}, \text{AzH}^3$ .

On obtient le même composé en faisant arriver un courant de cyanogène dans une dissolution aqueuse de protoxyde de platine bi-ammoniacal ou en décomposant par le cyanure de potassium le protochlorure de platine bi-ammoniacal.

Le cyanure de platine ammoniacal se produit encore quand on fait agir l'acide platinocyanhydrique  $\text{HCy}^2\text{Pt}$  sur le protoxyde de platine bi-ammoniacal; de plus, lorsqu'on verse de l'azotate d'argent dans une dissolution de cyanure de platine ammoniacal, on obtient un précipité de platinocyanure d'argent, et la liqueur retient en dissolution de l'azotate de protoxyde de platine bi-ammoniacal :



Ces deux dernières réactions permettent de considérer le cyanure de platine ammoniacal comme une combinaison de *platinocyanogène*  $\text{Cy}^2\text{Pt}$  et du composé hypothétique  $\text{Pt}(\text{AzH}^3)^2$  :



*Sulfocyanure de platine ammoniacal.*  $\text{PtCyS}^2, \text{AzH}^3$ . — Ce sel se sépare peu à peu sous la forme d'aiguilles jaunes quand, à une dissolution saturée à froid de sulfocyanure double de platine et de potassium, on ajoute du carbonate d'ammoniaque. On l'obtient aussi par double décomposition du sulfocyanure de potassium et du protochlorure de platine ammoniacal. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool froid, et se dissout plus facilement quand ce dernier liquide est chaud. (M. BUCKTON.)

*Sulfate et azotate de protoxyde de platine ammoniacal.*  $\text{PtO}, \text{AzH}^3, \text{SO}^3, \text{HO}$  et  $\text{PtO}, \text{AzH}^3, \text{AzO}^5$ . — Ces deux sels s'obtiennent en faisant bouillir du sulfate ou de l'azotate d'argent avec le proto-iodure de platine ammoniacal  $\text{PtI}, \text{AzH}^3$ . Ils peuvent cristalliser; leur réaction est fortement acide. L'azotate est anhydre; le sulfate retient 1 équivalent d'eau qu'on ne peut lui enlever sans le décomposer.

Tous les sels qui précèdent contiennent les éléments du composé  $\text{PtAzH}^3$ , qui y figure comme radical, et qu'on peut formuler de différentes manières :



Alors le protoxyde de platine ammoniacal, les chlorure, iodure, bromure, cyanure correspondants deviennent le protoxyde, le protochlorure, etc., du radical considéré.

#### PROTOXYDE DE PLATINE BI-AMMONIACAL. $\text{PtO}, (\text{AzH}^3)^2, \text{HO}$ .

(PREMIÈRE BASE DE M. REISET.)

Ce composé retient 1 équivalent d'eau. Il forme des aiguilles blanches opaques, déliquescentes, d'une saveur caustique, d'une réaction fortement alcaline, attirant l'acide carbonique de l'air. Il se comporte comme une base énergique et déplace l'ammoniaque de ses combinaisons.

On isole cette base en décomposant exactement par l'eau de baryte le sel qu'elle forme avec l'acide sulfurique. La liqueur, séparée du précipité de sulfate de baryte, est évaporée dans le vide.

*Protochlorure de platine bi-ammoniacal.*  $\text{PtCl}, 2\text{AzH}^3$ . — Ce composé se

présente en cristaux volumineux, légèrement colorés en jaune, qui contiennent 1 équivalent d'eau. Cette eau se dégage complètement à 110°. A 250°, le sel commence à dégager de l'ammoniaque et se change en une matière d'un beau jaune (protochlorure de platine ammoniacal) qui ne se décompose que vers 300° en azote, acide chlorhydrique, chlorhydrate d'ammoniaque et platine métallique. Le chlorure anhydre reprend très-rapidement 1 équivalent d'eau quand on le laisse au contact de l'air. Le chlorure hydraté ne dégage pas d'ammoniaque par l'action des alcalis caustiques à la température ordinaire, et il n'est décomposé par eux que très-lentement à l'aide de la chaleur.

On prépare le protochlorure de platine bi-ammoniacal en faisant bouillir pendant plusieurs heures le protochlorure de platine avec un excès d'ammoniaque caustique. On obtient d'abord une matière verte qui se dissout peu à peu et donne une liqueur qui laisse déposer le protochlorure bi-ammoniacal cristallisé. Au lieu de protochlorure de platine on peut employer dans cette préparation le protochlorure de platine ammoniacal (sel vert de Magnus).

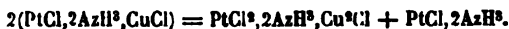
Le bichlorure de platine et le protochlorure de platine bi-ammoniacal peuvent former deux combinaisons. La première  $(PtCl, 2AzH^3)^2, PtCl^2$  est un précipité vert-olive qu'on produit en versant du bichlorure de platine dans une dissolution de protochlorure de platine bi-ammoniacal. La seconde  $(PtCl, 2AzH^3), PtCl^2$  est une poudre rouge, cristalline, peu soluble dans l'eau, qu'on obtient en faisant agir un excès de bichlorure de platine sur la combinaison précédente.

Le protochlorure de platine bi-ammoniacal forme, avec les chlorures des autres métaux, une série de composés découverts par M. Buckton. Nous en citerons seulement quelques-uns :

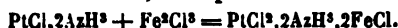
Avec le chlorure de plomb, il donne le sel double  $(PtCl, 2AzH^3), PbCl$ , qu'on obtient en dépôt cristallin quand on mêle les dissolutions d'acétate ou d'azotate de plomb et de protochlorure de platine bi-ammoniacal. Il est insoluble dans l'alcool.

Le sel double de mercure a une composition analogue. Il cristallise en cubes ou en écailles brillantes lorsqu'on soumet sa dissolution à un refroidissement rapide.

Avec les chlorures de zinc et de cuivre, on obtient des composés correspondants. Le sel de cuivre a une couleur verte. L'eau chaude le décompose en chlorure de platine bi-ammoniacal et en un autre sel double incolore :



Lorsqu'on met en présence du protochlorure de platine bi-ammoniacal et du sesquichlorure de fer, il se produit la réaction suivante :



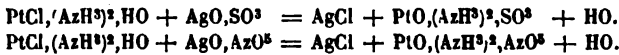
*Bromure et iodure de platine bi-ammoniacaux.*  $PtBr, 2AzH^3$  et  $PtI, 2AzH^3$ . — Ces deux composés cristallisent en cubes; on les obtient en précipitant le sulfate de protoxyde de platine bi-ammoniacal par le bromure



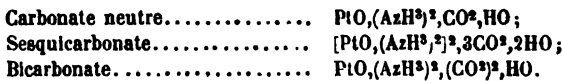
ou l'iodure de baryum. L'iodure se décompose par l'ébullition en dégageant de l'ammoniaque et en laissant déposer un précipité jaune d'iodure ammoniacal  $PtI, AzH^3$ . Le bromure n'est pas altéré quand on fait bouillir sa dissolution.

Une combinaison de sulfocyanure de platine bi-ammoniacal et de sulfocyanure de platine a encore été obtenue par M. Buckton.

*Sulfate et azotate de protoxyde de platine bi-ammoniacal.*  $PtO, (AzH^3)^2, SO^3$  et  $PtO, (AzH^3)^2, AzO^5$ . — Ces deux sels sont neutres, sans action sur les réactifs colorés; ils cristallisent avec la plus grande facilité; on les obtient en décomposant le protochlorure de platine bi-ammoniacal par le sulfate ou l'azotate d'argent :



*Carbonates de protoxyde de platine bi-ammoniacal.* — Il existe au moins trois combinaisons de ce genre qui se forment directement par l'action de l'acide carbonique sur la base isolée; ces combinaisons paraissent correspondre aux carbonates alcalins :



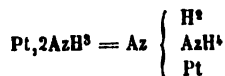
*Bichromate de protoxyde de platine bi-ammoniacal.*  $PtO, 2AzH^3, 2CrO^3$ . — On obtient ce composé en ajoutant de l'acide chromique à la dissolution du protoxyde de platine bi-ammoniacal. Il se sépare de la liqueur étendue un dépôt jaune, peu soluble dans l'eau, formé de grains cubiques.  
(M. BUCKTON.)

Chacune des formules précédentes renferme les éléments du composé  $Pt, 2AzH^3$ , qui y joue le rôle d'un radical complexe. On peut donc encore considérer le protoxyde de platine bi-ammoniacal et le protochlorure correspondant comme le protoxyde et le protochlorure du radical  $Pt, 2AzH^3$ .

Plusieurs idées ont été émises sur la constitution rationnelle du composé  $Pt, 2AzH^3$ . Écrit-on sa formule  $PtAz^2H^6$ , il se présente alors comme un radical ternaire formé de platine, d'azote et d'hydrogène.

Berzelius le considère comme une combinaison d'ammonium et d'amidure de platine  $Pt, 2AzH^3 = AzH^2Pt, AzH^4$ .

M. Hoffmann a été le premier chimiste qui regardât ce radical comme un ammonium (ammoniumplatammonium) dans lequel 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés, l'un par 1 équivalent de platine, l'autre par 1 équivalent d'ammonium  $AzH^4$  :



Cette manière de voir a trouvé beaucoup de partisans, surtout en Al-

lemagne, où la théorie de l'ammonium est généralement adoptée ; elle a été partagée par M. Weltzien, dans ses considérations sur les combinaisons ammoniacales du cobalt.

M. Claus ne regarde pas comme admissible la substitution de 1 équivalent d'ammonium à 1 équivalent d'hydrogène dans l'ammonium lui-même. Il pense que pour expliquer la nature mono-atomique de ce radical, il serait préférable de le considérer comme une combinaison de *platammonium*  $AzH^3Pt$  et d'ammoniaque :



et il le désigne alors par le nom de *amin-platammonium*. L'ammoniaque y jouerait un rôle indifférent, et la capacité de saturation dépendrait ainsi du platammonium. Cependant, ce même chimiste est d'avis qu'il serait plus exact de donner à la totalité de l'ammoniaque un rôle passif, et d'admettre comme radical, dans les composés précédents, de l'ammoniaque réunie simplement à du platine.

Pour rejeter la théorie de M. Hoffmann, qui rapporte au type ammonium la composition du radical  $Pt, 2AzH^3$ , M. Claus considère les bases métalliques ammoniacales du cobalt, de l'iridium et du rhodium. Ces bases contiennent, en effet, pour 1 équivalent d'oxyde du métal, non plus 1 seul équivalent, mais bien 5 et 6 équivalents d'ammoniaque. La théorie de M. Hoffmann n'est donc plus ici possible, à moins, toutefois, qu'à l'exemple de ce qui existe en chimie organique, on n'introduise en chimie minérale l'idée d'ammoniums métalliques rapportés à des types multiples, comme l'ont fait M. Weltzien et M. Schiff, dans des travaux d'une publication récente.

Nous donnerons à la fin de cet article un exposé des idées théoriques de Gerhardt sur les combinaisons ammoniacales platiniques en général.

#### BIOXYDE DE PLATINE AMMONIACAL. $PtO^2, AzH^3$ .

(BASE DE GERHARDT. — PLATINAMMINE.)

Le bioxyde de platine ammoniacal se présente sous la forme d'une poudre cristalline pesante, d'une couleur jaunâtre, qui se compose de petits prismes rhomboïdaux très-éclatants. Ce composé est presque insoluble dans l'eau bouillante. Soumis à l'action de la chaleur à l'abri de l'air, il se décompose en dégageant de l'eau et de l'ammoniaque, et laisse un résidu de platine métallique. Il résiste à l'action de la potasse bouillante. Il se dissout aisément dans les acides étendus, même dans l'acide acétique, et forme un grand nombre de sels cristallisables, neutres ou acides, colorés en jaune et peu solubles dans l'eau.

On prépare le bioxyde de platine ammoniacal en versant un excès d'ammoniaque dans une dissolution bouillante du sel neutre qu'il forme avec l'acide azotique. Il se produit de l'azotate d'ammoniaque, et le bi-

oxyde de platine ammoniacal se précipite sous la forme de petits cristaux qu'on lave à l'eau bouillante.

*Bichlorure de platine ammoniacal.*  $\text{PtCl}_2, \text{AzH}_3$ . — Ce composé est insoluble dans l'eau froide, très-peu soluble dans l'eau bouillante ou dans l'eau qui contient de l'acide chlorhydrique. Il se dissout complètement dans l'ammoniaque à l'aide de l'ébullition; la liqueur laisse déposer un précipité cristallin de couleur jaune, dont nous parlerons plus loin (chlorure de M. Gros). La potasse dissout le bichlorure de platine ammoniacal à l'aide de l'ébullition, sans dégager d'ammoniaque; la liqueur est d'un jaune d'or et laisse déposer, quand on la sature par un acide, un précipité de couleur chamois qui paraît être un composé particulier. Le bichlorure de platine ammoniacal n'est pas altéré quand on le fait bouillir avec une dissolution concentrée de bichlorure de platine ou avec de l'acide azotique ou sulfurique concentré.

On prépare le bichlorure de platine ammoniacal en faisant passer un courant de chlore dans de l'eau bouillante tenant en suspension du protochlorure de platine ammoniacal (modification jaune). Ce dernier corps peut être préparé comme nous l'avons dit ci-dessus, ou en calcinant le protochlorure bi-ammoniacal de manière à lui faire perdre toute son eau et la moitié de l'ammoniaque qu'il contient; le résidu est lavé avec soin et traité par le chlore qui le transforme en bichlorure ammoniacal.

Le sel vert de Magnus (protochlorure de platine ammoniacal, modification verte), mis en suspension dans l'eau et traité par un courant de chlore, donne d'abord une combinaison de bichlorure de platine et de protochlorure de platine bi-ammoniacal  $\text{PtCl}_2, (\text{AzH}_3)_2, \text{PtCl}_2$ , qui se présente sous la forme d'un précipité cristallin, de couleur rouge. Si l'on continue l'action du chlore jusqu'à ce que ce précipité ait disparu, la liqueur retient en dissolution un composé jaune cristallisable, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, dont la composition est la même que celle du bichlorure de platine ammoniacal, et qui a été considéré comme un *bichlorhydro-chloroplatinate de diplatinamine* :



*Azotate neutre de bioxyde de platine ammoniacal.*  $\text{PtO}^2, \text{AzH}_3, \text{AzO}^5, 3\text{HO}$ . — Ce sel est jaunâtre, cristallisable, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante; il a une réaction acide. On le prépare en faisant bouillir pendant plusieurs heures du bichlorure de platine ammoniacal avec une dissolution étendue d'azotate d'argent; la liqueur est séparée par la filtration du précipité de chlorure d'argent et laisse déposer le sel en se refroidissant.

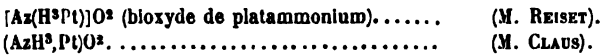
*Azotate acide de bioxyde de platine ammoniacal.*  $\text{PtO}^2, \text{AzH}_3, (\text{AzO}^5)^2, 2\text{HO}$ . — Ce sel est obtenu en dissolvant le composé précédent dans l'acide azotique; il est jaunâtre, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'acide azotique à l'aide de la chaleur.

*Bisulfate de bioxyde de platine ammoniacal.*  $\text{PtO}^2, \text{AzH}_3, 2\text{SO}^3$ . — Le bioxyde de platine ammoniacal se dissout aisément dans l'acide sulfu-

rique étendu. La liqueur, évaporée presque à sec, donne un résidu cristallin qu'on lave à l'alcool et qu'on dessèche. On obtient ainsi le bisulfate sous la forme d'une poudre jaune, d'une saveur acide, assez soluble dans l'eau chaude.

*Oxalate de bioxyde de platine ammoniacal.*  $\text{PtO}^2, \text{AzH}^3, \text{C}^2\text{O}^3, 2\text{HO}$ . — Ce sel est un précipité jaune clair, soluble dans l'eau bouillante, qu'on obtient en versant de l'oxalate d'ammoniaque dans une dissolution d'azotate neutre de bioxyde de platine ammoniacal. Il détone quand on le soumet à l'action de la chaleur.

Dans la base de Gerhardt, on rencontre le même radical  $\text{PtAzH}^3$  que dans la deuxième base de M. Reiset; de là les deux manières suivantes de formuler le bioxyde de platine ammoniacal :



MM. Kolbe et Grimm le représentent par  $\left(\text{Az} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}^3 \\ \text{PtO} \end{array} \right\} \right)\text{O}$ ; le radical de cette base est alors un ammonium dans lequel 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de protoxyde de platine.

BIOXYDE DE PLATINE BI-AMMONIACAL.  $\text{PtO}^2, 2\text{AzH}^3$ .

Cette base n'a pu être isolée jusqu'à présent; mais on connaît plusieurs composés bien définis qu'elle forme avec les acides.

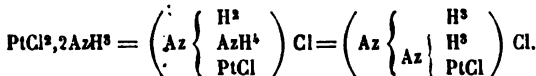
*Bichlorure de platine bi-ammoniacal* (chlorure de M. Gros).  $\text{PtCl}^2, 2\text{AzH}^3$ . — Ce composé est blanc, légèrement soluble dans l'eau bouillante, qui le laisse déposer sous la forme d'octaèdres réguliers, transparents, d'une faible teinte jaunâtre. On peut le préparer par plusieurs procédés :

1° En faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de protochlorure de platine bi-ammoniacal. (M. REISET.)

2° En dissolvant dans l'ammoniaque le bichlorure de platine ammoniacal et chassant l'excès d'ammoniaque par l'évaporation. (GERHARDT.)

3° En précipitant par l'acide chlorhydrique la dissolution de l'un des deux sels suivants :  $\text{PtO}^2, (\text{AzH}^3)^2, \text{AzO}^5$  —  $\text{PtClO}, (\text{AzH}^3)^2, \text{AzO}^5$ , dont nous parlerons plus loin.

MM. Kolbe et Grimm adoptant la théorie de l'ammonium, formulent ainsi le chlorure de M. Gros :



*Chlorhydrate neutre de diplatineamine.*  $\text{PtCl}, \text{Az}^2\text{H}^5 = \text{Az}^2\text{H}^4 \left( \frac{1}{2}\text{Pt} \right)^2, \text{HCl}$ . — Le composé précédent peut être considéré comme un *bichlorhydrate de diplatineamine*,  $\text{Az}^2\text{H}^4 \left( \frac{1}{2}\text{Pt} \right)^2, 2\text{HCl}$  (voyez plus loin). On connaît une combinaison qui ne diffère de celle-ci que par 1 équivalent d'acide chlorhydrique qu'elle contient en moins et qu'on peut regarder par con-

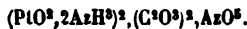
séquent comme un chlorhydrate neutre de diplatineammine. Cette combinaison est préparée en dissolvant du chloroplatinate d'ammoniaque dans de l'ammoniaque caustique et précipitant la dissolution par l'alcool; on obtient ainsi un précipité d'un blanc jaunâtre qui se rassemble en une masse d'apparence résineuse, très-soluble dans l'eau, qu'on lave à l'alcool bouillant pour lui enlever le sel ammoniac qu'elle contient.

(MM. LAURENT ET GERHARDT.)

*Azotate neutre de bioxyde de platine ammoniacal.*  $\text{PtO}^2, (\text{AzH}^3)^2, \text{AzO}^5$ . — Ce sel se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe, peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau chaude, qu'on obtient en faisant bouillir le sel suivant avec de l'ammoniaque.

*Sesqui-azotate de bioxyde de platine bi-ammoniacal.*  $(\text{PtO}^2, 2\text{AzH}^3)^2, 3\text{AzO}^5$ . — Ce composé est incolore, cristallin, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'acide azotique. Quand on le soumet à l'action de la chaleur, il se décompose avec détonation. On le prépare en faisant bouillir avec de l'acide azotique l'azotate de protoxyde de platine bi-ammoniacal.

En versant de l'oxalate d'ammoniaque dans une dissolution du sel ainsi préparé, on obtient un sel insoluble représenté par :



Ce dernier composé se dissout aisément dans l'acide azotique étendu et bouillant; la liqueur laisse déposer un corps blanc, cristallin, dont la composition correspond à la formule  $(\text{PtO}^2, 2\text{AzH}^3), (\text{C}^2\text{O}^3, \text{AzO}^5)$  et qui contient par conséquent 1 équivalent d'acide azotique de plus que le précédent.

(GERHARDT.)

#### OXYCHLORURE DE PLATINE BI-AMMONIACAL. $\text{PtClO}, 2\text{AzH}^3$ .

Ce composé n'a pas été isolé; il se comporte comme une base énergique et forme avec les acides des sels bien définis. Le chlorure de cette base,  $\text{PtCl}^2, 2\text{AzH}^3$  (chlorure de Gros), a été décrit plus haut sous le nom de *bichlorure de platine bi-ammoniacal*.

**SÉRIE DE GROS.** — *Azotate d'oxychlorure de platine bi-ammoniacal.*  $\text{PtClO}, (\text{AzH}^3)^2, \text{AzO}^5$ . — Ce sel est incolore, cristallin, très-soluble dans l'eau, surtout à l'aide de la chaleur. La présence du chlore et celle du platine ne peuvent être constatées à l'aide des réactifs ordinaires dans la dissolution de ce sel; ainsi l'azotate d'argent et l'acide sulfhydrique n'y produisent qu'au bout d'un temps très-long un précipité extrêmement faible.

On obtient ce composé en faisant chauffer du protochlorure de platine ammoniacal (sel vert de Magnus) avec de l'acide azotique concentré; le sel vert devient d'abord brun, puis se change en une poudre cristalline qu'on redissout dans l'eau, qui laisse ordinairement un résidu de platine métallique. La liqueur claire laisse cristalliser l'azotate bi-ammoniacal en petits prismes aplatis.

*Sulfate d'oxychlorure de platine bi-ammoniacal.*  $\text{PtClO}(\text{AzH}^3)^2, \text{SO}^3$ . — Ce composé cristallise en fines aiguilles, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante; on le prépare en faisant chauffer avec de l'acide sulfurique étendu le bichlorure de platine bi-ammoniacal ou l'azotate d'oxychlorure de platine bi-ammoniacal. On peut aussi traiter la dissolution de ce dernier sel par une dissolution concentrée d'un sulfate soluble. Le sulfate préparé par l'une ou l'autre de ces méthodes présente la propriété remarquable de ne pas être précipité par les sels de baryte comme les sulfates ordinaires. Les acides chlorhydrique et azotique s'emparent de la base de ce sel et mettent l'acide sulfurique en liberté.

*Oxalate d'oxychlorure de platine bi-ammoniacal.*  $\text{PtClO}(\text{AzH}^3)^2, \text{C}^2\text{O}^3$ . — En traitant par l'acide oxalique ou un oxalate alcalin la dissolution bouillante d'un des sels précédents, on obtient un précipité blanc, grenu, insoluble dans l'eau, dans lequel l'acide azotique ou l'acide sulfurique est remplacé par une quantité correspondante d'acide oxalique.

**SELS DE M. RAEWSKY.** — Lorsqu'au lieu de traiter le protochlorure de platine ammoniacal par une petite quantité d'acide azotique, on le fait bouillir avec un excès considérable de cet acide, il se dégage des vapeurs rutilantes, comme dans la réaction précédente, mais le sel de Gros cesse de se produire, et il est remplacé par deux nouveaux azotates dont on doit la découverte à M. Raewsky.

L'un de ces azotates cristallise avec facilité en petits prismes aiguillés et brillants, que la chaleur décompose avec déflagration en laissant dégager de l'eau et du chlorhydrate d'ammoniaque, et en donnant un résidu de platine métallique. Ce sel a pour composition :  $\text{Pt}^2\text{ClO}^5, \text{Az}^4\text{H}^{12}, 2\text{AzO}^5$ .

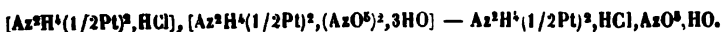
L'acide azotique contenu dans le sel précédent peut être remplacé par les acides oxalique, carbonique, phosphorique, chromique, etc. Les sels qui en résultent sont peu solubles et facilement cristallisables.

Le second azotate, qui se forme par la réaction d'un excès d'acide azotique bouillant sur le sel vert de Magnus, a pour formule :



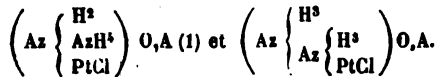
Cet azotate reste dans les eaux mères du premier sel et ne s'en dépose qu'avec difficulté.

Les composés précédents (sels de M. Gros et de M. Raewsky) ont été considérés par Gerhardt comme des sels doubles formés par le chlorhydrate de diplatinaimine  $\text{Az}^2\text{H}^4(1/2\text{Pt})^2, \text{HCl}$ . Après avoir répété les analyses de M. Raewsky, Gerhardt s'est déterminé à représenter les deux azotates de M. Raewsky par les formules suivantes :

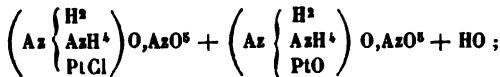


D'après cette dernière formule, on voit que le second azotate de M. Raewsky serait identique avec l'azotate de M. Gros.

MM. Kolbe et Grimm représentent les sels de la série de M. Gros par l'une des deux formules générales



Quant à la formule du premier azotate de M. Raewsky :  $\text{Pt}^2\text{ClO}^5, \text{Az}^4\text{H}^{12}, 2\text{Az}^2\text{O}^5$ , on peut l'écrire :



et sous cette forme, on voit que ce sel est une combinaison de l'azotate de M. Gros avec l'azotate de Gerhardt  $\text{PtO}^2, (\text{AzH}^3)^2, \text{AzO}^5$ .

Nous croyons ne pouvoir mieux terminer l'histoire des combinaisons ammoniaco-platiniques que par l'exposition des idées théoriques émises à ce sujet par Gerhardt.

Les bases ammoniaco-platiniques peuvent être considérées comme dérivant de l'ammoniaque dans laquelle une partie de l'hydrogène est remplacée par du platine. Ce métal jouerait ici le même rôle que les radicaux organiques (éthyle, méthyle, etc.) qui peuvent se substituer à l'hydrogène de l'ammoniaque et former ainsi des bases dont on connaît maintenant un très-grand nombre.

D'après cette idée, voici les noms et les formules qu'il conviendrait de donner aux bases ammoniaco-platiniques :

- I. Protoxyde de platine ammoniacal  $\text{PtO}, \text{AzH}^3$ . — Platosammine  $\text{AzH}^3\text{Pt}, \text{HO}$ .
- II. Protoxyde de platine bi-ammoniacal  $\text{PtO}, (\text{AzH}^3)^2, \text{HO}$ . — Diplatosammine  $\text{Az}^2\text{H}^6\text{Pt}, 2\text{HO}$ .
- III. Bioxyde de platine ammoniacal  $\text{PtO}^2, \text{AzH}^3$ . — Platinammine  $\text{AzH}(1/2\text{Pt})^2, 2\text{HO}$ .
- IV. Bioxyde de platine ammoniacal (non isolé)  $\text{PtO}^2, 2\text{AzH}^3$ . — Diplatinammine  $\text{Az}^2\text{H}^6(1/2\text{Pt})^2, 2\text{HO}$ .

La première base peut être regardée comme de l'ammoniaque dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de platine.

La molécule basique  $\text{Az}^2\text{H}^6\text{Pt}$  est une double molécule d'ammoniaque  $\text{Az}^2\text{H}^6$  dans laquelle 1 équivalent de platine s'est substitué à 1 équivalent d'hydrogène.

On voit que dans ces deux premières bases 1 équivalent d'hydrogène est toujours remplacé par 1 équivalent de platine. Gerhardt donne à l'équivalent du platine  $\text{Pt} = 1232,08$  le nom de *platinosum*; de là les noms de *platosammine* et de *diplatosammine*.

La troisième base peut être considérée comme de l'ammoniaque dans laquelle un seul équivalent de platine  $\text{Pt} = (1/2\text{Pt})^2$  a pris la place de 2 équivalents d'hydrogène.

(1) A représente un acide.

Enfin, la dernière molécule basique  $Az^2H^4(1/2Pt)^2$  est une double molécule d'ammoniaque  $Az^2H^6$  dans laquelle 2 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par un seul équivalent de platine.

Un équivalent de platine peut donc, dans les deux dernières bases, se substituer à deux équivalents d'hydrogène. Gerhardt admet que dans de telles combinaisons on doit considérer l'équivalent ordinaire du platine comme formé de deux demi-équivalents dont chacun prendrait la place de 1 équivalent d'hydrogène. Il a donné le nom de *platinicum* au demi-équivalent du platine  $1/2Pt = 616,04$ ; de là les noms de *platinamine* et *diplatinamine*.

Gerhardt s'appuie, pour donner deux équivalents à un même métal, sur ce qu'un grand nombre de corps composés fonctionnant comme radicaux (et notamment plusieurs carbures d'hydrogène) sont représentés par des équivalents qui sont des multiples les uns des autres. Tels sont le méthylène  $C^2H^2$  et l'hydrogène bicarboné  $C^2H^4$ .

Le tableau suivant permettra de comparer les formules données précédemment avec celles que Gerhardt a proposées pour représenter les composés ammoniaco-platiniques :

TABLEAU :



## I. Sels de platosammine.

Platosammine.....	$AzH^3Pt$ .
Chlorhydrate de platosammine.....	$AzH^3Pt, HCl$ .
Iodhydrate.....	$AzH^3Pt, HI$ .
Cyanhydrate.....	$AzH^3Pt, HCN$ .
Azotate.....	$AzH^3Pt, AzO^3, 2HO$ .
Sulfate.....	$AzH^3Pt, SO^3, 2HO$ .

## II. Sels de diplatosammine.

Diplatosammine.....	$Az^2H^3Pt$ .
Chlorhydrate de diplatosammine.....	$Az^2H^3Pt, HCl$ .
Chloroplatinite de diplatosammine.....	$Az^2H^3Pt, PtCl, HCl$ .
Chloroplatinate de diplatosammine.....	$Az^2H^3Pt, PtCl^3, HCl$ .
Bromhydrate.....	$Az^2H^3Pt, HBr$ .
Iodhydrate.....	$Az^2H^3Pt, HI$ .
Azotate.....	$Az^2H^3Pt, AzO^3, HO$ .
Sulfate.....	$Az^2H^3Pt, SO^3, HO$ .
Carbonate neutre.....	$Az^2H^3Pt, CO^3, 2HO$ .
Sesquicarbonat.....	$(Az^2H^3Pt)^2, 3CO^3, 4HO$ .
Bicarbonat.....	$(Az^2H^3Pt), 2CO^3, 2HO$ .

## III. Sels de platinammine.

Platinammine.....	$AzH(1/2Pt)^2, 2HO$ .
Bichlorhydrate de platinammine.....	$AzH(1/2Pt)^2, 2HCl$ .
Azotate neutre.....	$AzH(1/2Pt)^2, AzO^3, 5HO$ .
Biazotate.....	$AzH(1/2Pt)^2, 2AzO^3, 2HO$ .
Bisulfate.....	$AzH(1/2Pt)^2, 2SO^3, 2HO$ .
Oxalate neutre.....	$AzH(1/2Pt)^2, C^2O^3, 4HO$ .

## IV. Sels de diplatinammine.

Diplatinammine.....	$Az^2H^4(1/2Pt)^2$ .
Chlorhydrate neutre de diplatinammine.....	$Az^2H^4(1/2Pt)^2, HCl$ .
Bichlorhydrate.....	$Az^2H^4(1/2Pt)^2, 2HCl$ .
Bichlorhydro-bromhydrate de diplatinammine.....	$Az^2H^4(1/2Pt)^2, HCl, HBr$ .
Bichlorhydro-sulfate.....	$[Az^2H^4(1/2Pt)^2], (HCl)^2, SO^3, 2HO$ .
Sesquichlorhydro-phosphate.....	$[Az^2H^4(1/2Pt)^2]^2, HCl, PhO^3, 3HO$ .
Sesquichlorhydro-carbonate.....	$[Az^2H^4(1/2Pt)^2]^2, HCl, 2CO^3, 3HO$ .
Sesquichlorhydro-oxalate.....	$[Az^2H^4(1/2Pt)^2]^2, HCl, 2C^2O^3, 3HO$ .
Bichlorhydro-oxalate.....	$[Az^2H^4(1/2Pt)^2]^2, (HCl)^2, 2C^2O^3, 2HO$ .
Bichlorhydro-chloroplatinat.....	$Az^2H^4(1/2Pt)^2, HCl, PtCl^3, 3/2HO$ .
Azotate neutre.....	$Az^2H^4(1/2Pt)^2, AzO^3, 2HO$ .
Sesqui-azotate.....	$[Az^2H^4(1/2Pt)^2]^2, 3AzO^3, 4HO$ .
Sesquichlorhydro-azotate.....	$[Az^2H^4(1/2Pt)^2]^2, HCl, 2AzO^3, 3HO$ .
Bichlorhydro-azotate.....	$Az^2H^4(1/2Pt)^2, HCl, AzO^3, HO$ .
Sesquiazoto-oxalate.....	$[Az^2H^4(1/2Pt)^2]^2, AzO^3, 2C^2O^3, 4HO$ .
Biazoto-oxalate.....	$[Az^2H^4(1/2Pt)^2]^2, (AzO^3, C^2O^3)^2, 3HO$ .

## I. Sels de protoxyde de platine ammoniacal.

Protoxyde de platine ammoniacal.....	PtO, AzH <sup>3</sup> .
Protochlorure de platine ammoniacal (modification jaune).....	PtCl, AzH <sup>3</sup> .
Iodure.....	PtI, AzH <sup>3</sup> .
Cyanure.....	PtCy, AzH <sup>3</sup> .
Azotate de protoxyde de platine ammoniacal.....	PtO, AzH <sup>3</sup> , AzO <sup>5</sup> .
Sulfate.....	PtO, AzH <sup>3</sup> , SO <sup>4</sup> , HO.

## II. Sels de protoxyde de platine bi-ammoniacal.

Protoxyde de platine bi-ammoniacal....	PtO, (AzH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> , HO.
Protochlorure de platine bi-ammoniacal..	PtCl, 2AzH <sup>3</sup> .
Protochlorure de platine bi-ammoniacal (sel vert de Magnus).....	PtCl, AzH <sup>3</sup> .
Chloroplatinate de protochlorure de platine bi-ammoniacal.....	PtCl, (AzH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> , PtCl <sup>2</sup> .
Bromure de platine bi-ammoniacal.....	PtBr, 2AzH <sup>3</sup> .
Iodure.....	PtI, 2AzH <sup>3</sup> .
Azotate de protoxyde de platine bi-ammoniacal.....	PtO, (AzH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> , AzO <sup>5</sup> .
Sulfate.....	PtO, (AzH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> , SO <sup>4</sup> .
Carbonate neutre.....	PtO, (AzH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> , CO <sup>3</sup> , HO.
Sesquicarbonate.....	(PtO, 2AzH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> , 3CO <sup>3</sup> , 2HO.
Bicarbonate.....	PtO, (AzH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> , (CO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> , HO.

## III. Sels de bioxyde de platine ammoniacal.

Bioxyde de platine ammoniacal.....	PtO <sup>2</sup> , AzH <sup>3</sup> .
Bichlorure de platine ammoniacal.....	PtCl <sup>2</sup> , AzH <sup>3</sup> .
Azotate neutre de bioxyde de platine ammoniacal.....	PtO <sup>2</sup> , AzH <sup>3</sup> , AzO <sup>5</sup> , 3HO.
Bi-azotate.....	PtO <sup>2</sup> , AzH <sup>3</sup> , 2AzO <sup>5</sup> .
Bisulfate.....	PtO <sup>2</sup> , AzH <sup>3</sup> , 2SO <sup>4</sup> .
Oxalate neutre.....	PtO <sup>2</sup> , AzH <sup>3</sup> , C <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , 2HO.

## IV. Sels de bioxyde et d'oxychlorure de platine bi-ammoniacal.

Bioxyde de platine bi-ammoniacal (non isolé).....	PtO <sup>2</sup> , 2AzH <sup>3</sup> .
Protochlorure de platine bi-ammoniacal.	PtCl, Az <sup>2</sup> H <sup>3</sup> .
Bichlorure de platine bi-ammoniacal....	PtCl <sup>2</sup> , 2AzH <sup>3</sup> .
Chlorobromure (1) de platine bi-ammoniacal.....	PtClBr, 2AzH <sup>3</sup> .
Sulfate d'oxychlorure de platine bi-ammoniacal.....	PtClO, (AzH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> , SO <sup>4</sup> .
Phosphate de M. Raewsky.....	Pt <sup>2</sup> ClO <sup>2</sup> , (AzH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> , PhO <sup>5</sup> , HO.
Carbonate de M. Raewsky.....	Pt <sup>2</sup> C <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , (AzH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> , 2CO <sup>3</sup> .
Oxalate de M. Raewsky.....	Pt <sup>2</sup> ClO <sup>2</sup> , (AzH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> , 2C <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .
Oxalate neutre d'oxychlorure de platine bi-ammoniacal.....	PtCl <sup>2</sup> O, (AzH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> , C <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .
Bichlorure de platine ammoniacal (modification isomérique).....	PtCl <sup>2</sup> , AzH <sup>3</sup> .
Azotate neutre.....	PtO <sup>2</sup> , (AzH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> , AzO <sup>5</sup> .
Sesqui-azotate.....	(PtO <sup>2</sup> , 2AzH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> , 3AzO <sup>5</sup> .
Premier azotate de M. Raewsky.....	Pt <sup>2</sup> ClO <sup>2</sup> , 4AzH <sup>3</sup> , 2AzO <sup>5</sup> .
{ Azotate d'oxychlorure de platine bi-ammoniacal (azotate de M. Gros).....	PtClO, (AzH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> , AzO <sup>5</sup> .
{ Deuxième azotate de M. Raewsky.....	Pt <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , 4AzH <sup>3</sup> , 2AzO <sup>5</sup> .
{ Sels doubles préparés au moyen du sesqui-azotate de bioxyde de platine bi-ammoniacal. (GERHARDT.)	

(1) Préparé en traitant par le brome le protochlorure de platine bi-ammoniacal.

## MINÉRAI DE PLATINE.

Le minerai de platine se rencontre presque toujours dans les mêmes sables d'alluvion où l'on trouve de l'or, et dans certaines localités, des diamants.

Les principales mines de platine exploitées sont celles du Pérou, dans les provinces de Choco, de Novita et de Santa-Rita. Il se rencontre aussi à Barbacoas (Colombie), Mato-Grosso (Brésil), Carthagène (Nouvelle-Grenade), dans la rivière d'Yaki (Saint-Domingue). Vauquelin a constaté la présence de ce métal dans les minerais argentifères de l'Estramadure, en Espagne. En 1823, on a découvert du platine en Sibérie, au pied des monts Ourals. Certains cuivres gris des Alpes dauphinoises, le sable du Drac, les pyrites de l'Isère, les galènes de la Savoie, contiennent de faibles quantités de platine; ce fait, découvert en 1847 par M. Gueymard, a été confirmé par les analyses d'Ebellen.

On a signalé récemment le platine dans les sables aurifères et diamantifères de Bornéo, où sa production annuelle ne s'élèverait pas à moins de 300 kilogrammes, s'il était convenablement recueilli.

Le platine se présente ordinairement, dans les sables, en paillettes minces ou en grains irréguliers, le plus souvent aplatis; les plus volumineux sont habituellement de la grosseur d'un petit pois. On a trouvé cependant des masses ou *pépites* de platine d'un volume remarquable. L'une d'elles, pesant 800 grammes, a été ramassée en 1814, par un esclave nègre dans la mine d'or de Condoto, au Pérou. Une autre, du poids de 1750 grammes, a été découverte à Nijni-Tagilsk, dans l'Oural; une troisième, pesant 4320 grammes, a été rencontrée plus récemment dans les mines de Demidoff, dans la même contrée. En mars 1831, on a trouvé dans les mêmes mines, une pépité de 9 kilogrammes  $\frac{1}{2}$ , et, en 1832, deux autres du poids de 6 kilogrammes  $\frac{1}{2}$  et de 9 kilogrammes  $\frac{1}{2}$ .

Le minerai de platine est essentiellement formé de platine, d'iridium, d'osmium, de palladium, de rhodium, de ruthénium, de fer, de cuivre et d'osmiure d'iridium.

Il contient en outre du fer chromé, du fer titané, de petites paillettes d'alliages d'or et d'argent, de petites hyacinthes, un peu de mercure et du sable.

Nous donnerons, d'après M. Claus, l'analyse du minerai de Goro-Blagodat (Sibérie) et celle du minerai de Bornéo d'après M. Bleekerode.

	Goro-Blagodat.	Bornéo.
Platine.....	85,97	70,21
Iridium.....	0,54	6,13
Rhodium.....	0,96	0,50
Palladium.....	0,75	1,41
Osmium.....	0,54	1,15
Fer.....	6,54	5,80
Cuivre.....	0,86	0,34
Chaux.....	0,50	3,97
Portions insolubles dans l'eau ré-		
gale.....	1,60	Oxyde de fer.... 1,13
Perte.....	1,74	Oxyde de cuivre.. 0,50
		Osmiure et sable.. 8,86
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

## EXTRACTION DU PLATINE.

Pour isoler le platine des métaux qui l'accompagnent dans son minerai et arriver à obtenir le métal du commerce, on peut employer la voie humide; mais depuis les importants travaux de MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray, les nouvelles et ingénieuses méthodes métallurgiques fondées sur la voie sèche proposées par ces deux habiles chimistes, sont déjà presque généralement adoptées en France et en Angleterre.

Nous ferons successivement connaître les différents procédés suivis dans la métallurgie du platine.

## TRAITEMENT DES MINERAIS PAR VOIE HUMIDE.

Lorsque le minerai de platine a été débarrassé mécaniquement de la plus grande partie des matières étrangères avec lesquelles il est mêlé, on le soumet à plusieurs reprises à l'action d'un mélange d'acide chlorhydrique en excès et d'acide azotique, qui opère la dissolution du platine. On étend cette eau régale d'une petite quantité d'eau, afin qu'elle dissolve le moins possible d'iridium qui rend le platine cassant. L'action de l'eau régale sur le minerai de platine doit être continuée jusqu'à ce que les liqueurs cessent de se colorer en jaune; elle donne lieu à un dégagement abondant de vapeur nitreuse et d'acide osmique; ces vapeurs sont entraînées dans une cheminée dont le tirage doit être actif, car l'acide osmique est très-dé létère.

Le minerai, après avoir été épuisé par l'eau régale, laisse un résidu qui contient des paillettes d'osmiure d'iridium, de l'iridium métallique en poudre noire, et quelquefois des hyacinthes, du fer chromé ou titané et du quartz. On peut y trouver aussi une très-petite quantité de platine ayant échappé à l'action de l'eau régale.

La dissolution de platine, après avoir été éclaircie par le repos, est décantée et évaporée presque à siccité. On la précipite ensuite à froid par une dissolution concentrée de sel ammoniac. Elle laisse déposer du chloroplatinate d'ammoniaque.

L'eau mère retient encore un peu de platine en dissolution et des métaux étrangers. On y plonge des lames de fer: il se forme un dépôt métallique riche en platine; ce précipité est lavé et traité par de l'eau régale faible qui dissout facilement le platine divisé.

Cette nouvelle liqueur, précipitée comme la première par le sel ammoniac, donne un dépôt de chloroplatinate d'ammoniaque qu'on peut calciner à part, ou mêler au premier précipité.

Le chloroplatinate d'ammoniaque, après avoir été lavé avec de l'eau froide pure ou légèrement alcoolisée, est séché et calciné au rouge sombre; il laisse le platine sous forme spongieuse.

Pour convertir la mousse de platine en platine malléable, et en faire des lames, des barres, des fils, etc., on la réduit en poussière avec les

mais, on la délaye dans l'eau, et on la fait passer à travers un tamis. Les parties qui restent sur le tamis sont broyées dans un mortier de bois.

On doit éviter l'emploi de corps durs qui bruniraient quelques parcelles de platine et les empêcheraient de prendre ensuite de la cohésion.

La boue de platine ainsi préparée est introduite dans un cylindre de laiton (fig. 54) de forme légèrement conique, qui est fermé à sa partie inférieure par un bouchon d'acier; on comprime alors lentement la poussière métallique au moyen d'un piston de bois qui est remplacé ensuite par un piston métallique: l'eau se sépare du platine, qui devient de plus en plus cohérent: on le comprime ensuite au moyen d'une forte presse.



Fig. 54.

Quand la pression a été poussée aussi loin que possible, on ôte le bouchon, on enlève la masse de platine qui a pris beaucoup de densité. On la chauffe peu à peu jusqu'au rouge blanc dans un creuset de terre, et on la porte sur une enclume où on la frappe légèrement avec un lourd marteau. On la fait rougir de nouveau, et ensuite on la forge.

Tous les détails relatifs à la transformation de l'éponge de platine en platine malléable ont été donnés par Wollaston; mais avant cet illustre chimiste, Knight avait reconnu la propriété curieuse que présente le platine spongieux de se forger après avoir été fortement comprimé et calciné, et il avait produit ainsi du platine malléable.

D'après M. Bréant, la limaille de platine mêlée à une petite quantité de mousse de platine, puis comprimée, chauffée au rouge et martelée, donne un culot de métal malléable; il en résulte que l'on peut faire rentrer directement les vieux instruments de platine dans la fabrication, sans avoir besoin de les dissoudre. Pour que l'expérience réussisse, il est absolument nécessaire que la limaille soit parfaitement propre: on la soumet pendant quelques minutes à l'action de l'acide chlorhydrique bouillant et concentré, on la lave bien avec de l'eau, et il ne reste plus qu'à la mêler avec un peu de mousse de platine, pour qu'elle puisse se travailler comme cette dernière.

Avant qu'on connût ce procédé de fabrication du platine, un orfèvre de Paris, nommé Janetti, était parvenu à retirer ce métal du minerai de platine, et à en faire des instruments pour les usages des arts, et les recherches de laboratoire. Il fondait 3 parties de minerai de platine avec 6 parties d'acide arsénieux et 2 parties de potasse. Il obtenait ainsi un alliage d'arsenic et de platine dont il chassait l'arsenic par le grillage, et qu'il transformait en platine malléable en le forgeant à une température rouge avec des précautions convenables.

La dissolution provenant de l'action de l'eau régale sur le minerai de platine forme avec le sel ammoniac un précipité d'un rouge brique qui contient, indépendamment du chloroplatinate d'ammoniaque, une petite quantité de chlorure d'iridium combinée avec du sel ammoniac (chloro-

iridate d'ammoniaque). Le platine qui résulte de la calcination de ce précipité est donc mêlé d'iridium. La proportion de ce dernier métal étant en général très-faible, on le laisse ordinairement dans le platine destiné au commerce. Toutefois on peut débarrasser le platine de l'iridium qu'il contient, en le traitant par une eau régale étendue de deux à trois fois son volume d'eau, qui n'attaque pas sensiblement l'iridium et qui dissout le platine. Cette nouvelle dissolution, précipitée une seconde fois par le sel ammoniac, donne du chloroplatinate d'un jaune pur, qui laisse par la calcination du platine spongieux d'une grande pureté.

#### TRAITEMENT DES MINÉRAIS PAR VOIE SÈCHE.

Le traitement par voie sèche du minerai de platine, proposé par MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray, peut être effectué par deux procédés distincts : procédé *par coupellation*, calqué sur la métallurgie de l'argent, procédé *par grillage* ou *fonte directe*, qui donne immédiatement un alliage où le platine est prédominant et qui contient tous les métaux utiles du minerai.

Chacun de ces deux procédés comporte un mode d'essai du minerai qui lui correspond, et dont il n'est qu'une application sur une plus grande échelle (1).

1° *Procédé par coupellation*. — Le minerai brut passé au pilon pour broyer les plus gros fragments et mélangé avec des quantités égales de galène et de plomb, est introduit dans un large creuset de terre, ou mieux dans un four à réverbère dont la sole mobile est en terre d'os fortement battue à la manière des coupelles. On chauffe alors autant que possible en atmosphère réductrice, et la réaction s'opère. Le fer du minerai réduit la galène et se combine en partie avec le platine : la masse qui s'est durcie et solidifiée s'affaisse peu à peu, la chaleur augmente et provoque la liquéfaction. On finit par obtenir un bain métallique bien liquide, à la surface duquel se trouve de la litharge qui mouille les crasses de fer oxydées, crasses que l'on enlève avec soin au moyen d'une spatule de fer, quand toute réaction est terminée et qu'on a brossé avec un petit ringard en terre toute la masse métallique. On enlève alors le plomb platinifère avec une cuiller de fer oxydée à sa surface et on le coule en lingotières.

Telle est la première partie de l'opération; vient ensuite la coupellation des lingots de plomb ainsi obtenus.

La coupelle bien sèche est introduite dans le four où on l'établit soli-

(1) Nous avons cru devoir placer l'exposition des méthodes de traitement et des essais de la mine de platine à la suite des métaux qui accompagnent toujours le platine (iridium, ruthénium, rhodium, etc.), pensant qu'il serait plus facile de comprendre les réactions mises en usage pour séparer tous ces corps, lorsqu'on en connaîtrait les propriétés respectives. Voir, du reste, pour plus de détails, les Mémoires de MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray sur la métallurgie du platine et des métaux qui l'accompagnent, *Annales de chimie et de physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LVI et LXI.

dement sur des galets qui lui donnent une certaine mobilité ; quand elle est chaude, on la remplit avec du plomb pauvre ou mieux des plombs platinifères d'une très-faible teneur qu'on obtient par le traitement des crasses et des cendres de l'atelier, afin qu'elle soit imprégnée de litharge provenant de plomb presque pur. Quand la coupelle est gorgée et que la litharge coule abondamment par la gouttière ménagée à sa partie antérieure, c'est alors qu'on introduit le plomb platinifère. Peu à peu la coupelle se remplit d'un alliage peu fusible et qui exige un bon coup de feu pour y maintenir la liquidité et l'oxydabilité. Quand elle est pleine, on interrompt le vent, on clôt hermétiquement les ouvertures du fourneau, et, après avoir chauffé vivement au bois, on puise le platine plombifère à l'aide d'une cuiller en fer chaude.

Le résidu de cette seconde opération contient encore 22 p. 100 de plomb, quantité trop grande pour qu'on puisse économiquement fondre et affiner l'alliage dans l'oxygène. Il faut lui faire subir préalablement une opération intermédiaire ou *rôtissage* sur la sole d'un petit four à réverbère et en pleine flamme oxydante de *bois sec* dans des coupelles de cendres d'os ou de chaux.

Enfin, comme quatrième et dernière opération, vient la fusion du platine plombifère convenablement *rôti*. Elle est très-facile, très-peu coûteuse, et peut se faire dans des fours à fusion construits en chaux.

Quant aux crasses, aux scories et autres produits platinifères, tels que débris de creusets d'essai, de coupelles en terre d'os, de coupelles en chaux, balayures d'atelier, cendres des foyers d'essai, débris de fours en chaux, imprégnés de matières oxydées par l'affinage du platine, on les fond avec de la litharge, du sable et du charbon de bois pulvérisé, dans un appareil particulier à double creuset.

2° *Procédé par fusion directe*. — Le procédé par fusion directe permet d'obtenir avec une grande simplicité, non pas du platine, mais un alliage triple de platine, d'iridium et de rhodium, ayant toutes les qualités du métal pur, avec l'avantage de présenter plus de roideur et de résistance à l'action des réactifs et de la chaleur.

Par la fusion du minerai de platine, l'or et le palladium qu'il renferme se volatilisent, ainsi que l'osmium qui passe à l'état d'acide osmique. Le cuivre et le fer s'oxydent, et, au contact de la chaux, ce dernier forme une ferrite de chaux fusible. La plus grande partie du cuivre passe dans les flammes.

Le tableau suivant donne la composition des alliages que fournissent différents minerais quand on en a expulsé les parties oxydables et volatiles.

TABLEAU :

	COLOMBIE.			CALIFORNIE.		RUSSIE.	
	1 (1)	2	3	4	5	11	12
Platine.....	96,10	94,09	90,70	96,80	90,50	93,00	94,00
Iridium.....	2,40	2,98	7,90	2,10	7,20	3,70	5,70
Rhodium.....	1,50	2,93	1,40	1,10	2,30	3,30	0,30
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Pour obtenir ces alliages, on fond le minerai au moyen de l'oxygène et du gaz de l'éclairage dans un four en chaux, en lui ajoutant 2 à 5 p. 100 de chaux qui s'empare de l'oxyde de fer et l'empêche d'attaquer la chaux du four lui-même. On a soin d'attendre que le four soit rouge et de verser le mélange par portions de 100 à 200 grammes. Quand on a ainsi fondu et en partie affiné 3 à 4 kilogr. de platine, on coule le métal soit dans l'eau pour le grenailer, soit dans une lingotière très-plate dont les parois sont faites avec du charbon de corne à gaz.

Une simple fusion ne suffit pas ; on est obligé de refondre le platine dans un autre four et quelquefois une troisième fusion avec affinage, par les procédés déjà décrits (page 1254), est une opération indispensable.

TRAITEMENT DES MINÉRAIS PAR VOIE MIXTE.

Cette méthode de traitement par voie mixte des minerais de platine est encore due à MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray. Elle est fondée sur l'attaque du minerai par l'eau régale, l'évaporation et la décomposition des chlorures par le feu, la séparation, par un simple lavage, du platine réduit et de tous les métaux qui l'accompagnent, lesquels sont restés à l'état d'oxydes.

La dissolution se fait dans les appareils ordinaires ou mieux dans des vases en alliage de platine et d'iridium, qui résistent parfaitement à l'action de l'eau régale. Une fois le minerai attaqué, on sépare l'osmiure d'iridium par la décantation et l'on évapore lentement le chlorure de platine et des métaux qui l'accompagnent jusqu'à obtenir un commencement de décomposition. La poudre rouge ainsi obtenue est calcinée au rouge dans un grand creuset en terre ou en platine fermé, muni d'un col qui mène les gaz dans une cheminée. Quand la calcination est opérée, on porte la poudre de platine dans une sébile et on la lave à la manière de l'or, ou du minerai de platine lui-même. Il ne reste plus qu'à fondre la poudre dense et brillante de platine ainsi obtenue.

(1) Ces numéros correspondent aux matières dont l'analyse sera donnée plus loin.



## PLATINAGE.

On peut déposer une couche de platine très-mince à la surface des objets de bronze, par une méthode analogue à celle que nous avons décrite pour la dorure par immersion.

Le bain de platine est préparé en faisant chauffer du chlorure de platine avec un mélange de carbonates de potasse et de soude, auquel on ajoute une certaine quantité de chlorure d'or.

On peut aussi fixer du platine à la surface du fer, de l'acier, du cuivre, du laiton, par les procédés galvaniques.

Les bains sont préparés en mélangeant du chlorure de platine avec une dissolution alcaline de cyanure de potassium.

Les objets de laiton, de cuivre, d'acier, de maillechort, peuvent être recouverts d'une couche de platine mince et adhérente en les plongeant pendant quelques secondes dans une dissolution de minerai de platine dans l'eau régale, à laquelle on a ajouté un léger excès de carbonate de soude. Le bain doit être maintenu à 50 ou 60°; quand l'immersion se prolonge pendant plusieurs minutes, la couche de platine devient pulvérulente. Cette méthode, qui est peu coûteuse, peut être employée pour blanchir différents objets. (M. MELLY.)

On peut encore faire bouillir, dans 30 à 40 parties d'eau, 8 parties de sel ammoniac et 1 partie de chloroplatinate d'ammoniaque, puis introduire dans cette dissolution les métaux bien décapés. La couche de platine se dépose promptement sur les surfaces métalliques et devient très-adhérente.

## OSMIUM.

ÉQUIVALENT : Os = 1242,62.

---

Ce métal a été découvert en 1803 par Tennant.

**PROPRIÉTÉS.** — Il diffère, par toutes ses propriétés, des métaux qui accompagnent le platine, et présente une analogie incontestable avec l'arsenic : il doit être considéré plutôt comme un métalloïde que comme un métal.

Lorsqu'il est précipité de ses dissolutions par des corps organiques, il est souvent bleuâtre; préparé par la calcination du chlorure ammoniac-osmique, il est d'un gris métallique et ressemble au platine.

Si on l'a obtenu en réduisant un mélange de vapeur d'acide osmique et d'hydrogène, comme l'a fait Berzelius, il est métallique et prend une densité de 10 environ. L'osmium doit cependant avoir un poids spécifique beaucoup plus élevé, car celui de l'osmiure d'iridium naturel varie de 19,55 à 21,12, et l'osmiure qui a la densité la plus grande est aussi celui qui renferme le plus d'osmium. Il est donc probable que l'osmium parfaitement compacte possède à peu près la densité du platine. Cette hypothèse a, du reste, été confirmée par les expériences de MM. Deville et Debray, qui sont parvenus à obtenir de l'osmium ayant un poids spécifique égal à 21,3 et même 21,4, en chauffant ce métal à la température de fusion du rhodium.

L'osmium se laisse facilement pulvériser; on peut cependant le réduire en lames. Il n'est ni fusible ni volatil.

MM. Deville et Debray affirment cependant l'avoir volatilisé à la température de pleine fusion du ruthénium.

Ces mêmes chimistes ont obtenu des cristaux microscopiques d'osmium, en faisant fondre 7 à 8 parties d'étain avec 1 partie d'osmium, dans un creuset de charbon. En laissant refroidir lentement la masse métallique, les cristaux d'osmium se séparent de l'étain, qu'on dissout par l'acide chlorhydrique. Ces cristaux paraissent être des dodécaèdres rhomboïdaux avec les faces du cube. Lorsque, au lieu d'étain, on emploie le zinc, l'osmium s'en sépare à l'état amorphe; mais si, au lieu de dissoudre le zinc par l'acide chlorhydrique, on le chasse par l'application d'une chaleur très-élevée, on trouve de l'osmium complètement métallique, possédant une grande dureté, car il raye facilement le verre.

Au contact de l'air, l'osmium s'oxyde très-facilement à chaud et se transforme en acide osmique; il répand alors l'odeur désagréable caractéristique de cet acide. A l'état de poudre fine, il s'enflamme et brûle à l'air, lorsqu'on le maintient au rouge; mais il cesse de s'oxyder aussitôt

qu'on l'enlève du feu. A la température ordinaire, l'osmium ne s'oxyde pas, et même à 100°, il ne dégage pas l'odeur d'acide osmique.

Sous l'influence d'une température de 100°, il brûle dans l'oxygène en se changeant en acide osmique.

L'acide azotique concentré le dissout avec dégagement de vapeurs rutilantes, et produit de l'acide osmique. L'osmium se dissout dans l'eau régale.

Cependant, lorsqu'on expose l'osmium hors du contact de l'air à une très-haute température, il ne se dissout plus dans les acides. Pour l'y rendre de nouveau soluble, il faut le fondre avec de l'azotate de potasse.

Lorsqu'on fait passer du chlore gazeux sur l'osmium, le métal n'est pas altéré à la température ordinaire ; mais si on chauffe, il se transforme partie en protochlorure vert, partie en bichlorure rouge d'osmium.

La vapeur d'eau est légèrement décomposée quand on la fait passer sur de l'osmium à une haute température ; mais cette décomposition cesse bientôt, et cette réaction partielle provient peut-être des impuretés contenues dans le métal. (M. REGNAULT.)

L'osmium est attaqué par les alcalis et par le nitre, et transformé en osmiates alcalins.

Lorsqu'on met une certaine quantité d'osmium sur une feuille de platine, et qu'on l'expose à la flamme extérieure d'une lampe à alcool, le métal se transforme en acide osmique dont l'odeur pénétrante est caractéristique ; la flamme de l'alcool s'agrandit, et devient plus vive. Ce phénomène est dû surtout à la réduction d'une certaine quantité d'acide osmique par les carbures d'hydrogène de la flamme. On peut, au moyen de cette expérience, reconnaître des traces d'osmium. (BERZELIUS.)

#### COMBINAISONS DE L'OSMIUM AVEC L'OXYGÈNE.

L'osmium s'unit à l'oxygène en plusieurs proportions, et forme les composés suivants :

Protoxyde.....	OsO ;
Sequoxyde.....	Os <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ;
Bloxyde.....	OsO <sup>2</sup> ;
Acide osmieux.....	Os <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ;
Acide osmique.....	OsO <sup>4</sup> .

#### PROTOXYDE D'OSMIUM. OsO.

On obtient ce composé en versant de la potasse dans une dissolution de protochlorure double d'osmium et de potassium.

Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se transforme en acide osmique, ce qui le distingue parfaitement des oxydes de l'iridium.

Il est d'un vert très-foncé, et se réduit sous l'influence de l'hydrogène et des corps combustibles ; il se dissout dans les principaux acides, et forme des sels verts.

Le protoxyde d'osmium a encore été obtenu par M. Claus en chauffant le sel  $3(\text{KO}, \text{SO}^2)$ ,  $(\text{OsO}, 2\text{SO}^2)$ ,  $5\text{HO}$ , mélangé de carbonate de soude, dans un courant d'acide carbonique jusqu'à décomposition, et en reprenant par l'eau. Ce protoxyde est gris et insoluble dans les acides.

M. Jacobi a aussi préparé le même oxyde en opérant d'une manière analogue avec le sulfite bleu anhydre de protoxyde d'osmium.

Il existe un hydrate de protoxyde d'osmium, d'un bleu noir, dont la formule probable est  $\text{OsO}, \text{HO}$ . On l'obtient en chauffant, dans une atmosphère d'acide carbonique, le sulfite bleu avec une solution concentrée de potasse.

#### SESQUIOXYDE D'OSMIUM. $\text{Os}^2\text{O}^3$ .

Le sesquioxyde d'osmium est noir, anhydre et insoluble dans les acides. On le prépare en chauffant doucement l'un des deux chlorures doubles :  $3\text{KCl}, \text{Os}^2\text{Cl}^3, 6\text{HO} - 2(\text{AzH}^4\text{Cl}), \text{Os}^2\text{Cl}^3, 3\text{HO}$ , avec du carbonate de soude, dans une atmosphère d'acide carbonique et en reprenant par l'eau.

(M. CLAUSS.)

#### BIOXYDE D'OSMIUM. $\text{OsO}^2$ .

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur un mélange d'osmium et de chlorure de potassium, on obtient une combinaison de chlorure de potassium et de bichlorure d'osmium  $\text{OsCl}^2$ .

Ce chlorure double, traité à chaud par le carbonate de potasse, laisse déposer un corps noir gélatineux, qui est le bioxyde d'osmium hydraté  $\text{OsO}^2, 2\text{HO}$ . Cet oxyde se produit aussi dans la décomposition des osmites, par exemple, lorsqu'on traite une solution d'osmite de potasse par l'acide azotique étendu.

Il est facilement réduit par l'hydrogène et les corps combustibles; il ne s'unit aux acides qu'à l'état naissant.

D'après M. Claus, on obtient le bioxyde d'osmium à l'état anhydre en calcinant fortement, dans un creuset fermé, son hydrate préparé avec l'osmite de potasse.

#### ACIDE OSMIEUX. $\text{OsO}^3$ .

Os.....	1242,62	80,55
O <sup>3</sup> .....	300,00	19,45
	<hr/>	<hr/>
	1542,62	100,00

Les combinaisons de l'acide osmieux avec les bases ont été découvertes il y a quelques années (1).

L'acide osmieux, de même que les acides azoteux, hyposulfureux, etc., n'a pu être isolé : il n'est connu qu'en combinaison avec les bases; dès

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métalliques*.

qu'on cherche à l'isoler de ses combinaisons, il se décompose en acide osmique et en deutoxyde d'osmium :  $2\text{OsO}^3 = \text{OsO}^4 + \text{OsO}^2$ .

Cependant, M. Mallet pense l'avoir mis en liberté sous la forme d'un corps jaune pâle, semblable à la cire non blanchie, en fondant des résidus de platine dans un creuset en fer avec trois fois leur poids d'azotate de potasse, et en traitant la masse fondue par l'acide sulfurique. On verse l'acide goutte à goutte par un tube qui pénètre jusqu'au fond de la fiole renfermant la matière, et l'acide osmieux vient se condenser dans un récipient convenablement refroidi. Ce corps ne change pas d'aspect lorsqu'on le sublime, il paraît moins fusible et moins volatil que l'acide osmique.

L'*osmite de potasse* a pour formule :  $\text{KO}, \text{OsO}^3, 2\text{HO}$ ; il se produit lorsque l'osmiate de potasse est mis en contact avec un corps avide d'oxygène.

(FREMY.)

Vient-on, en effet, à verser quelques gouttes d'alcool dans de l'osmiate de potasse, il se précipite une poudre rose cristalline qui est de l'osmite de potasse, et l'on sent une forte odeur d'aldéhyde due à l'oxydation de l'alcool.

L'osmiate de potasse, laissé pendant quelque temps en contact avec de l'azotite de potasse, se change aussi en osmite qui se dépose sous la forme de cristaux octaédriques volumineux.

On obtient encore de l'osmite de potasse en dissolvant du deutoxyde d'osmium dans de l'osmiate de potasse.

L'osmite de potasse est rose, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther, inaltérable dans l'air sec; mais il se change sous l'influence de l'eau et de l'air en osmiate de potasse.

Le chlore le transforme en osmiate de potasse et en deutoxyde d'osmium.

Les acides, même les plus faibles, le décomposent en précipitant du deutoxyde d'osmium et dégageant de l'acide osmique.

L'acide sulfureux, introduit dans sa dissolution rendue préalablement alcaline, produit un précipité jaune et cristallin qui contient un sel dont l'acide est formé de soufre, d'oxygène et d'osmium.

Le chlorhydrate d'ammoniaque décompose à froid l'osmite de potasse, et forme un sel jaune à peine soluble dans l'eau, qui a pour formule :  $(\text{AzH}^3, \text{HCl}), \text{OsO}^3, \text{AzH}^3$ . Ce composé doit être considéré comme une combinaison de chlorhydrate d'ammoniaque et d'*osmiamide* :  $\text{OsO}^3\text{AzH}^3$ . Lorsqu'on le chauffe dans un courant d'hydrogène, il dégage de l'ammoniaque, du chlorhydrate d'ammoniaque, et laisse un résidu d'osmium métallique.

D'après MM. Gibbs et Genth, ce composé constituerait un véritable chlorure de la base  $\text{OsO}^3, 2\text{AzH}^3$ , lequel serait capable de former avec le chlorure de platine une belle combinaison double, et de donner des sels bien définis par double décomposition avec les sels d'argent.

L'*osmite de soude* ne cristallise pas aussi facilement que l'osmite de potasse; sa dissolution est rose.

L'ammoniaque ne se combine pas avec l'acide osmieux, et réduit rapidement les osmites de potasse et de soude.

L'acide osmieux forme avec les autres bases des sels insolubles et peu stables.

ACIDE OSMIQUE. OsO<sup>6</sup>.

Os. ....	1247,62	.....	75,65
O <sup>6</sup> . ....	400,00	.....	24,35
	<u>1647,62</u>		<u>100,00</u>

L'acide osmique est le composé d'osmium le plus remarquable; on l'obtient : 1° en faisant chauffer de l'osmium dans l'air ou dans l'oxygène; 2° en attaquant l'osmium par l'acide azotique; 3° en décomposant un osmiate ou un osmite par les acides; 4° suivant M. Claus, on obtient l'acide osmique tout à fait pur en solution concentrée et même en beaux cristaux, en redistillant les produits de l'attaque de l'osmiure d'iridium par l'eau régale, d'abord seuls, et en recueillant le premier tiers, puis en saturant ce liquide par un alcali et en distillant encore le premier tiers. Ces opérations peuvent être faites sans danger, pourvu qu'on ait à sa portée une solution d'acide sulfhydrique.

**PROPRIÉTÉS.** — L'acide osmique est solide, incolore; il cristallise en longs prismes réguliers, brillants et flexibles. Il a une odeur de raifort très-piquante, qui excite la toux, cause des douleurs aux yeux, paralyse pendant quelque temps le sens de l'odorat. L'acide osmique doit être considéré comme un corps très-dangereux; il agit rapidement sur la peau qu'il recouvre de dartres.

L'acide osmique se liquéfie à 40°, et se volatilise à une température peu élevée. Il est très-soluble dans l'eau; cette dissolution s'opère cependant assez lentement. L'alcool et l'éther le dissolvent aussi avec facilité, mais le réduisent au bout de quelques heures. Sa dissolution aqueuse, abandonnée à l'air, s'affaiblit en laissant dégager de l'acide osmique.

Il est décomposé par un grand nombre de corps organiques; il tache la peau et le linge en noir; une dissolution de tannin le réduit complètement en le faisant passer par des teintes bleues et pourpres qui sont souvent d'une grande richesse.

Plusieurs métaux, tels que le zinc, le fer, l'étain, le cuivre, réduisent complètement la dissolution d'acide osmique et en précipitent l'osmium à l'état métallique.

L'acide osmique est un acide très-faible; il ne rougit pas la teinture de tournesol, ne décompose pas les carbonates; il se dissout dans les alcalis et forme des sels qui prennent tous une coloration brune sous l'influence d'un excès de base et par l'action de l'oxygène: des expériences plus récentes semblent démontrer qu'il se produit dans ce cas

un acide plus oxygéné que l'acide osmique qui vient compléter la série d'oxydations de l'osmium et la rapprocher de celles de certains métalloïdes. (FREMY.)

Ces sels ne cristallisent pas, et sont en partie décomposés par l'ébullition en dégageant de l'acide osmique.

L'acide osmique est un des agents oxydants les plus énergiques. Il brûle complètement l'ammoniaque, en se réduisant en peroxyde  $OsO^2$ . (M. CLAUD.)

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'OSMIUM.

Nous donnons ici les caractères des sels que l'on obtient en dissolvant le deutoxyde d'osmium dans les acides, ou en faisant passer un courant de chlore sur un mélange de chlorure de potassium et d'osmium.

*Potasse.* — Précipité noir, se formant au bout d'un certain temps, surtout par l'ébullition.

*Ammoniaque.* — Précipité brun, qui ne se produit pas immédiatement.

*Carbonate de potasse.* Précipité brun, qui n'apparaît qu'au bout de quelque temps.

*Chlorhydrate d'ammoniaque.* — Précipité rouge.

*Acide oxalique, cyanoferrure de potassium, cyanoferride de potassium, sulfate de protoxyde de fer.* — Pas de précipité.

*Protochlorure d'étain.* — Précipité brun.

*Azotate de protoxyde de mercure.* — Précipité blanc jaunâtre.

*Acide sulfhydrique.* — Précipité brun jaunâtre, qui ne se forme qu'au bout d'un certain temps.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité brun jaunâtre, insoluble dans un excès de réactif.

*Zinc.* — Précipité brun et incomplet d'osmium métallique (1).

#### PROTOCHLORURE D'OSMIUM. $OsCl$ .

Lorsqu'on fait réagir le chlore sur l'osmium, à une haute température, on obtient deux chlorures différents.

Les premières portions de chlorure formées sont colorées en vert par suite de la production d'une petite quantité d'un chlorure supérieur, mais aussitôt après, on voit se déposer près du métal un sublimé noir; plus tard encore, une poudre rouge va se condenser un peu plus loin.

Le sublimé noir est du protochlorure  $OsCl$ , et le sublimé rouge du perchlorure  $OsCl^2$ . On n'obtient un composé vert, analogue à celui décrit par Berzelius, qu'en opérant avec du chlore humide.

Le premier chlorure se dissout dans l'eau en la colorant en bleu violacé; le second colore l'eau en jaune. Leur mélange lui communique

(1) Pour le dosage de tous les métaux de la mine de platine, voir plus loin, aux articles *Analyse des minerais de platine* et *Analyse de l'osmium d'iridium*.

une teinte verte ; mais du vert, la solution passe au pourpre, puis se décolore, en mettant en liberté de l'acide osmique, de l'acide chlorhydrique et un oxyde noir mélangé de protoxyde et de peroxyde d'osmium. Le chlorure de potassium empêche cette décomposition. (M. CLAUS.)

D'après Berzelius, le protochlorure d'osmium peut se combiner avec d'autres chlorures.

SESQUICHLORURE D'OSMIUM.  $Os^2Cl^3$ .

Le sesquichlorure d'osmium se trouve dans les sels roses de l'osmium, déjà signalés par plusieurs chimistes. Il paraît très-instable à l'état libre ; les sels doubles qui le renferment sont eux-mêmes facilement décomposés. (M. CLAUS.)

Lorsqu'on traite l'osman-osmiate de potasse par l'acide chlorhydrique, on obtient le chlorure double  $3KCl, Os^2Cl^3, 6HO$ . (M. JACOBI.)

Quand ce sel est effleuri, il contient seulement 3 équivalents d'eau, et perd les trois autres à 150 ou 180°. Ses cristaux sont d'un beau rouge foncé. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Par la réaction de l'hydrogène sulfuré sur une solution d'acide osmique renfermant beaucoup d'acide chlorhydrique, M. Claus a obtenu une liqueur rose qui, évaporée avec du sel ammoniacal, a fourni une petite quantité d'un autre sel double, bien cristallisé et ayant pour formule  $2(AzH^3, HCl), Os^2Cl^3$ .

BICHLORURE D'OSMIUM.  $OsCl^2$ .

Ce corps prend naissance en même temps que le protochlorure bleu, dans l'action du chlore en excès sur l'osmium. Il est d'un rouge de minium, cristallin, très-fusible et déliquescent.

Le bichlorure d'osmium forme avec le chlorure de potassium un sel double  $KCl, OsCl^2$ . Il se combine aussi avec le chlorure de sodium et le chlorhydrate d'ammoniaque pour donner les composés :



La solution du sel double  $KCl, OsCl^2$ , traitée par l'azotate d'argent, donne un précipité vert-olive représenté par  $AgCl, OsCl^2$ , qui à l'état anhydre est d'un vert grisâtre et insoluble. L'ammoniaque, en petite quantité, le colore en rouge et le rend soluble en formant le composé  $AgCl, OsCl^2, AzH^3$ , qui est très-peu soluble. (M. CLAUS.)

Le trichlorure  $OsCl^3$ , n'est connu que par la combinaison qu'il forme avec le chlorhydrate d'ammoniaque.



## CYANURE D'OSMIUM. OsCy.

Le cyanure d'osmium se précipite avec une couleur violette, foncée, quand on chauffe le cyanure double d'osmium et de potassium avec de l'acide chlorhydrique concentré. Il est aussi produit par l'action de l'air sur l'acide osmiocyanhydrique humide.

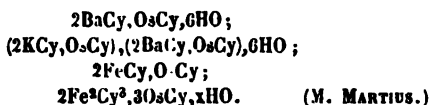
Le cyanure d'osmium se combine aux cyanures de différents métaux.

L'*osmio-cyanure de potassium*,  $2KCy, OsCy, 3HO$ , signalé d'abord par M. Claus, présente une analogie remarquable avec le ferrocyanure correspondant. La manière la plus simple de le préparer consiste à traiter l'osmiate de potasse par le cyanure de potassium. Il est assez soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'action de l'acide azotique étendu sur ce sel donne lieu à un vif dégagement de gaz; la solution paraît renfermer un *nitro-osmiocyanure*.

On n'est pas encore parvenu à obtenir avec l'osmium un sel correspondant au ferricyanure de potassium.

Les combinaisons suivantes ont aussi été étudiées :



## ACIDE OSMIOCYANIHYDRIQUE. OsCy, 2HCy.

La solution saturée d'osmio-cyanure de potassium, mélangée avec son volume d'acide chlorhydrique fumant, laisse déposer des lamelles blanches d'acide osmiocyanhydrique. Ces lamelles, recueillies sur un filtre, lavées à l'acide chlorhydrique concentré, puis dissoutes dans l'alcool, se séparent en beaux cristaux anhydres prismatiques, lorsqu'on verse sur l'alcool une couche d'éther. A l'état sec, ils sont inaltérables à l'air; humides, ils se décomposent en donnant du cyanure d'osmium. Ils sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Leur réaction acide est assez forte; ils déplacent l'acide carbonique de ses combinaisons salines.

(M. MARTIUS.)

## SULFURES D'OSMIUM.

L'osmium se combine directement avec le soufre quand on le chauffe au rouge en présence du soufre en vapeur.

On connaît cinq sulfures d'osmium qui correspondent aux oxydes et qui ont pour formules :



Les quatre premiers sulfures sont obtenus en décomposant par l'acide

sulphydrique les chlorures correspondants. Le quadrisulfure se prépare en faisant passer un courant d'acide sulphydrique dans une dissolution d'acide osmique. Ce sulfure se comporte comme un sulfacide; les autres jouent le rôle de sulfobases; ils sont légèrement solubles dans l'eau qu'ils colorent en jaune foncé, tandis que le quadrisulfure est complètement insoluble dans ce liquide.

## PHOSPHURE D'OSMIUM.

Quand on chauffe l'osmium dans des vapeurs de phosphore jusqu'au rouge naissant, les deux corps s'unissent avec dégagement de lumière. La combinaison fortement calcinée est blanche et douée de l'éclat métallique. (BERZELIUS.)

AZOTURÉ D'OSMIUM.  $AzOs^5$ .

Ce composé a été décrit sous le nom d'*acide osman-osmique*; il forme avec les bases des sels jaunes cristallisables qui détonent facilement par l'action de la chaleur ou par la percussion. Le sel de potasse s'obtient en versant de l'ammoniaque dans une dissolution chaude d'osmiate de potasse contenant un excès de potasse; l'acide osmique est réduit par l'hydrogène de l'ammoniaque, et l'osmium devenu libre s'unit à l'azote.

On peut isoler l'azoture d'osmium en décomposant par l'acide chlorhydrique le composé qu'il forme avec l'oxyde d'argent:  $AgO, AzOs^5$ . On obtient ainsi une liqueur jaune qu'on ne peut concentrer sans qu'elle se décompose. (MM. FRITZSCHE ET STRUVE.)

M. Claus assigne à l'acide osman-osmique la formule  $AzOs^2O^4$ .

## ALLIAGES D'OSMIUM.

Les alliages de l'osmium sont très-peu connus. Il s'allie cependant par la fusion avec d'autres métaux, avec l'or, par exemple. Quand on traite ces alliages par l'acide azotique ou par l'eau régale, l'osmium passe à l'état d'acide osmique, et distille alors.

## SULFATE D'OSMIUM.

Parmi les sels d'osmium à base de bioxyde, on ne connaît que le sulfate. On l'obtient en traitant par l'acide azotique les sulfures d'osmium préparés par voie humide; dans cette réaction, il se produit toujours une certaine quantité d'acide osmique qui se volatilise.

Le sulfate d'osmium se présente en masse sirupeuse, d'un brun jaunâtre foncé, soluble dans l'eau. (BERZELIUS.)

## SULFITES DE PROTOXYDE D'OSMIUM.

On ne connaît que deux sels oxygénés du protoxyde d'osmium, le sulfite bleu  $OsO, SO^2$ , qui est produit par l'action de l'acide sulfureux sur

l'acide osmique, et le sulfite double  $3(\text{KO}, \text{SO}^2)$ ,  $(\text{OsO}, 2\text{SO}^2)$ ,  $5\text{HO}$ , incolore, qu'on obtient en traitant le chlorure double d'osmium et de potassium par le bisulfite de soude.

Ce dernier corps, soumis à l'action de l'acide chlorhydrique, donne encore naissance à un sel jaune :  $3\text{KCl}, \text{OsO}, 2\text{SO}^2$ .

Le sulfite bleu  $\text{OsO}, \text{SO}^2$ , forme une poudre bleue qui, à l'état sec, se conserve sans s'oxyder. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique, sans décomposition. La chaleur le décompose en acide osmique, sulfure d'osmium et acide sulfureux. (M. CLAUŞ.)

#### BASES AMMONIACO-OSMIQUES.

Lorsqu'on traite par un grand excès d'ammoniaque une solution de chlorure de potassium et de bichlorure d'osmium, on obtient une solution de la base  $\text{AzH}^3, \text{OsO}^2, \text{HO}$ . Cette même base prend encore naissance par la réaction de l'ammoniaque sur une dissolution chaude d'acide osmique. Elle forme un précipité brun-noir, légèrement soluble dans l'ammoniaque quand il est humide, et dont les solutions peuvent être évaporées au bain-marie.

Cette base ammoniacale est bi-acide, faiblement basique, soluble dans la potasse. Elle attire l'acide carbonique de l'air et se dissout lentement dans les acides pour donner des liqueurs brunes précipitables par les alcalis. A l'évaporation ces solutions laissent un sel basique qui se décompose en sel neutre soluble et en sel plus basique.

Le chlorure correspondant paraît avoir pour formule :  $\text{AzH}^3, \text{OsCl}^2, x\text{HO}$ .

Le composé jaune  $(\text{AzH}^3, \text{HCl}), \text{OsO}^2 \text{AzH}^3$ , traité par l'oxyde d'argent, fournit une liqueur fortement alcaline, qui renferme une seconde base énergique, jaune quand elle est en solution, très-facilement décomposable, surtout par oxydation, et représentée par la formule  $2\text{AzH}^3, \text{OsO}$ . (M. CLAUŞ.)

#### EXTRACTION DE L'OSMIUM.

On retire l'osmium des résidus en grains et en paillettes de la mine de platine, et aussi de l'osmiure d'iridium, comme nous le verrons plus loin, à l'article *Traitement de l'osmiure d'iridium*.

L'extraction de l'osmium des résidus platinifères, qui autrefois présentait de grandes difficultés, devient une des plus simples de la chimie, lorsqu'on emploie la méthode suivante, ou *méthode par simple grillage*.

On place l'osmiure d'iridium dans une nacelle en platine ou en porcelaine, que l'on introduit dans un tube de même matière et qui contient de petits fragments de porcelaine sur lesquels l'oxyde de ruthénium peut se condenser. On chauffe le tube au rouge vif pendant qu'un courant d'air atmosphérique bien sec le traverse. Le tube est en communication avec plusieurs ballons de verre, constamment refroidis, où l'acide osmique vient se condenser.

L'air atmosphérique qui a traversé les ballons et qui est saturé de vapeurs d'acide osmique, passe dans un grand flacon contenant une dissolution concentrée de potasse, et se rend, en dernier lieu, dans un aspirateur. La potasse retient et fixe l'acide osmique à l'état d'osmiate de potasse, et, si l'on a eu soin de placer quelques fragments de porcelaine à l'extrémité du tube de grillage, on les trouve recouverts, après l'opération, de très-beaux cristaux d'oxyde de ruthénium.

Ce grillage donne donc de l'acide osmique condensé dans les ballons et de l'osmiate de potasse. L'acide osmique est transformé en osmiate alcalin, qui, joint au premier, permet d'obtenir très-facilement l'osmium très-pur. A cet effet, on traite d'abord le sel par un peu d'alcool qui le réduit en partie et précipite l'osmite de potasse sous la forme d'une poudre rose, cristalline, insoluble dans une eau alcoolique : ce sel est lavé à l'alcool faible, puis traité par une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque : par l'action du sel ammoniacal, l'osmite de potasse produit le corps jaune :  $(\text{AzH}^3, \text{HCl}), \text{OsO}^3\text{AzH}^3$ . On lave ce composé avec une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, puis on le calcine dans un courant d'hydrogène, ce qui donne l'osmium à l'état de pureté.

(FREMY.)

## IRIDIUM.

ÉQUIVALENT : Ir = 1232,08.

---

**HISTORIQUE.** — La découverte de ce métal date de 1803 ; elle a été faite simultanément par Tennant et Collet-Descotils. Ses propriétés ont été d'abord examinées par Vauquelin et Fourcroy, ensuite par Berzelius, et plus récemment enfin par MM. Claus, Deville et Debray. On lui a donné le nom d'*iridium* à cause de la variété de couleurs que présentent ses dissolutions.

**PROPRIÉTÉS.** — L'iridium obtenu en calcinant le chlorure double ammoniacal ressemble au platine en éponge, et prend un éclat métallique quand on le frotte avec un corps dur.

L'iridium est complètement fixe et infusible au feu de forge.

M. Children, au moyen d'une forte batterie électrique, et M. Bunsen en employant le chalumeau à gaz, sont parvenus à l'obtenir sous forme de globule. MM. Deville et Debray ont réussi à fondre et à couler en lingotière une masse de 1805 grammes d'iridium, par des procédés analogues à ceux qu'ils ont suivis pour la fonte du platine, mais en se servant d'un four en chaux plus petit, de 8 à 10 centimètres de diamètre seulement. Ces deux chimistes ont trouvé que la quantité d'oxygène nécessaire pour fondre 1 kilogramme de ce métal peut être évaluée à 200 ou 300 litres au plus ; mais il faut employer l'hydrogène pur et non le gaz de l'éclairage.

L'iridium est, après l'osmium et le ruthénium, le moins fusible de tous les métaux.

L'iridium fondu est d'un blanc pur, ressemblant un peu à l'acier poli dont il a l'éclat. Il cède sous le choc, s'aplatit un peu et se casse comme un métal cristallin. Au blanc il se conduit mieux sous le marteau, et, à cette température, MM. Deville et Debray pensent qu'on pourrait détruire sa texture cristalline et, par suite, le forger, comme on le fait pour le zinc et certains alliages d'aluminium.

La densité de l'iridium fondu est la même que celle du platine, c'est-à-dire 21,15. (MM. DEVILLE ET DEBRAY.) Au lieu de ce nombre, M. Hare trouve 21,83, M. Bunsen seulement 15,9 et enfin M. Children 18,68 ; mais ces deux derniers chimistes n'ont opéré dans leurs recherches que sur de l'iridium à l'état de globule métallique, qu'ils avaient obtenu comme on l'a indiqué plus haut.

L'iridium est un corps dimorphe ; l'une des formes qu'il affecte est le cube et l'autre est le dodécaèdre hexagonal. (M. G. ROSE.)

Les acides, et même l'eau régale, ne dissolvent pas sensiblement l'iri-

dium ; cependant il est attaqué facilement par l'eau régale lorsqu'il est allié au platine.

Les alcalis et le nitre l'oxydent sous l'influence de la chaleur ; il en est de même du bisulfate de potasse. Il est attaqué par le chlore qui le transforme en protochlorure au rouge naissant, ou, d'après M. Claus, en un mélange de sesquichlorure et de métal non attaqué. Il s'allie avec la plupart des métaux, et paraît avoir une grande affinité pour l'osmium.

Comme le platine, l'iridium peut être obtenu à l'état de poudre noire impalpable, qui se précipite lorsqu'on fait digérer du sesquioxyde ou du sesquichlorure d'iridium avec de l'acide formique. On obtient aussi ce *noir d'iridium* en soumettant à l'action de la chaleur ou de la lumière solaire une dissolution de sulfate de bioxyde d'iridium additionnée d'alcool.

(MM. BERZELIUS, DOEBEREINER.)

Cette poudre d'iridium possède les mêmes propriétés que celle du platine ; elle absorbe les gaz avec avidité et détermine la combustion de l'hydrogène.

COMBINAISONS DE L'IRIDIUM AVEC L'OXYGÈNE.

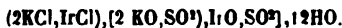
L'iridium se combine avec l'oxygène en quatre proportions et forme les oxydes et l'acide suivants :

Protoxyde.....	IrO ;
Sesquioxyde .....	Ir <sup>3</sup> O <sup>3</sup> ;
Bioxyde .....	IrO <sup>2</sup> ;
Acide iridique.....	IrO <sup>3</sup> .

PROTOXYDE D'IRIDIUM. IrO.

Le corps obtenu en précipitant le chlorure double d'iridium et de potassium par un carbonate alcalin, et regardé par Berzelius comme du protoxyde d'iridium IrO, ne doit pas, d'après M. Claus, être considéré comme tel. Le protoxyde d'iridium, suivant l'opinion de ce dernier chimiste, n'aurait pas encore été obtenu à l'état de liberté, mais seulement en combinaison avec l'acide sulfureux dans des sels doubles alcalins, qu'on prépare comme il suit :

Lorsqu'on fait chauffer avec du bisulfite de potasse la solution verte du sesquichlorure double d'iridium et de potassium, préparée en traitant par l'acide sulfureux le bichlorure double d'iridium et de potassium, et que l'on continue l'opération jusqu'à ce que la couleur verte soit passée au rouge, il se forme, par l'évaporation de la liqueur, des cristaux d'un rouge de minium. Ces cristaux sont constitués par un sel double ayant pour formule :



Ce composé, chauffé pendant longtemps avec du bisulfite de potasse,

se transforme en un sel blanc peu soluble renfermant :  $3(\text{KO}, \text{SO}^2)$ ,  $(\text{IrO}, 2\text{SO}^2)$ ,  $5\text{HO}$ .

C'est l'existence de cette dernière combinaison qui tendrait à démontrer celle du protoxyde d'iridium  $\text{IrO}$ .

#### SESQUIOXYDE D'IRIDIUM. $\text{Ir}^2\text{O}^3$ .

Cet oxyde est noir, décomposable par la chaleur, facilement réductible par l'hydrogène et les corps combustibles, complètement insoluble dans les acides, mais capable de se combiner avec les alcalis pour former des sels bruns qui sont peu stables et à peine connus.

On le produit à l'état de pureté en chauffant du chlorure double d'iridium et de potassium avec du carbonate de potasse dans une atmosphère d'acide carbonique. On le lave avec de l'eau acidulée pour le débarrasser de la petite quantité d'alcali qu'il retient.

On obtient un hydrate noir  $\text{Ir}^2\text{O}^3, 3\text{HO}$ , en précipitant une dissolution de sesquichlorure d'iridium par la potasse, en présence de l'alcool; cet hydrate est insoluble dans les acides, à l'exception de l'acide chlorhydrique, qui en dissout une petite quantité en se colorant en vert-olive.

Il existe aussi, sans doute, un autre hydrate  $\text{Ir}^2\text{O}^3, 5\text{HO}$ . En effet, lorsqu'on mélange une solution d'un des sels doubles formés par le sesquichlorure d'iridium avec une petite quantité de potasse caustique, et qu'on abandonne le mélange dans un vase bien bouché, on voit se déposer un précipité jaunâtre, tirant sur le vert, et si oxydable au contact de l'air, qu'il est impossible de l'analyser. Il devient bleu en absorbant l'oxygène, et se dissout immédiatement dans le moindre excès de potasse.

En précipitant le sesquichlorure d'iridium par un grand excès d'eau de chaux, on obtient un dépôt jaune clair sale, devenant bleuâtre à l'air, et renfermant pour 4 équivalent de sesquioxyde d'iridium 3 équivalents de chaux.

Lorsqu'on chauffe une dissolution de sesquichlorure double d'iridium et de potassium, elle passe au jaune clair, et, en y ajoutant un acide avec précaution, il se dépose un hydrate verdâtre, mais qui devient bientôt bleu.

(M. CLAUS.)

#### BIOXYDE D'IRIDIUM. $\text{IrO}^2$ .

Lorsqu'on traite par la potasse une dissolution de sesquichlorure d'iridium, il ne se produit pas d'abord de précipité; mais si l'on chauffe la liqueur au contact de l'air, elle prend bientôt une couleur indigo, absorbe rapidement de l'oxygène, et laisse déposer du bioxyde d'iridium hydraté :  $\text{IrO}^2, 2\text{HO}$ .

Le bioxyde d'iridium peut encore être préparé en dissolvant l'hydrate de sesquioxyde d'iridium dans la potasse, et traitant la dissolution par

un acide. Il se forme un précipité d'un bleu verdâtre qui devient peu à peu d'une couleur indigo en absorbant l'oxygène de l'air.

Le bioxyde d'iridium se produit aussi quand on soumet à une chaleur soutenue un mélange de potasse et de chlorure d'iridium. Il se dépose sous la forme d'un précipité indigo, qui retient toujours une petite quantité d'alcali, même après avoir été lavé à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante.  
(M. CLAUS.)

#### ACIDE IRIDIQUE. $\text{IrO}^2$ .

L'acide iridique se forme, suivant M. Claus, lorsqu'on maintient pendant longtemps en fusion de l'iridium avec de l'azotate de potasse. La masse vert-noirâtre fondue se dissout en partie dans l'eau avec une couleur bleu-indigo foncé, et il reste pour résidu une poudre noire, cristalline, d'iridiate acide de potasse  $\text{KO}, 2\text{IrO}^2$ . Cette poudre, après avoir été lavée, est complètement insipide. Elle dégage beaucoup de chlore quand on la traite par l'acide chlorhydrique, et se dissout lentement, mais en totalité, avec une coloration bleue très-intense.

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE BIOXYDE D'IRIDIUM.

*Potasse.* — Un excès de potasse décolore la liqueur et ne produit qu'un faible précipité noir; le sel est ramené dans ce cas au minimum. Lorsqu'on expose la dissolution à l'air, elle prend bientôt une teinte d'un très-beau bleu.

*Ammoniaque.* — Même réaction.

*Carbonate de potasse.* — Précipité rouge-brun qui se dissout ensuite peu à peu; la liqueur se colore alors en bleu au contact de l'air.

*Cyanoferrure de potassium.* — Ce réactif décolore la liqueur.

*Sulfate de protoxyde de fer.* — Même réaction.

*Protochlorure d'étain.* — Précipité brun clair.

*Acide sulfhydrique.* — Ce réactif décolore d'abord la liqueur et forme ensuite un précipité brun.

*Sulphhydrate d'ammoniaque.* — Précipité brun.

*Sels ammoniacaux.* — Précipité brun très-foncé, soluble dans l'acide sulfureux.

*Zinc.* — Précipité d'iridium métallique sous la forme d'une poudre noire.

#### CHLORURES D'IRIDIUM.

On connaît trois combinaisons de l'iridium avec le chlore; celle qui correspond à l'acide iridique, n'a pas encore été obtenue.

#### PROTOCHLORURE D'IRIDIUM. $\text{IrCl}$ .

Le bichlorure d'iridium  $\text{IrCl}^2$ , soumis à l'action de la chaleur, se trans-



forme en une masse brune, résineuse, qui n'est autre que le protochlorure IrCl. (M. SKOBLIKOF.)

Le composé obtenu par Berzelius en traitant l'iridium par le chlore doit être regardé comme un mélange d'iridium et de sesquichlorure d'iridium.

Dans ses combinaisons doubles, le protochlorure d'iridium possède une couleur rouge-minium, et non pas une couleur verte. (M. CLAUS.)

#### SESQUICHLORURE D'IRIDIUM. Ir<sup>2</sup>Cl<sup>3</sup>.

A l'état anhydre, le sesquichlorure d'iridium est vert-olive; il est insoluble dans l'eau et dans les acides, et à peine attaqué par les alcalis. On l'obtient en chauffant dans du chlore de l'iridium pulvérisé; mais, dans ce cas, la transformation du métal n'est pas complète. D'après M. Claus, on le prépare plus facilement en chauffant pendant longtemps, avec de l'acide sulfurique concentré, un des sels doubles que forment avec lui les chlorures alcalins, et en versant dans l'eau la dissolution refroidie: tout l'alcali reste dans la liqueur avec un peu de sel d'iridium, et le sesquichlorure se sépare sous le même aspect que celui préparé par voie sèche.

On obtient encore une dissolution de sesquichlorure d'iridium, lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans la solution chlorhydrique bleue du bioxyde d'iridium. Par l'évaporation de la liqueur, le sel cristallise avec 8 équivalents d'eau. (M. CLAUS.)

Le sesquichlorure d'iridium forme avec les chlorures alcalins des composés très-importants.

Le chloro-iridiate, 3KCl, Ir<sup>2</sup>Cl<sup>3</sup>, 6HO, cristallise en prismes éclatants d'un vert foncé, qu'on prépare en traitant par l'acide sulfureux la dissolution du composé KCl, IrCl<sup>3</sup>, et en neutralisant la liqueur par le carbonate de potasse.

Le chlorure double d'iridium et de sodium renferme 24 équivalents d'eau. On l'obtient de la même manière en cristaux volumineux d'un vert olive. Il s'effleurit très-facilement au contact de l'air et abandonne 20 équivalents d'eau; il se dissout entièrement dans l'alcool.

Le sel brun 4NaCl, Ir<sup>2</sup>Cl<sup>3</sup>, 27HO de MM. Karmrodt et Uhrlaub, renfermerait évidemment du rhodium, d'après M. Claus.

On prépare la combinaison 3(AzH<sup>3</sup>, HCl), Ir<sup>2</sup>Cl<sup>3</sup>, 3HO, en mélangeant la dissolution du sel de soude analogue, avec une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque et abandonnant la liqueur à l'évaporation: le sel cristallise en prismes rhomboédriques d'un vert olive foncé. M. Claus prépare le même composé en déchlorurant par l'acide sulfhydrique la combinaison (AzH<sup>3</sup>, HCl), IrCl<sup>3</sup>.

Le sel double 3AgCl, Ir<sup>2</sup>Cl<sup>3</sup>, a encore été découvert par le même chimiste; on l'obtient en traitant le chlorure double KCl, IrCl<sup>3</sup> par l'azotate d'argent:



BICHLORURE D'IRIDIUM.  $\text{IrCl}_3$ .

Le bichlorure d'iridium est soluble dans l'eau, sa dissolution est d'un jaune rouge; on l'obtient en dissolvant dans l'eau régale l'iridium ou l'un de ses oxydes.

Il forme avec les autres chlorures des composés bien définis. Le chloro-iridiate de potassium cristallise en octaèdres qui paraissent noirs, mais dont la poussière est rouge; ce sel double est assez soluble dans l'eau pure et la colore en rouge; il a pour formule:  $\text{KCl}, \text{IrCl}_3$ .

Le chlorure double d'iridium et de sodium renferme 6 équivalents d'eau.

Le bichlorure d'iridium libre ou combiné avec les autres chlorures perd une partie de son chlore par l'action de la potasse, de l'acide sulfureux, de l'acide sulfhydrique, du cyanoferrure de potassium ou de l'alcool.

Cette propriété du bichlorure d'iridium a été utilisée par M. Claus, pour la séparation de l'iridium et du platine.

On obtient le chlorure ammoniaco-iridique, en précipitant le chlorure d'iridium par le chlorhydrate d'ammoniaque; il est d'un brun très-foncé; sa poussière est rouge; il se dissout dans l'eau bouillante, et cristallise en octaèdres par le refroidissement; il a un pouvoir colorant très-intense: 1 partie de ce sel suffit pour colorer d'une manière sensible 40 000 parties d'eau. Des traces de ce chlorure double donnent souvent au chlorure ammoniaco-platinique une teinte rougeâtre.

Il se dissout dans l'acide sulfureux et se transforme en une combinaison soluble et cristallisable de chlorhydrate d'ammoniaque et de sesquichlorure d'iridium. Il arrive même, dans cette circonstance, qu'une portion du sesquichlorure d'iridium se réduit à l'état de protochlorure.

## IODURES D'IRIDIUM.

Le *proto-iodure d'iridium*  $\text{IrI}$  n'est pas connu à l'état solide. Il paraît être contenu dans la liqueur que l'on obtient en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension de l'iodure d'iridium  $\text{Ir}_2\text{I}_3$ .

Il forme avec l'iodure d'ammonium une combinaison  $\text{AzH}_4\text{I}, \text{IrI}$  cristallisée en petits prismes noirs, insolubles dans l'eau froide, dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Ces cristaux prennent naissance quand on dissout dans une solution concentrée d'iodure de potassium du chlorure ammoniaco-iridique ( $\text{AzH}_3, \text{HCl}$ ),  $\text{IrCl}_3$  finement pulvérisé.

Le *sesqui-iodure d'iridium*  $\text{Ir}_2\text{I}_3$  se sépare à l'état de précipité noir, cristallin, accompagné d'iode libre, quand on mélange les dissolutions de sel ammoniac et du composé  $\text{Ir}_2\text{I}_3, 3\text{Kl}$ . Il est presque insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau bouillante.

Le sesqui-iodure d'iridium se combine avec les iodures alcalins pour

former les composés :  $\text{Ir}^2\text{I}^3, 3\text{KI}$  et  $\text{Ir}^2\text{I}^3, 3(\text{AzH}^4\text{I}), \text{HO}$ , le premier à l'état de poudre cristalline d'un vert brillant, le second en petites aiguilles.

(M. OPPLER.)

La solution de l'iodure double  $\text{Ir}^2\text{I}^3, 3\text{KI}$ , traitée par l'azotate d'argent, fournit immédiatement un précipité amorphe, vert foncé, qui devient brun au bout de vingt-quatre heures; c'est un iodure d'iridium et d'argent :  $\text{Ir}^2\text{I}^3, 3\text{AgI}$ .

Le *periodure d'iridium*  $\text{IrI}^2$  se précipite sous la forme d'une poudre noire, insoluble dans l'eau et dans les acides, quand on mêle une solution de perchlorure d'iridium  $\text{IrCl}^2$  avec de l'acide chlorhydrique et de l'iodure de potassium, en faisant bouillir le mélange. Par la calcination, le periodure donne de l'iode, et laisse de l'iridium métallique.

(M. LASSAIGNE.)

Il forme avec les iodures de potassium, de sodium et d'ammonium des composés représentés par la formule générale  $\text{IrI}^2, \text{MI}$ .

(M. OPPLER.)

#### SESQUICYANURE D'IRIDIUM. $\text{Ir}^2\text{Cy}^3$ .

Le sesquicyanure d'iridium n'est connu que par les combinaisons qu'il forme avec les autres cyanures. On prépare le composé  $3\text{KC}y, \text{Ir}^2\text{Cy}^3$ , d'après M. Claus, de la même manière que le platinocyanure de potassium : par la fusion du chlorure  $\text{IrCl}^2, (\text{AzH}^3, \text{HCl})$ , avec du cyanure de potassium. Il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Ses cristaux, qui sont très-beaux et anhydres, appartiennent au type du prisme rhomboïdal droit.

Le sel de baryum,  $3\text{BaCy}, \text{Ir}^2\text{Cy}^3, 18\text{HO}$ , est également très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool; il a été obtenu par M. Martius.

Les iridiocyanures précipitent les sels de cuivre en bleu, ceux de mercure, de zinc, de protoxyde de fer en blanc, et ceux de peroxyde de fer en jaune.

Il existe un *acide iridiocyanhydrique*,  $\text{Ir}^2\text{Cy}^3, 3\text{HCy}$ , qui se présente en croûtes cristallines lorsqu'on précipite par l'acide sulfurique l'iridiocyanure de baryum et qu'on reprend le résidu par l'éther. Cet acide est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. La solution, additionnée d'acide chlorhydrique, laisse peu à peu déposer un précipité vert, que M. Martius regarde comme du sesquicyanure d'iridium.

#### SULFURES D'IRIDIUM.

On prépare un *bisulfure d'iridium* en fondant avec du foie de soufre de l'iridium pulvérisé. La masse fondue, traitée par l'eau, laisse dissoudre un sulfosel d'iridium, et la partie restante constitue le bisulfure  $\text{IrS}^2$ . D'après M. Bœttger, on obtiendrait encore ce composé en dissolvant le sesquichlorure d'iridium dans l'alcool, mêlant la dissolution avec du

sulfure de carbone et l'abandonnant à elle-même dans un flacon bouché. Au bout d'une semaine environ la liqueur se prend en gelée; on agite alors, on filtre et on lave à l'alcool. La masse bouillie et desséchée constitue le bisulfure d'iridium, soluble dans l'eau régale.

Lorsqu'on chauffe le composé précédent à l'abri de l'air, on obtient pour résidu un *monosulfure d'iridium* IrS, qui a l'éclat du plomb.

(M. BÖTTGER.)

Par l'action de l'acide sulfhydrique sur les solutions de perchlorure d'iridium, ce dernier est transformé en sesquichlorure, et, longtemps après, il se sépare du sulfure d'iridium de couleur brune.

#### CARBURE D'IRIDIUM.

Le carbure d'iridium prend naissance quand on maintient un morceau d'iridium dans la flamme d'une lampe à alcool. On voit alors paraître à sa surface des masses noires, provenant de la combinaison du métal avec le carbone de la vapeur alcoolique. Si l'on expose ce carbure à l'air, le carbone brûle; mais quand on le fait tomber dans l'eau, on l'obtient sans qu'il soit décomposé. Il est noir, sans éclat, brûle comme de l'amadou en laissant de l'iridium métallique. Sa formule est : IrC<sup>4</sup>.

#### SULFATE DE BIOXYDE D'IRIDIUM.

Ce composé est le seul sel de bioxyde d'iridium qui ait été étudié. Il se dissout dans l'eau et dans l'alcool; sa dissolution est d'un jaune orangé; elle donne par l'évaporation une masse sirupeuse, incristallisable. On l'obtient en dissolvant le bisulfure d'iridium dans l'acide azotique et chassant l'excès d'acide par l'évaporation.

Le sulfate neutre d'iridium, calciné à une température modérée, perd de l'acide sulfurique et laisse un résidu brun de sulfate basique.

#### ALLIAGES D'IRIDIUM.

L'iridium ne s'unit aux autres métaux qu'à l'aide d'une très-forte chaleur. En traitant les alliages par l'acide azotique, l'iridium reste sous forme pulvérulente; cependant l'eau régale dissout une partie de l'iridium, ou même la totalité, quand l'alliage ne contient ce métal qu'en faible proportion. Les métaux ductiles se combinent avec une assez grande quantité d'iridium sans perdre leur ductilité.

Deux de ces alliages sont de véritables combinaisons: ce sont les alliages de zinc ou d'étain avec l'iridium. Le dernier est seul cristallisé. On le prépare en fondant de l'osmiure d'iridium avec cinq ou six fois son poids d'étain. L'alliage est maintenu pendant longtemps au rouge vif dans un creuset de charbon; on laisse ensuite refroidir lentement la matière, et on la traite par l'acide chlorhydrique, qui dissout de l'étain avec des traces d'iridium; il reste de l'osmium cristallisé et un alliage d'une

grande beauté, brillant, en gros cristaux cubiques, inattaquables par l'eau régale, et dont la composition correspondrait à la formule  $\text{IrSn}^2$ .

(MM. DEVILLE ET DEBRAY.)

L'iridium peut former avec le mercure un amalgame qu'on obtient en versant sur un amalgame de sodium une solution de chlorure double d'iridium et de sodium. L'iridium est précipité et s'allie au mercure qui s'épaissit.

(M. BOETTGER.)

L'alliage d'iridium et d'or est ductile et un peu plus pâle que l'or.

L'iridium et le platine s'unissent très-facilement quand le premier est en petite quantité. Le platine absolument pur est aussi mou que l'argent, plus ductile que l'or, et des traces seulement d'iridium suffisent pour lui donner cette roideur avantageuse dans la plupart de ses emplois. On croyait cependant que de très-petites quantités d'iridium suffisaient pour rendre le platine cassant et impossible à travailler. Cela est vrai, en effet, si l'alliage n'a pas été fondu; mais, après la fusion, il devient très-malléable en conservant de la rigidité. MM. Deville et Debray ont réussi quelquefois à faire entrer 15, 18 et même 20 pour 100 d'iridium avec un peu de rhodium dans la composition d'alliages de platine encore assez maniables. Ces alliages résistent beaucoup plus que le platine pur à l'action de la chaleur et de l'eau régale, de l'acide sulfurique bouillant. Un de ces composés, formé de

Platine. ....	75,2
Iridium. ....	23,3
Rhodium. ....	1,7
	100,2

laissé dans l'eau régale pendant un mois ne s'est dissous qu'en partie, bien qu'il fût en lame très-mince et que l'acide fût renouvelé tous les deux jours.

Plus on diminue la quantité d'iridium, plus l'alliage prend de douceur, et on obtiendrait des propriétés excellentes d'une matière qui renferme de 10 à 15 pour 100 d'iridium.

Quant à la préparation de ces alliages, rien n'est plus facile. Il suffira d'ajouter à du minerai de platine, de composition connue, une quantité d'osmiure d'iridium grillé telle, qu'on obtienne, après fusion et affinage, par la méthode de fusion directe, un métal d'une ductilité et d'une dureté convenables. Il faut cependant un affinage plus parfait que pour le platine pur quand on veut avoir des matières en même temps très-riches en iridium et d'une malléabilité suffisante.

(MM. DEVILLE ET DEBRAY.)

#### BASES AMMONIACO-IRIDIQUES.

En faisant agir une dissolution de carbonate d'ammoniaque sur le bichlorure d'iridium, on obtient du protochlorure d'iridium ammoniacal  $\text{IrCl}, \text{AzH}^3$ , sous la forme d'un précipité jaune, granulé, insoluble dans

l'eau. Ce chlorure est analogue à celui de la seconde base de M. Reiset ; il a servi de point de départ à M. Skoblikof pour préparer différents composés qui présentent beaucoup d'analogie avec les bases ammoniacales du platine et du palladium.

M. Claus a de son côté découvert une nouvelle base ammoniaco-iridique renfermant 5 équivalents d'ammoniaque pour 1 équivalent de sesquioxyde d'iridium.

PROTOXYDE D'IRIDIUM AMMONIACAL.  $\text{IrO}, \text{AzH}^3$ .

Le protochlorure ammoniacal  $\text{IrCl}, \text{AzH}^3$ , soumis à l'action de l'acide sulfurique, fournit le composé  $(\text{IrO}, \text{AzH}^3), \text{SO}^3$ , qui n'est autre que le sulfate de la base indiquée  $\text{IrO}, \text{AzH}^3$ . Ce corps cristallise en larges plaques jaune-orange, solubles dans l'eau. (M. SKOBLIKOF.)

PROTOXYDE D'IRIDIUM BI-AMMONIACAL.  $\text{IrO}, 2\text{AzH}^3$ .

Par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure  $\text{IrCl}, \text{AzH}^3$ , il se transforme en protochlorure bi-ammoniacal  $\text{IrCl}, 2\text{AzH}^3$ . Cette dernière combinaison, traitée par l'acide azotique ou l'acide sulfurique, produit une nouvelle base salifiable  $\text{IrO}, 2\text{AzH}^3$ . Le sulfate correspondant cristallise en prismes rhombiques, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool, mais que l'eau bouillante dissout facilement. L'azotate se présente en aiguilles jaunes, solubles dans l'eau.

En soumettant le protochlorure d'iridium ammoniacal à l'action de l'acide azotique, M. Skoblikof a obtenu l'azotate d'une troisième base  $(\text{IrCl}, 2\text{AzH}^3)\text{O}$ , analogue à celle de M. Gros. L'acide sulfurique étendu décompose ce sel et précipite le sulfate correspondant.

Le même azotate, traité par l'acide chlorhydrique, fournit un précipité violet, peu soluble dans l'eau froide, et qui, d'après le même chimiste, serait le chlorure de la base précédente. Il lui donne pour formule :  $(\text{IrCl}, 2\text{AzH}^3)\text{Cl}$ .

SESQUIOXYDE D'IRIDIUM AMMONIACAL.  $\text{Ir}^2\text{O}^3, 5\text{AzH}^3$ .

Cette combinaison, découverte par M. Claus, correspondrait à l'oxyde roséo-cobaltiaque. Son chlorure est obtenu de la manière suivante :

Une dissolution aqueuse du composé  $\text{Ir}^2\text{Cl}^3, 3(\text{AzH}^3\text{Cl}), 3\text{HO}$ , additionnée d'un grand excès d'ammoniaque, est conservée pendant un mois dans des fioles pleines, bien bouchées et à l'abri du froid. La liqueur se colore d'abord en vert olive, puis en rouge. L'excès d'ammoniaque est alors chassé en chauffant au bain-marie jusqu'à l'apparition de la couleur bleue. On sature d'acide chlorhydrique et l'on évapore à sec. On traite par un peu d'eau le résidu salin, et, après filtration, il est lavé à l'eau froide

pour le débarrasser du sel ammoniac. Il reste alors une poudre cristalline, couleur de chair, peu soluble dans l'eau froide, que l'on dissout dans l'eau bouillante additionnée d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, le chlorure  $\text{Ir}^2\text{Cl}^3, 5\text{AzH}^3$ , se dépose sous forme cristalline; mais il n'est pas pur et renferme un peu de sesquichlorure d'iridium.

Ce chlorure, mis en digestion dans l'eau avec de l'oxyde d'argent, donne une liqueur alcaline rouge, qui contient la base correspondante en dissolution, mais qu'on ne peut évaporer sans décomposer cette dernière.

Lorsqu'on agite cette solution filtrée dans un flacon rempli de gaz acide carbonique, il se forme, après quelques jours, du carbonate ( $\text{Ir}^2\text{O}^3, 5\text{AzH}^3$ ),  $3\text{CO}^2, 3\text{HO}$ , qu'on obtient en poudre cristalline par l'évaporation de la liqueur.

On prépare les autres sels en saturant la base par les acides.

L'azotate cristallise en prismes confus, couleur de chair, assez solubles dans l'eau. Il est anhydre et possède une réaction neutre. Par la calcination, il détone légèrement et laisse un résidu métallique.

Le sulfate présente à peu près les mêmes propriétés. (M. CLAUS.)

#### EXTRACTION DE L'IRIDIUM.

L'iridium paraît être le métal que l'on retire avec le plus de facilité de la mine de platine; les résidus en poudre, en paillettes et en grains conviennent également à sa préparation; seulement, avant de traiter les deux dernières espèces, il est convenable d'en extraire d'abord par le grillage la plus grande partie de l'osmium et du ruthénium qu'elles contiennent.

Le résidu est alors chauffé dans des creusets en terre réfractaire avec 4 parties de nitre; la masse est reprise par l'eau bouillante et évaporée; la liqueur abandonne souvent, en se refroidissant, de l'osmite de potasse qui cristallise en octaèdres réguliers noirs.

La partie de la masse qui est insoluble dans l'eau est soumise à l'action de l'eau régale qui transforme l'iridium en chlorure; mais comme cette masse retient encore de la potasse, il se forme en même temps du chlorure de potassium qui, s'unissant au chlorure d'iridium, produit un sel double qui colore l'eau bouillante en brun; par le refroidissement, il se dépose en octaèdres réguliers d'un brun noirâtre.

Ce chlorure double, calciné avec de la potasse ou chauffé dans un courant d'hydrogène, donne de l'iridium pur. On peut encore, pour obtenir l'iridium, changer ce composé en sel ammoniacal, au moyen du sel ammoniac, et le soumettre ensuite à la calcination. (FREMY.)

On peut aussi extraire l'iridium de l'osmiure d'iridium, par une des méthodes qui seront exposées plus loin pour le traitement de cet osmiure.

# RHODIUM.

ÉQUIVALENT : Rh = 651,96.

Ce métal a été découvert en 1804 par Wollaston, qui lui a donné le nom de *rhodium* à cause de la couleur rose de ses sels.

Il est d'un gris blanc, ductile, mais beaucoup moins que le platine ; il est très-dur ; il vient immédiatement avant l'iridium, pour la fusibilité ; il se ramollit à peine au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. Cependant, MM. Deville et Debray sont parvenus à le fondre dans une coupelle ou dans les fours en chaux qui leur servent pour la fusion du platine.

La densité du rhodium est égale à 10,64 ; quand le métal est bien pur et qu'il a été fondu, elle devient de 12,1.

Le rhodium ne s'allère pas à l'air à la température ordinaire ; mais au rouge, il s'oxyde et se transforme en un oxyde intermédiaire.

Un courant de chlore dirigé sur du rhodium à la température rouge, le change en une combinaison de sesquichlorure et de protochlorure de rhodium.

Lorsqu'il est pur, il est inattaquable par les acides les plus forts, même par l'eau régale ; mais il se dissout facilement dans l'eau régale lorsqu'il est allié à d'autres métaux.

Le nitre et la potasse le transforment en sesquioxyde. Le bisulfate de potasse attaque le rhodium et produit du sulfate double de rhodium et de potasse.

## COMBINAISONS DU RHODIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Les combinaisons du rhodium avec l'oxygène, sont d'après M. Claus, au nombre de quatre, savoir :

Protoxyde de rhodium.....	RhO ;
Sesquioxyde — .....	Rh <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ;
Bloxyde — .....	RhO <sup>2</sup> ;
Acide rhodique.....	RhO <sup>3</sup> .

## PROTOXYDE DE RHODIUM. RhO.

Lorsqu'on chauffe l'hydrate de sesquioxyde de rhodium Rh<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.3HO, dans un creuset de platine, il se réduit avec incandescence en un oxyde inférieur anhydre RhO, d'un gris foncé, tout à fait indifférent à l'égard des acides.

(M. CLAUD.)



SESQUIOXYDE DE RHODIUM.  $\text{Rh}^2\text{O}^3$ .

Le sesquioxyde de rhodium anhydre forme une masse grise, poreuse, à reflets métalliques et irisés ; il est insoluble dans les acides et facilement réduit par l'hydrogène. On l'obtient en soumettant à l'action de la chaleur l'azotate  $\text{Rh}^2\text{O}^3, 3\text{AzO}^5, 4\text{HO}$ .

On connaît deux hydrates de sesquioxyde de rhodium.

Le premier  $\text{Rh}^2\text{O}^3, 3\text{HO}$ , prend naissance lorsqu'on précipite par la potasse, en présence de l'alcool, une dissolution de sesquichlorure double de rhodium et de sodium, ou bien encore sans l'alcool, quand on chauffe la solution de rhodium avec une lessive de potasse très-concentrée.

Cet hydrate est gélatineux ; il se réduit, par la dessiccation, à un très-petit volume, et se comporte vis-à-vis des acides comme un corps très-indifférent. L'acide chlorhydrique seul en dissout une très-petite partie, en prenant la belle couleur rouge due au sesquichlorure de rhodium.

Le second hydrate contient 5 équivalents d'eau ; il est jaune, soluble dans les acides azotique, sulfureux, sulfurique, et s'il est humide, dans l'acide acétique. Il forme avec ces acides des sels généralement colorés en jaune, de la solution desquels la potasse le précipite immédiatement. La potasse caustique le dissout également, surtout lorsqu'il vient d'être préparé. Cette solution étendue d'eau laisse déposer la majeure partie de l'hydrate.

On l'obtient en traitant la solution du chlorure double de rhodium et de sodium par la potasse. La couleur rouge de la liqueur disparaît peu à peu, elle passe au jaune, et il se forme un dépôt rose, mélange de chlorure double de rhodium et de potassium et d'hydrate jaune de rhodium. Après quelque temps, ce premier sel est lui-même décomposé ; le précipité devient jaune-citron, et constitue l'hydrate  $\text{Rh}^2\text{O}^3, 5\text{HO}$ , qui, une fois lavé et desséché, retient encore 3 à 4 pour 100 de potasse. La liqueur d'où il s'est déposé, conserve la couleur jaune et renferme une notable quantité d'oxyde de rhodium.

BIOXYDE DE RHODIUM.  $\text{RhO}^2$ .

Lorsqu'on fait fondre du rhodium métallique pulvérisé avec du salpêtre et de la potasse, il se produit du bioxyde de rhodium, insoluble dans les acides et les alcalis. Sa couleur est brun foncé. Pour le séparer de la potasse qu'il retient toujours, on le fait digérer avec de l'acide azotique concentré.

On obtient également le bioxyde de rhodium en fondant avec de la potasse et du salpêtre du sesquioxyde de rhodium.

L'insolubilité de cet oxyde dans les acides ne peut servir pour séparer le rhodium des métaux qui l'accompagnent ordinairement dans la mine de platine ; car plusieurs de ceux-ci se comportent de la même manière.

(M. Cl. us.)

ACIDE RHODIQUE.  $\text{RhO}^3$ .

Lorsqu'on dissout dans la potasse caustique l'hydrate  $\text{Rh}^2\text{O}^3, 5\text{HO}$ , et qu'on fait passer un courant de chlore dans la dissolution, il se forme tout d'abord, grâce à l'élévation de la température, un précipité brun-noir gélatineux de l'hydrate  $\text{Rh}^2\text{O}^3, 3\text{HO}$ . Peu à peu ce précipité se suroxyde en perdant sa consistance gélatineuse; il devient plus clair et prend enfin une couleur verte. La solution alcaline se colore en même temps en bleu violet foncé.

La combinaison verte est un hydrate de peroxyde,  $\text{RhO}^3, 2\text{HO}$ , ou bien encore un *rhodiate de rhodium*,  $\text{Rh}^2\text{O}^3, \text{RhO}^3, 6\text{HO}$ , qui présente la même composition centésimale. Cette dernière hypothèse paraît la plus vraisemblable, si l'on considère que ce corps verdâtre, dissous dans l'acide chlorhydrique, occasionne un dégagement de chlore qui persiste jusqu'à ce que la couleur bleu-verdâtre de la liqueur ait fait place au beau rouge qui caractérise les solutions de sesquichlorure de rhodium.

La solution bleue alcaline, dont il a été question plus haut, laisse déposer, après quelque temps, une poudre bleue devenant verte lorsqu'on la dessèche. L'acide azotique en sépare un précipité floconneux bleu d'acide rhodique  $\text{RhO}^3$ , se transformant par réduction en oxyde vert  $\text{RhO}^2$ .

Ce qui appuie cette manière d'interpréter les faits qui précèdent, c'est l'analogie que présente, jusque dans la couleur, l'iridiate de potasse avec le rhodiate de la même base.

On peut aussi se demander si le bioxyde d'iridium bleu,  $\text{IrO}^2$ , ne serait pas également une combinaison de sesquioxyde d'iridium et d'acide iridique :  $3\text{IrO}^2 = \text{Ir}^2\text{O}^3, \text{IrO}^3$ . (M. CLAUS.)

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE SESQUIOXYDE DE RHODIUM.

Ces sels sont ordinairement colorés en rose; ils se comportent de la manière suivante avec les réactifs.

*Potasse.* — Précipité jaune qui se dissout dans un excès de réactif.

*Ammoniaque.* — Précipité jaune de sesquioxyde hydraté qui ne se forme pas immédiatement.

*Carbonates de potasse et d'ammoniaque.* — Précipité jaune qui se produit au bout de quelque temps.

*Cyanoferrure et cyanoferride de potassium, phosphate de soude, acide oxalique, sulfate de protoxyde de fer.* — Pas de précipité.

*Protochlorure d'étain.* — Coloration rouge.

*Iodure de potassium.* — Précipité jaune.

*Acide sulfhydrique.* — Précipité brun se formant lentement.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité brun, insoluble dans un excès de réactif.

*Acide sulfureux et sulfites.* — Précipité d'un jaune pâle : ce caractère

est celui qui permet de reconnaître avec le plus de netteté les sels de rhodium.

*Chlorhydrate d'ammoniaque.* — Pas de précipité.

*Hydrogène.* — Réduit à froid les dissolutions du rhodium.

*Zinc.* — Précipité noir de rhodium métallique.

#### SESQUICHLORURE DE RHODIUM. $\text{Rh}^2\text{Cl}^3$ .

D'après M. Claus, le sesquichlorure de rhodium est le seul chlorure de rhodium qu'on ait obtenu avec certitude. On le prépare à l'état anhydre en chauffant du rhodium métallique en poudre dans un courant de chlore. C'est un corps brun-rougeâtre, indifférent, insoluble dans tous les dissolvants. On l'obtient plus facilement en chauffant, pendant longtemps, avec de l'acide sulfurique concentré, un des sels doubles qu'il forme avec les chlorures alcalins. Lorsqu'on verse le mélange dans l'eau, après refroidissement, le sulfate alcalin et une petite portion du sel de rhodium se dissolvent; le sesquichlorure restant présente le même aspect que celui préparé par voie sèche.

Le sesquichlorure hydraté soluble,  $\text{Rh}^2\text{Cl}^3, 8\text{HO}$ , reste sous la forme d'une masse vitreuse brun-rouge, lorsqu'on évapore au bain-marie la dissolution chlorhydrique du sesquioxyde de rhodium préalablement privé de potasse par un traitement à l'acide azotique. Cette masse amorphe et brun-rouge à l'état compacte, peut être réduite en une poudre rouge; elle est déliquescente, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Chauffée au rouge sombre, elle perd son eau et devient insoluble.

(M. CLAUD.)

Le sesquichlorure de rhodium forme avec les chlorures alcalins deux classes de sels doubles, représentés respectivement par les formules générales :



Ce sont :

1° *Sels de potassium.*  $3\text{KCl}, \text{Rh}^2\text{Cl}^3, 6\text{HO}$  et  $2\text{KCl}, \text{Rh}^2\text{Cl}^3, 2\text{HO}$ . — Le premier prend naissance quand on mêle une dissolution de sesquichlorure de rhodium avec une dissolution concentrée de chlorure de potassium. Il cristallise en prismes peu solubles qui s'effleurissent à l'air, et perdent ainsi 3 équivalents d'eau,

La seconde combinaison double a été décrite par Berzelius et Wolleston; on l'obtient en chauffant, dans une atmosphère de chlore, du rhodium en poudre, ou du sesquichlorure de rhodium, avec du chlorure de potassium. La masse saline noire résultante est dissoute dans l'eau et la liqueur évaporée donne des cristaux rouge foncé, insolubles dans l'alcool.

2° *Sel de sodium.*  $3\text{NaCl}, \text{Rh}^2\text{Cl}^3, 24\text{HO}$ . — On ne connaît qu'un chlorure double de sodium et de rhodium; il se forme quand on chauffe, dans un courant de chlore, un mélange de 1 partie de rhodium métallique et de 2 parties de sel marin. Il cristallise comme le précédent.

3° *Sels d'ammonium*. — Le chlorure double  $3(\text{AzH}^4\text{Cl}), \text{Rh}^3\text{Cl}^3, 3\text{HO}$ , résulte de la décomposition réciproque du sel précédent et du chlorhydrate d'ammoniaque. Il cristallise en beaux prismes rhomboédriques et se dissout facilement dans l'eau, mais non dans l'alcool.

Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution aqueuse, il se dépose, par le refroidissement, des prismes coniques et des tables hexagonales d'un autre sel double  $2(\text{AzH}^4\text{Cl}), \text{Rh}^3\text{Cl}^3, 2\text{HO}$ . Ces cristaux sont moins solubles et d'une couleur plus foncée que les précédents.

#### SESQUICYANURE DE RHODIUM. $\text{Rh}^3\text{Cy}^3$ .

Le cyanure de rhodium se précipite sous la forme d'une poudre d'un beau rouge-carmin lorsqu'on chauffe avec de l'acide acétique concentré une dissolution de *rhodiocyanure de potassium*. Cette poudre est soluble dans le cyanure de potassium et décomposable par la chaleur en laissant un résidu de rhodium métallique.

Le rhodiocyanure de potassium a été préparé par M. Claus en fondant le chlorure double de rhodium et d'ammonium  $3(\text{AzH}^4\text{Cl}), \text{Rh}^3\text{Cl}^3, 3\text{HO}$ , avec du cyanure de potassium.

Ce sel est décomposé par l'acide acétique concentré, comme on vient de le voir; la combinaison analogue de l'iridium ne l'étant pas dans les mêmes circonstances, on pourrait se servir de cette réaction pour séparer le rhodium de l'iridium.

(M. MARTIUS.)

#### SULFURES DE RHODIUM.

D'après Berzelius, on obtient un protosulfure de rhodium  $\text{RhS}$ , en chauffant ensemble du rhodium et du soufre. Cette combinaison ne fond qu'à une température très-élevée. Vauquelin prépare le même composé en chauffant le chlorure ammoniaco-rhodique avec du soufre; il est alors d'un bleu gris et doué de l'aspect métallique.

Lorsqu'on chauffe le sesquisulfure de rhodium dans une atmosphère d'acide carbonique, il se forme encore du protosulfure de rhodium.

(M. FELLEBERG.)

L'acide sulfhydrique précipite d'une dissolution de chlorure double de rhodium et de sodium un dépôt brun-noir de sesquisulfure de rhodium  $\text{Rh}^2\text{S}^3$ .

Wollaston se servait de sulfure de rhodium pour obtenir le métal en masse compacte; il le réduisait par la fusion en un culot, et brûlait ensuite le soufre à l'air libre.

Le rhodium se combine aussi avec l'*arsenic*.

#### ALLIAGES DE RHODIUM.

Le rhodium s'allie avec presque tous les métaux auxquels on a essayé de le combiner. Quelques-uns de ces alliages se dissolvent totalement

dans l'eau régale, tandis que d'autres ne cèdent à ce dissolvant que le métal uni au rhodium.

Nous avons vu, page 381, que le rhodium peut s'allier à l'acier dans les proportions de 1 à 3 pour 100. Il se combine aussi avec le zinc et l'étain et forme ainsi les deux alliages  $RhZn^3$  et  $RhSn$ , cristallisés.

(MM. DEVILLE ET DEBRAY.)

### SELS OXYGÉNÉS DU RHODIUM.

Les combinaisons oxygénées du rhodium ont été étudiées par Berzelius, et plus récemment par M. Claus.

La plupart des sels oxygénés du rhodium sont difficilement cristallisables. Le sesquioxyde de rhodium est celui des oxydes des métaux du platine qui se combine le plus facilement aux acides. On ne peut obtenir purs que les sels des acides capables de chasser l'acide azotique de sa combinaison avec l'oxyde de rhodium, parce qu'on est obligé de laver l'oxyde, pour en enlever 3 à 4 pour 100 de potasse, à l'eau acidulée d'acide azotique, ce qui ne peut se faire sans qu'il y ait combinaison d'une partie de l'acide azotique avec l'oxyde de rhodium. Les acides faibles sont incapables d'enlever à l'oxyde de rhodium toute la potasse qu'il contient.

*Azotate de rhodium.*  $Rh^2O^3, 3AzO^5, 4HO$ . — L'acide azotique dissout très-facilement l'hydrate jaune de sesquioxyde de rhodium. La dissolution, évaporée au bain-marie, laisse une masse gommeuse, très-hygroscopique, insoluble dans l'alcool.

L'azotate de rhodium chauffé fournit, comme nous l'avons vu, le sesquioxyde de rhodium anhydre.

*Sulfate de rhodium.*  $Rh^2O^3, 3SO^3, 12HO$ . — Le sulfate de sesquioxyde de rhodium se présente comme une masse cristalline blanc-jaunâtre, d'une saveur acide et styptique. On l'obtient par dissolution du sesquioxyde de rhodium dans l'acide sulfurique et évaporation. Il peut former avec le sulfate de potasse un sel double soluble et un autre insoluble et anhydre; ce dernier a pour formule :  $3(KO, SO^3), Rh^2O^3, 3SO^3$ ; il a été obtenu en faisant bouillir pendant longtemps avec l'acide sulfurique concentré les eaux mères du cyanure double de rhodium et de potassium. En reprenant le résidu par l'eau, il reste une poudre cristalline jauneroûgeâtre, qui donne à l'analyse des nombres répondant à la formule ci-dessus.

*Sulfite de rhodium.*  $Rh^2O^3, 3SO^2, 6HO$ . — Le sulfite de rhodium ressemble au sulfate, mais il est plus blanc, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Quand on le chauffe, il dégage de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique; le résidu est un oxyde de rhodium.

On peut obtenir une combinaison de sulfate de potasse avec le sulfite de sesquioxyde de rhodium,  $3(KO, SO^3), Rh^2O^3, 3SO^2, 6HO$ , en traitant d'abord à la température ordinaire, puis à chaud pendant longtemps, une

solution de chlorure double de rhodium et de potassium par un excès de sulfite acide de potasse.

*Phosphates de rhodium.* — L'acide phosphorique dissout une partie du sesquioxyde de rhodium, et forme avec lui la combinaison  $\text{Rh}^2\text{O}^3, 2\text{PhO}^5, 6\text{HO}$  ou  $(\text{Rh}^2\text{O}^3, 3\text{HO}), 2\text{PhO}^5, 3\text{HO}$ , très-soluble dans l'eau, et précipitable par l'alcool. Le résidu de cette attaque constitue un phosphate basique



que M. Claus regarde comme une combinaison définie.

Le phosphate tribasique de soude précipite du sesquioxyde de rhodium impur des solutions du sesquichlorure de ce métal.

*Acétate de rhodium.*  $\text{Rh}^2\text{O}^3, 3\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2, 5\text{HO}$ . — Quand le sesquioxyde de rhodium est récemment préparé, il se dissout dans l'acide acétique qu'il colore en jaune orangé. La solution, évaporée au bain-marie, forme une masse amorphe, transparente, jaune-orange, fragile, non déliquescente, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle renferme toujours environ 0,5 pour 100 de potasse. (M. CLAUS.)

#### COMPOSÉS AMMONIACO-RHODIQUES.

Ces combinaisons ont été découvertes par M. Claus; elles correspondent à celles de l'iridium, obtenues par le même chimiste.

Lorsqu'on mélange une solution étendue du composé  $\text{Rh}^2\text{Cl}^3, 3(\text{AzH}^4\text{Cl}), 3\text{HO}$ , avec de l'ammoniaque en excès, cette solution se colore en jaunecitron et l'on obtient un précipité de sesquioxyde de rhodium hydraté. La liqueur filtrée et évaporée laisse un résidu salin jaune clair, qui, traité par l'eau, lui cède du sel ammoniac et donne une poudre jaune cristalline; c'est le chlorure ammoniacal  $\text{Rh}^2\text{Cl}^3, 5\text{AzH}^3$ . Ce corps n'est pas pur; il doit être dissous dans l'ammoniaque bouillante et la solution filtrée et évaporée au bain-marie. A un certain degré de concentration, le chlorure se dépose en petits prismes rhombiques, transparents.

Il est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; la potasse et l'ammoniaque le dissolvent sans le décomposer. Les acides l'attaquent difficilement et d'une manière incomplète. La chaleur le transforme en ammoniaque, sel ammoniac, azote et rhodium métallique.

Ce chlorure sert à préparer la base correspondante  $\text{Rh}^2\text{O}^3, 5\text{AzH}^3$ . A cet effet, on le met à digérer dans l'eau avec de l'oxyde d'argent, et l'on évapore dans le vide la liqueur jaune ainsi obtenue. La base reste à l'état solide. Elle se combine directement avec les acides et chasse l'ammoniaque de ses composés.

Le carbonate  $(\text{Rh}^2\text{O}^3, 5\text{AzH}^3), 3\text{CO}^2, 3\text{HO}$ , l'azotate, le sulfate, le phosphate et l'oxalate de cette base ont été préparés par M. Claus.

#### EXTRACTION DU RHODIUM.

Le rhodium se trouve souvent en proportion considérable dans les résidus de la mine de platine. Les paillettes, qui par leur grillage ont

donné déjà de l'acide osmique et de l'oxyde de ruthénium, ou bien les résidus en poudre, conviennent parfaitement à la préparation de ce métal (voir page 1348).

Il est facile de préparer le rhodium en attaquant les résidus de platine par une des nombreuses méthodes qui ont été proposées, et en particulier par celle de M. Wœhler, c'est-à-dire au moyen du chlore que l'on fait agir sur un mélange de sel marin et de résidus, en précipitant l'iridium par le sel ammoniac et recherchant le rhodium dans les produits solubles.

On peut aussi opérer de la manière suivante :

On dissout la mine de platine dans l'eau régale, on précipite le platine par le sel ammoniac et le palladium par le cyanure de mercure ; après avoir saturé la liqueur par le carbonate de soude, on y ajoute de l'acide chlorhydrique pour décomposer le cyanure de mercure qui reste en excès ; on évapore à siccité et l'on traite le résidu par l'alcool. Tout se dissout, à l'exception du chlorure double de sodium et de rhodium qui reste sous la forme d'une poudre d'un brun rouge. Ce sel, réduit par l'hydrogène et lavé à grande eau, donne le rhodium pur.

- MM. Deville et Debray recherchent le rhodium dans les résidus d'une espèce particulière. C'est celle que l'on obtient dans les fabriques quand on précipite par le fer les eaux mères d'où l'on a extrait le platine. A cet effet, ils fondent la matière avec du plomb et de la litharge ; le culot métallique, traité par l'eau régale, laisse une substance pulvérulente que l'on porte au rouge avec 5 fois son poids de bioxyde de baryum. On reprend par l'eau, puis par l'eau régale ; la baryte est précipitée exactement par l'acide sulfurique et l'on porte la liqueur à l'ébullition. Après avoir filtré, on évapore en ajoutant d'abord un peu d'acide azotique, puis ensuite un grand excès de sel ammoniac. On continue l'évaporation à 100° et jusqu'à siccité, puis on lave avec une solution concentrée de sel ammoniac qui enlève tout le rhodium. On évapore la liqueur filtrée avec un grand excès d'acide azotique qui détruit le chlorhydrate d'ammoniaque, et, quand il ne reste plus que le sel de rhodium, on achève l'évaporation dans un creuset de porcelaine. En chauffant la matière jusqu'au rouge vif avec son poids de soufre, il reste dans le creuset de terre employé pour cette dernière opération du rhodium métallique, que l'on fait bouillir successivement avec de l'eau régale et de l'acide sulfurique concentré.

Pour préparer du rhodium parfaitement pur, MM. Deville et Debray allient le métal précédent au zinc, traitent l'alliage par l'acide chlorhydrique, et en obtiennent ainsi un autre cristallisé, qu'ils dissolvent dans l'eau régale. La liqueur est traitée par un excès d'ammoniaque jusqu'à dissolution du précipité, et, après ébullition et évaporation, il se forme un sel jaune (chloramidure de rhodium) que l'on calcine avec un peu de soufre dans un creuset de charbon. Il reste alors pour résidu du rhodium pur et aggloméré qui peut être fondu sans perte.

Nous donnerons enfin un dernier mode d'extraction du rhodium des résidus platinifères.

On commence par séparer au moyen du nitre, et par le traitement décrit précédemment, la plus grande partie de l'iridium qui se trouve dans ces résidus, puis on les mélange avec un grand excès de chlorure de sodium : le tout est introduit dans un tube de terre et soumis, suivant la méthode de M. Wœhler, à l'action du chlore sec. La température du tube ne doit pas dépasser le rouge sombre ; il se forme du chlorure double de sodium et de rhodium. La masse, reprise par l'eau, donne une liqueur d'un rose foncé qui, par l'évaporation, abandonne des cristaux octaédriques violets du chlorure double mentionné. Ces cristaux renferment 29 pour 100 de rhodium. Pour en retirer ce métal, on peut d'abord réduire le sel par le zinc ou bien le calciner dans un courant d'hydrogène. On peut également le traiter par du sel ammoniac en dissolution concentrée ; quand le sel double retient un peu d'iridium, ce métal se précipite immédiatement ; la liqueur évaporée donne de beaux prismes de chlorure double ammoniacal, qui laissent, par la calcination, du rhodium métallique pur. (FREMY.)



## PALLADIUM.

ÉQUIVALENT : Pd = 665,47.

Ce métal a été découvert en 1803 par Wollaston. Il est d'un blanc gris et ressemble plutôt à l'argent qu'au platine. Sa densité est 11,3 lorsqu'il a été fondu, et 11,86 quand il a été laminé ou martelé. Il fond facilement au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène; dans ce cas, il bouillonne et brûle en lançant des étincelles; il s'agglutine à la température d'un rouge vif; on peut alors le marteler et le souder sur lui-même. Le palladium peut fondre dans un creuset de Hesse à un violent feu de forge, il se liquéfie au moment même où le creuset commence lui-même à fondre. Il entre facilement en fusion quand on le soumet à l'action d'une pile électrique. (M. BRÉANT.)

Le palladium peut rocher, d'après M. Deville, plus facilement que le platine. Il se volatilise à une très-haute température, en produisant des vapeurs vertes.

Lorsqu'on chauffe le palladium au contact de l'air, il devient bleu; cette coloration est due à la production d'une petite quantité d'oxyde qui se réduit ensuite lorsqu'on élève la température.

Le palladium ne décompose l'eau dans aucune circonstance. Les acides azotique et sulfurique concentrés, et même l'acide chlorhydrique, le dissolvent sous l'influence de la chaleur; il est rapidement attaqué par l'eau régale.

Le palladium est oxydé au rouge par un mélange de potasse et de nitre; il l'est aussi par le sulfate de potasse.

Il se combine directement avec le soufre, le phosphore, l'arsenic, le chlore; c'est de tous les métaux, celui qui a le plus d'affinité pour le cyanogène.

Il s'allie à un assez grand nombre de métaux en produisant quelquefois un dégagement subit de lumière.

USAGES. — Le palladium est employé pour faire des échelles ou des limbes gradués sur des instruments de précision. Il présente l'avantage d'être aussi blanc que l'argent et de ne pas noircir par les émanations sulfureuses.

Le palladium a été employé quelquefois pour frapper des médailles; uni à l'argent, il forme un alliage dont se servent les dentistes.

### COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le palladium se combine avec l'oxygène en deux proportions; on con-

nait un protoxyde qui a pour formule : PdO, et un deutoxyde qui a pour composition : Pd<sup>2</sup>O.

De plus, lorsqu'on chauffe au rouge naissant le protoxyde de palladium hydraté, on obtient un résidu noir qui est un sous-oxyde Pd<sup>2</sup>O.

(M. KANE.)

PROTOXYDE DE PALLADIUM. PdO.

Pd.....	665,47	.....	86,93
O. . . . .	100,00	.....	13,07
	<hr/>		<hr/>
	765,47		100,00

Cet oxyde peut être obtenu à l'état anhydre ou à l'état hydraté.

L'oxyde anhydre est d'un gris métallique et ressemble au peroxyde de manganèse ; il se réduit par la chaleur ; il se dissout lentement dans les acides, et ne se combine pas avec les alcalis. On l'obtient en calcinant l'azotate de palladium à une température ménagée, ou bien en mêlant un sel de palladium avec du carbonate de potasse, et chauffant le mélange jusqu'au rouge naissant. Quand on dissout ensuite la masse saline dans l'eau, le protoxyde de palladium reste pur.

L'hydrate de protoxyde de palladium est d'un brun foncé, il est soluble dans tous les acides à l'aide de l'ébullition ; il est également soluble dans les alcalis et dans l'ammoniaque ; on l'obtient en décomposant un sel de palladium par un carbonate alcalin ; il se dégage de l'acide carbonique, et l'hydrate se dépose. A une légère chaleur rouge il abandonne son eau.

BIOXYDE DE PALLADIUM. PdO<sup>2</sup>.

Cet oxyde n'est pas connu à l'état de liberté. Lorsqu'on décompose du perchlorure de palladium par un alcali libre ou carbonaté, l'oxyde qui se précipite retient toujours une certaine quantité d'alcali.

Dans cet état, il est brun, soluble dans presque tous les acides ; lorsqu'on le chauffe, il se décompose, perd son eau et une partie de son oxygène, et se transforme en protoxyde, qui lui-même est réduit par une chaleur plus forte.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE PALLADIUM.

Les sels de protoxyde de palladium sont d'un brun rouge ; ils se reconnaissent aux caractères suivants :

*Potasse et soude.* — Précipité jaune-brun de sous-sel, soluble dans un excès de réactif à l'aide de la chaleur.

*Ammoniaque.* — Précipité couleur de chair ; ce précipité est un chlorure ammoniaco-palladique.

*Carbonate de potasse.* — Précipité brun.

*Phosphate de soude.* — Précipité brun.

*Cyanoferrure de potassium.* — D'abord il ne se forme pas de précipité, et au bout de quelque temps la liqueur se prend en gelée.

*Cyanoferride de potassium.* — Même réaction.

*Cyanure de mercure.* — Précipité blanc de cyanure de palladium.

*Sulfate de protoxyde de fer.* — Pas de précipité quand les liqueurs sont suffisamment étendues.

*Protochlorure d'étain.* — Précipité noir, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique en lui donnant une couleur verte intense.

*Iodure de potassium.* — Précipité noir.

*Acide sulfhydrique.* — Précipité noir.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

*Zinc.* — Précipité de palladium métallique sous la forme d'une poudre noire.

#### SOUS-CHLORURE DE PALLADIUM. Pd<sup>2</sup>Cl.

Le sous-chlorure de palladium est rouge-grenat, à cassure nettement cristalline. Il est déliquescent, et, dissous dans une petite quantité d'eau, il dépose le cinquième de son palladium. On le prépare, suivant M. Kane, en chauffant le protochlorure PdCl, jusqu'à la fusion, dans un vase distillatoire.

#### PROTOCHLORURE DE PALLADIUM. PdCl.

On obtient ce corps en dissolvant à chaud le palladium dans l'eau régale; sa dissolution est rouge; il cristallise facilement; il se décompose par la chaleur en oxychlorure, et donne ensuite du palladium métallique.

L'eau le dissout facilement, et la dissolution concentrée donne, par l'évaporation, de petits cristaux prismatiques de chlorure hydraté PdCl, 2HO.

(M. KANE.)

Le protochlorure de palladium se combine avec le protoxyde de palladium et produit ainsi un oxychlorure: PdCl, 3PdO, renfermant, selon M. Kane, 4 équivalents d'eau, qu'il ne perd pas à 150°.

Il forme avec l'ammoniaque deux composés: PdCl, AzH<sup>3</sup> et PdCl, 2AzH<sup>3</sup>, HO, que nous examinerons plus loin.

Le protochlorure de palladium se combine avec la plupart des autres chlorures pour former des sels doubles d'un jaune brun ou d'un vert de bronze. On les obtient cristallisés en évaporant le mélange des dissolutions des deux sels constituants.

Le chlorure double de potassium KCl, PdCl, cristallise en prismes quadrilatères d'un jaune sale, assez solubles dans l'eau. L'alcool le précipite d'une dissolution concentrée chaude, en paillettes cristallines, jaunes et brillantes comme de l'or.

Le sel de sodium est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il attire l'humidité de l'air.

Le composé  $(\text{AzH}^3, \text{HCl}), \text{PdCl}$ , cristallise en longs prismes rectangulaires, d'un vert olive et d'un éclat de bronze ; il renferme 1 équivalent d'eau. Par la calcination il laisse du palladium.

M. Bonsdorff a encore obtenu les sels doubles que forme le protochlorure de palladium avec les chlorures de baryum, de calcium, de magnésium, de manganèse, de nickel, de cadmium et de zinc. Tous ces composés sont solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le chlorure de palladium est rapidement réduit par les gaz oxyde de carbone, hydrogène protocarboné, hydrogène bicarboné et hydrogène. L'action de l'hydrogène est cependant plus lente que celle des autres gaz. L'azote, l'oxygène, l'acide carbonique et l'acide sulfureux sont, au contraire, sans action sur lui. (M. BÖTTGER.)

#### BICHLORURE DE PALLADIUM. $\text{PdCl}_2$ .

Ce corps est préparé en chauffant à une douce chaleur le chlorure précédent avec un excès d'eau régale. Il est d'un brun presque noir ; il est peu stable, se décompose dans l'eau, dégage du chlore, et se transforme en protochlorure.

Il se combine directement avec le chlorure de potassium, et forme ainsi un composé rouge à peine soluble dans l'eau. Il produit un composé analogue avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

Toutes les combinaisons du bichlorure, aussi bien que celles du protochlorure de palladium, sont isomorphes avec les composés correspondants du platine et de l'iridium.

#### BROMURE ET IODURE DE PALLADIUM.

Le bromure  $\text{PdBr}$  se produit très-difficilement, quand on fait digérer, dans un vase couvert, le palladium avec le brome et l'eau. Après l'évaporation de l'excès de brome, il reste une solution rouge qui dépose des aiguilles brunes cristallines de bromure de palladium.

Avec les bromures alcalins, le bromure de palladium forme aussi des sels doubles.

L'iodure de palladium  $\text{PdI}$  se précipite sous forme de poudre brune floconneuse, quand on mêle une solution de protochlorure de palladium avec l'iodure de potassium. Il renferme 1 équivalent d'eau.

Les sels de palladium sont, pour l'iode, un réactif aussi sensible que le chlore pour les sels d'argent : la solution d'iodure de potassium, même quand elle ne contient que des traces de ce sel, est colorée en rouge par l'addition d'un sel de palladium.

L'iodure double de potassium et de palladium cristallise en cubes de couleur rouge.

## CYANURE DE PALLADIUM. PdCy.

Pd. ....	665,47	.....	67,18
Cy.. ....	325,00	.....	32,82
	<u>990,47</u>		<u>100,00</u>

Le cyanogène a une telle affinité pour le palladium, que le cyanure de mercure précipite le palladium de toutes ses dissolutions, et le sépare des métaux avec lesquels il est mélangé.

Le cyanure de palladium est blanc, se décompose par la calcination et laisse un résidu de palladium métallique. Il se combine avec le cyanure de potassium et forme un cyanure double, soluble et cristallin ; il s'unit également au cyanhydrate d'ammoniaque. La présence d'un excès d'acide dans la liqueur empêche la précipitation d'un sel de palladium par le cyanure de mercure.

Le *fluorure de palladium* PdFl, est brun, peu soluble dans l'eau et dans l'acide fluorhydrique.

## SULFURE DE PALLADIUM. PdS.

Le palladium s'unit facilement au soufre. Le résultat de la combinaison est une masse fusible, d'un blanc gris, brillante et aigre. L'acide sulfhydrique précipite le même sulfure de la dissolution d'un sel de protoxyde ou de protochlorure de palladium.

Le *phosphore* forme avec le palladium une combinaison fusible.  
L'*arsenic* se combine également avec ce métal.

## CARBURE DE PALLADIUM.

Le carbure de palladium se forme avec une facilité remarquable ; il suffit en effet de chauffer une lame de palladium dans la flamme d'une lampe à alcool pour la voir se recouvrir d'une végétation charbonneuse, qui est du carbure de palladium.

## ALLIAGES DE PALLADIUM.

Le palladium s'allie par la fusion avec plusieurs métaux tels que le fer, le bismuth, le plomb, l'étain, le cuivre, l'argent, l'or et le platine. Ces alliages, pour la plupart cassants, ne présentent que peu d'intérêt.

Un alliage de 24 parties de palladium, 44 d'argent, 72 d'or et 92 de cuivre a été recommandé pour certaines pièces d'horlogerie.

L'alliage de palladium et de nickel est très-brillant et assez ductile.

100 parties d'acier fondues avec 1 partie de palladium, donnent un métal très-propre à la confection d'instruments de précision.

Avec le platine, le palladium forme un alliage grisâtre.

Les dentistes emploient un alliage de palladium formé de 9 parties de ce métal et de 1 partie d'argent.

En fondant du palladium avec six fois son poids d'étain, chauffant au rouge, laissant refroidir et reprenant par l'acide chlorhydrique, on obtient une combinaison cristallisée en lamelles fines et brillantes, dont la composition correspond à la formule  $\text{Pd}^3\text{Sn}^2$ .

(MM. DEVILLE ET DEBRAY.)

### SELS OXYGÉNÉS DE PALLADIUM.

*Azotate de palladium.*  $\text{PdO}, \text{AzO}^5$ . — Ce sel prend naissance quand on dissout, à chaud, le palladium dans l'acide azotique ; il se dégage du bioxyde d'azote, et la solution évaporée dépose de longs prismes rhomboïdaux, d'un jaune brun, contenant de l'eau de cristallisation.

L'azotate de palladium est soluble dans une petite quantité d'eau ; mais cette solution se décompose par la dilution : il se dépose un sous-sel qui, chauffé avec précaution, laisse du protoxyde de palladium.

Quand on verse goutte à goutte dans l'eau une solution d'azotate neutre, ou bien lorsqu'on mêle cette solution avec une quantité de potasse caustique insuffisante pour tout précipiter, il se dépose une poudre brune, constituée par un sel basique  $4\text{PdO}, \text{AzO}^5, 4\text{HO}$ . (M. KANE.)

*Azotite double de palladium et de potasse.* — On obtient ce composé en mélangeant la dissolution de l'azotate neutre de palladium, ou du protochlorure avec un excès d'azotite de potasse. Quand les liqueurs sont concentrées, ce corps se présente sous la forme d'une poudre blanche ; dans des liqueurs étendues, il se dépose en cristaux jaunes. Il cristallise de trois manières différentes et se dissout facilement dans l'eau.

(M. FISCHER.)

D'après M. Lang, ce composé ressemble beaucoup au sel de platine correspondant. Il cristallise aussi tantôt à l'état anhydre, tantôt avec 2 équivalents d'eau. Quand on le traite par l'azotate d'argent, il se dépose un précipité jaune cristallin, soluble dans l'eau chaude, et cristallisant par le refroidissement en larges prismes d'un jaune foncé, représentés par la formule :  $(\text{AgO}, \text{AzO}^3), (\text{PdO}, \text{AzO}^3)$ .

*Sulfate de palladium.*  $\text{PdO}, \text{SO}^3, 2\text{HO}$ . — Le sulfate neutre de palladium forme des cristaux bruns, déliquescents à l'air humide, mais que décompose une forte addition d'eau. Il supporte une faible chaleur rouge sans se décomposer. Par une chaleur plus intense, il perd de l'acide sulfurique anhydre et laisse un sous-sel qui lui-même se décompose à une température encore plus élevée en donnant pour résidu du palladium métallique.

On prépare le sulfate de palladium en dissolvant le métal dans l'acide sulfurique mêlé d'acide azotique étendu, et en évaporant la solution jusqu'à consistance sirupeuse ; par le refroidissement, le sel se dépose en cristaux irréguliers.

La solution du sel neutre, versée goutte à goutte dans une grande quantité d'eau, précipite un sel très-basique  $8\text{PdO}, \text{SO}^3, 6\text{HO}$ ; le même composé prend encore naissance quand on traite par la potasse ou la soude une solution du sulfate neutre. Par une exposition prolongée au contact de l'air, il absorbe encore 4 équivalents d'eau. (M. KANE.)

*Carbonate de palladium.* — Lorsqu'on mêle une dissolution de protochlorure de palladium avec un carbonate alcalin, il se produit un précipité jaune clair, qui finit par devenir brun et renferme un peu de carbonate alcalin qu'on enlève par le lavage. Ce corps a pour formule  $10\text{PdO}, \text{CO}^2, 10\text{HO}$ ; il se dissout, avec une faible effervescence, dans les acides azotique et chlorhydrique. (M. KANE.)

#### BASES AMMONIACO-PALLADIQUES.

Le protoxyde de palladium forme avec l'ammoniaque deux bases importantes correspondant, pour la composition, aux deux bases ammoniaco-platiniques de M. Reiset.

#### PROTOXYDE DE PALLADIUM AMMONIACAL. $\text{PdO}, \text{AzH}^3$ .

Cette base énergique a été découverte par M. H. Muller, qui lui a donné le nom de *palladammine*. Pour l'isoler, on délaye dans l'eau le chlorure jaune de palladium, et on le décompose par l'oxyde d'argent, ou bien on traite la solution du sulfate par la baryte. Dans les deux cas, on obtient une solution inodore, très-alcaline, qui, évaporée dans le vide, laisse un résidu solide, prenant au microscope une apparence cristalline : c'est la palladammine.

La solution de cette base attire facilement l'acide carbonique. Si l'on a eu soin de l'évaporer à l'abri de l'air, la palladammine se dissout presque entièrement dans l'eau, sauf un léger résidu que l'acide chlorhydrique dissout avec effervescence. On peut la chauffer à l'état sec un peu au delà de  $100^\circ$ , sans qu'elle éprouve de décomposition; mais, à une température plus élevée, elle se dédouble avec dégagement de lumière. M. Muller représente sa composition par la formule  $(\text{PdH}^3)\text{AzO}$ .

La solution de palladammine décompose les sels de cuivre et d'argent, en précipitant les oxydes qui sont d'ailleurs complètement insolubles dans un excès de réactif. Elle déplace à chaud l'ammoniaque du chlorhydrate d'ammoniaque.

**SELS FORMÉS PAR LE PROTOXYDE DE PALLADIUM AMMONIACAL.** — Ces composés prennent naissance par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure, le bromure, etc., et les sels oxygénés du palladium.

*Chlorure de palladium ammoniacal.*  $\text{PdCl}, \text{AzH}^3$ . — On connaît deux modifications isomériques de ce composé. L'une d'elles est rouge et a été découverte en 1814, par Vauquelin. On l'obtient sous la forme d'un précipité couleur de chair, lorsqu'on mélange une solution moyenne-

ment concentrée de chlorure de palladium avec un petit excès d'ammoniaque. L'autre est jaune et a été obtenue par M. Fischer en dissolvant la combinaison rouge dans l'ammoniaque et en précipitant la solution par un acide. M. Fehling, de son côté, a trouvé que lorsqu'on chauffe la combinaison rouge à 100°, elle se transforme en une substance jaune, identique au composé de M. Fischer.

*Bromure de palladium ammoniacal.* PdBr, AzH<sup>3</sup>. — Le bromure de palladium traité par l'ammoniaque se comporte comme le chlorure, c'est-à-dire qu'il forme un précipité jaune, cristallin, soluble dans les acides acétique et sulfureux, la potasse, l'ammoniaque et les carbonates alcalins. Chauffé avec de l'acide azotique, il dégage du brôme, et l'on obtient le bromure double de palladium et d'ammonium cristallisé, en évaporant la liqueur.

*Iodure de palladium ammoniacal.* PdI, AzH<sup>3</sup>. — D'après M. Fehling, l'iodure de palladium se dissout dans l'ammoniaque caustique avec dégagement de chaleur; la dissolution est incolore; quand on l'évapore, après y avoir ajouté un acide, l'iodure ammoniacal se précipite sous la forme d'une poudre jaune-orange. Pressé et desséché rapidement, il reste sans altération; mais il se change en une masse cristalline d'une belle couleur rouge, lorsqu'on l'abandonne à lui-même à l'état humide.

*Fluorure de palladium ammoniacal.* — La dissolution de fluorure d'argent est immédiatement précipitée par le bichlorure de palladium: il se forme du chlorure d'argent et la liqueur se colore en jaune. Elle se comporte exactement comme une dissolution de fluorure de palladium ammoniacal; mais l'évaporation la décompose.

*Cyanure de palladium ammoniacal.* PdCy, AzH<sup>3</sup>. — Le cyanure de palladium se dissout dans l'ammoniaque avec l'aide de la chaleur; le composé en question prend alors naissance et se précipite par le refroidissement en paillettes brillantes, cristallines et incolores. Il supporte une température de 120° sans perdre d'ammoniaque. On peut le dissoudre dans l'eau bouillante, et l'obtenir ainsi cristallisé en laissant refroidir la dissolution.

*Azotate de protoxyde de palladium ammoniacal.* (PdO, AzH<sup>3</sup>), AzO<sup>5</sup>. — On obtient ce sel en dissolution lorsqu'on arrose du bichlorure de palladium avec une solution d'azotate d'argent. La liqueur est jaune; quand on l'évapore, l'azotate qu'elle renferme se décompose.

*Sulfate de protoxyde de palladium ammoniacal.* (PdO, AzH<sup>3</sup>), SO<sup>3</sup>. — Il cristallise en petits octaèdres oranges assez solubles dans l'eau. On le prépare en combinant l'acide sulfurique et la base ammoniacale, ou bien en traitant le chlorure jaune par le sulfate d'argent.

*Sulfite de protoxyde de palladium ammoniacal.* (PdO, AzH<sup>3</sup>), SO<sup>2</sup>. — Ce sulfite est un sel assez stable que l'on obtient en saturant la palladammine par l'acide sulfureux, et en évaporant.

*Carbonate de protoxyde de palladium ammoniacal.* (PdO, AzH<sup>3</sup>), CO<sup>2</sup>. —



On peut le préparer par double décomposition avec le chlorure jaune et le carbonate d'argent, ou le sulfate de palladium et le carbonate de baryte. Par l'évaporation de la solution, on obtient le sel en petits octaèdres d'un jaune d'or.

**PROTOXYDE DE PALLADIUM BI-AMMONIACAL.  $\text{PdO}, 2\text{AzH}^3$ .**

Pour préparer cette seconde base ammoniaco-palladique, on fait bouillir une dissolution de sulfate de palladium avec de l'ammoniaque en excès, on précipite l'acide sulfurique par l'eau de baryte et l'on chauffe pour chasser une faible quantité d'ammoniaque qui reste à l'état de sulfate dans la liqueur. On étend d'eau cette dernière, qui précipite alors le composé  $\text{PdO}, 2\text{AzH}^3$  sous la forme d'une masse cristalline.

La dissolution de cette base est inodore; sa réaction est fortement alcaline. Elle chasse les oxydes de cuivre, de fer, de cobalt et de nickel de leurs combinaisons; mais elle est sans action sur les sels d'argent.

Par une forte ébullition, elle dégage de l'ammoniaque, en se transformant sans doute en palladammine. Les matières organiques la colorent. Chauffée au delà de  $100^\circ$ , elle jaunit, fond, et se décompose avec une faible détonation. M. Muller lui donne le nom de *palladiammine*.

**SELS FORMÉS PAR LE PROTOXYDE DE PALLADIUM BI-AMMONIACAL.** — Les sels qui dérivent du protoxyde de palladium bi-ammoniacal sont les suivants :

*Protochlorure de palladium bi-ammoniacal.*  $\text{PdCl}, 2\text{AzH}^3$ . — Le chlorure ammoniacal  $\text{PdCl}, \text{AzH}^3$ , placé encore humide dans le gaz ammoniac, en absorbe 1 équivalent et passe à l'état de chlorure bi-ammoniacal.

Quand on dissout le même composé  $\text{PdCl}, \text{AzH}^3$  (modification rouge) dans l'ammoniaque caustique, et qu'on évapore la solution, il se dépose des prismes rectangulaires incolores du chlorure  $\text{PdCl}, 2\text{AzH}^3, \text{HO}$ . Ces cristaux perdent leur eau et 1 équivalent d'ammoniaque à la température de  $120^\circ$  en laissant le composé jaune  $\text{PdCl}, \text{AzH}^3$ .

La solution de ce sel, traitée par les acides, laisse déposer du chlorure bi-ammoniacal cristallin.

*Bromure de palladium bi-ammoniacal.*  $\text{PdBr}, 2\text{AzH}^3$ . — On le prépare en traitant la dissolution du bromure de palladium par l'ammoniaque en excès, ou bien encore en dissolvant le bromure ammoniacal dans l'ammoniaque et concentrant la liqueur ainsi obtenue.

Il se présente sous la forme de prismes rhomboïdaux, presque incolores et assez volumineux.

*Iodure de palladium bi-ammoniacal.*  $\text{PdI}, 2\text{AzH}^3$ . — Ce composé prend naissance quand on évapore la dissolution de l'iode de palladium dans l'ammoniaque concentrée, si l'on a soin de remplacer cette dernière de temps en temps, à mesure qu'elle diminue.

Il se produit aussi quand l'iode ammoniacal absorbe jusqu'à saturation du gaz ammoniac.

*Fluorure de palladium bi-ammoniacal.* — Lorsqu'on mélange avec un excès d'ammoniaque la dissolution obtenue en décomposant le fluorure d'argent par le chlorure de palladium ammoniacal et qu'on évapore, le fluorure bi-ammoniacal prend naissance sous la forme de cristaux colorés, solubles dans l'eau.

L'acide hydrofluosilicique précipite la dissolution d'un sel de la base bi-ammoniacale, et fournit un composé en écailles nacrées, insolubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide, et très-solubles dans l'eau chaude. Ce corps se comporte comme le fluosilicate de la base  $\text{PdO}, 2\text{AzH}^3$ .

Le protoxyde de palladium bi-ammoniacal se combine avec les acides sulfurique, sulfureux et carbonique. Le carbonate cristallise en prismes incolores très-brillants. On peut le préparer par double décomposition avec le carbonate d'argent et le chlorure  $\text{PdCl}, 2\text{AzH}^3$ .

Le sulfite ( $\text{PdO}, 2\text{AzH}^3$ ),  $\text{SO}^2$ , se produit quand on traite le sulfite de palladammine par l'ammoniaque, ou bien lorsqu'on neutralise la solution de la base  $\text{PdO}, 2\text{AzH}^3$  par l'acide sulfureux. Il cristallise en prismes très-peu solubles dans l'eau.

#### EXTRACTION DU PALLADIUM.

Le palladium se rencontre en petite quantité dans les minerais de platine. La plus grande partie du palladium qu'on trouve dans le commerce provient du traitement des alliages naturels d'or, d'argent et de palladium (Voy. *Alliages d'or*).

Le palladium natif se rencontre au Brésil sous la forme de cubes, et au Harz sous celle de paillettes hexagonales. Le palladium présente donc le même phénomène de dimorphisme que l'iridium. (M. G. ROSE.)

On peut préparer le palladium en traitant par le zinc métallique la dissolution du minerai de platine dans l'eau régale. Il se forme un dépôt noir composé de palladium, de rhodium, de platine, d'iridium, d'or, de plomb et de cuivre.

Ce dépôt est traité par l'acide azotique faible qui dissout le cuivre et le plomb; le résidu est dissous dans l'eau régale; on neutralise la dissolution par le carbonate de soude, et l'on y ajoute du cyanure de mercure qui sépare le palladium sous la forme d'un précipité blanc de cyanure de palladium. Ce composé, soumis à la calcination, donne du palladium pur.

On peut aussi séparer le palladium des autres métaux en profitant de la solubilité de son oxyde dans l'ammoniaque et précipitant ensuite la dissolution ammoniacale par de l'acide chlorhydrique et du sel ammoniac: le sel double ammoniacal soumis à la distillation donne le palladium pur.

## RUTHÉNIUM.

ÉQUIVALENT : Ru = 650.

Ce métal, entrevu par Osmann en 1828, a été découvert réellement par M. Claus dans les minerais de platine, et principalement dans l'osmium d'iridium qui en contient quelquefois 5 à 6 pour 100.

Le ruthénium obtenu par la calcination du bichlorure ou du sesquichlorure de ruthénium ammoniacal se présente sous la forme d'une masse blanche, spongieuse; quand il provient de la réduction de l'oxyde de ruthénium par l'hydrogène, il est en fragments poreux, doués d'un certain éclat. Il ressemble beaucoup à l'iridium, et se laisse assez facilement réduire en poudre.

Le ruthénium est après l'osmium le plus réfractaire de tous les métaux. MM. Deville et Debray sont parvenus à le fondre au moyen du chalumeau à gaz détonant, en plaçant le métal à 1 ou 2 millimètres de l'extrémité du tube, au point où la température est maximum. En sortant du feu d'oxydation il est brun-noirâtre à sa surface; il roche comme le platine et le rhodium; il est dur et cassant comme l'iridium.

Le ruthénium fondu a une densité comprise entre 11 et 11,4; elle ne dépasse pas 8,6 pour le métal poreux, n'ayant pas encore subi la fusion.

Le ruthénium est à peine attaqué par l'eau régale; il est plus oxydable que le platine et même que l'argent, etc. (FÄRMY.) Lorsqu'il est pur, il s'oxyde facilement aux dépens de l'oxygène de l'eau d'hydratation de la potasse, quand on le fond avec cet alcali. L'addition d'une petite quantité de nitre ou de chlorate de potasse favorise encore cette réaction. La masse fondue présente à chaud une teinte d'un noir vert; par le refroidissement, elle attire l'humidité et se colore en orangé foncé. Elle est soluble dans l'eau, et le ruthénium peut être précipité de cette solution par les acides et aussi par l'alcool. (M. CLAUD.)

Le ruthénium est isomorphe avec l'osmium et s'en rapproche tellement qu'il a fallu une grande sagacité pour en démêler l'individualité. Les caractères distinctifs de ces métaux résident dans certaines combinaisons qu'ils forment avec le chlore ou avec l'oxygène. Ainsi le ruthénium a une grande tendance à former un sesquichlorure, un sesquioxyle et de l'acide ruthénique,  $\text{RuO}^3$ , tandis que l'osmium engendre du bichlorure, du bioxyde et de l'acide osmique, toutes combinaisons qu'il est difficile de réaliser avec le ruthénium. Il en est de ces deux métaux comme du platine et du rhodium.

La densité du ruthénium est encore une propriété qui caractérise nettement ce métal. (MM. H. DEVILLE ET DEBRAY.)

## COMBINAISONS DU RUTHÉNIUM AVEC L'OXYGÈNE (1).

Le ruthénium forme, comme l'osmium, cinq combinaisons avec l'oxygène; elles ont pour formules :

Protoxyde de ruthénium.....	RuO;
Sesquioxyde de ruthénium.....	Ru <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ;
Bioxyde de ruthénium.....	RuO <sup>2</sup> ;
Acide ruthénique.....	RuO <sup>3</sup> ;
Acide perruthénique.....	RuO <sup>4</sup> .

## PROTOXYDE DE RUTHÉNIUM. RuO.

Le protoxyde de ruthénium est d'un gris foncé; il possède un éclat métallique; les acides n'exercent aucune action sur lui; il est réduit par l'hydrogène à la température ordinaire. Pour le préparer, on calcine le protochlorure de ruthénium avec du carbonate de soude dans un courant d'acide carbonique, et on lave le résidu avec de l'eau.

SESQUIOXYDE DE RUTHÉNIUM. Ru<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

Lorsqu'on chauffe au contact de l'air du ruthénium pulvérisé, ce métal absorbe rapidement 18 pour 100 d'oxygène, et, à partir de là, se transforme lentement en sesquioxyde de ruthénium anhydre, d'une couleur bleu foncé, insoluble dans les acides; il est réduit par l'hydrogène avec l'aide de la chaleur.

On obtient un hydrate Ru<sup>2</sup>O<sup>3</sup>,3HO, sous la forme d'un précipité brun-noirâtre, en traitant une dissolution de sesquichlorure de ruthénium par un carbonate alcalin. Après un lavage prolongé, cet hydrate retient encore 3 à 4 pour 100 d'alcali; il est soluble dans les acides qu'il colore en jaune; l'eau et les alcalis ne peuvent le dissoudre. Chauffé dans une atmosphère d'acide carbonique, il perd son eau par une forte calcination et devient insoluble dans les acides.

BIOXYDE DE RUTHÉNIUM. RuO<sup>2</sup>.

Ru.....	650,00	76,47
O <sup>2</sup> .....	200,00	23,53
	<u>850,00</u>	<u>100,00</u>

Le bioxyde de ruthénium est d'un gris foncé, et reste comme résidu quand on chauffe au contact de l'air le sulfure de ruthénium RuS<sup>2</sup>, précipité par l'acide sulfhydrique; on l'obtient encore en décomposant par la chaleur le sulfate de bioxyde de ruthénium. Il possède un éclat métallique; les acides ne le dissolvent pas.

On connaît un hydrate de bioxyde de ruthénium RuO<sup>2</sup>,5HO, identique à l'hydrate de sesquioxyde d'iridium décrit par Berzelius. Le moyen le

(1) Nous empruntons en grande partie aux travaux de M. Claus sur le ruthénium ces considérations sur ce métal et ses différents composés.

plus simple de le préparer consiste à précipiter d'abord par l'acide sulfhydrique le ruthénium de ses dissolutions, soit dans les acides, soit dans la potasse. Dans ce dernier cas, on traite par un acide la liqueur saturée de gaz sulfhydrique. Le sulfure de ruthénium est ensuite oxydé par l'acide azotique. Quel que soit le degré de sulfuration, il se forme toujours du sulfate de bioxyde de ruthénium. La potasse ou la soude précipite l'hydrate de la solution de ce sel; mais il faut évaporer la liqueur, qui retient toujours une grande partie de l'oxyde en question.

Cet hydrate se présente sous la forme d'un dépôt couleur d'ocre foncé, lorsqu'il est récemment préparé; après la dessiccation il devient couleur de rouille. Les acides le dissolvent facilement en formant des solutions jaune clair, douées d'une saveur âcre et amère. La solution chlorhydrique rougit quand on l'évapore et laisse un sel brun-rouge, hygroscopique, de bichlorure  $\text{RuCl}_2$ .

L'hydrate de bioxyde de ruthénium se dissout dans les alcalis plus facilement encore que l'hydrate de sesquioxyde, et donne, comme ce dernier, une solution jaune clair. Lorsqu'on le chauffe à  $300^\circ$ , il perd une partie de son eau de cristallisation, et se décompose ensuite avec explosion et en formant une fumée noire.

#### ACIDE RUTHÉNIQUE. $\text{RuO}_3$ .

Ce corps n'est pas encore connu à l'état libre; on l'obtient sous forme de ruthéniate basique alcalin, en calcinant le métal avec l'hydrate, le nitrate ou le chlorate de potasse et traitant ensuite par l'eau la masse vert-noirâtre qui résulte de la calcination. La dissolution de ce ruthéniate est colorée en jaune. Lorsqu'on la traite par les acides, l'acide ruthénique qui devient libre se décompose très-facilement en acide perruthénique et bioxyde de ruthénium, ou bien en sesquioxyde de ruthénium et oxygène.

#### ACIDE PERRUTHÉNIQUE. $\text{RuO}_4$ .

Cet acide, volatil, analogue à l'acide osmique, a été découvert récemment par M. Claus, qui l'a préparé de la manière suivante :

On fond au creuset d'argent et au rouge sombre 3 grammes de ruthénium avec 24 grammes de potasse caustique et 8 grammes de salpêtre; la masse fondue est coulée et dissoute dans 48 grammes d'eau. On introduit la solution non clarifiée dans une cornue tubulée qui communique, par un long tube refroidi extérieurement, avec un ballon contenant de la potasse caustique. Un courant de chlore est dirigé dans la liqueur qui s'échauffe et laisse distiller de l'acide perruthénique. Cet acide se condense dans le col de la cornue et dans le tube servant d'allonge, sous la forme d'une croûte cristalline d'un jaune d'or, qui fond à une température de  $50$  à  $60^\circ$ . L'opération touche à sa fin, lorsque des vapeurs jaunes apparaissent dans le ballon. Une partie de l'acide reste encore dans la liqueur, dont on peut l'extraire par distillation.

Pour purifier l'acide solide auquel adhèrent de l'eau et du chlore, on le fond dans un tube sous une couche d'eau; il cristallise par le refroidissement et on l'exprime entre du papier.

A l'état de pureté, l'acide perruthénique forme une masse d'un jaune d'or, cristalline, un peu humide, dans laquelle on distingue des prismes rhomboïdaux. Il est très-volatil et se vaporise déjà à la température ordinaire. Il fond à 58°, et donne un liquide jaune, qui bout vers 100°. Sa densité est supérieure à celle de l'acide sulfurique. Il se réduit très-facilement. En solution dans l'eau, il se maintient sans décomposition dans l'obscurité; mais à la lumière, même diffuse, il se décompose très-rapidement. L'acide solide se dissout difficilement dans l'eau.

L'acide perruthénique et son homologue l'acide osmique ne possèdent pas le caractère de véritables acides, mais ils offrent avec les acides les mêmes rapports que les peroxydes avec les oxydes basiques.

Lorsqu'on ajoute de la potasse concentrée à de l'acide perruthénique sec, la température s'élève, et l'acide fond et se volatilise en grande partie. Peu à peu il se dissout en se transformant en ruthéniate de potasse. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique sans perdre son odeur caractéristique. L'alcool ajouté à ce mélange détermine la formation de sesquichlorure de ruthénium.

L'acide sulfureux colore la solution de l'acide perruthénique en rouge pourpre, et en bleu violacé quand on fait intervenir la chaleur. L'acide sulfhydrique y fait naître un précipité noir d'oxysulfure.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE RUTHÉNIUM.

La combinaison saline, sous laquelle on obtient le plus fréquemment le ruthénium en dissolution, est le sesquichlorure.

La dissolution du sesquichlorure de ruthénium se distingue surtout en ce que, par l'action de la chaleur, elle est décomposée en oxyde brun-noirâtre et en acide chlorhydrique libre. L'oxyde provenant de cette décomposition a une puissance tinctoriale extraordinaire: 2 milligrammes rendent presque opaques 200 à 300 grammes d'eau.

Le sesquichlorure de ruthénium en dissolution se comporte avec les principaux réactifs de la manière suivante :

*Hydrate de potasse.* — Précipité noir d'hydrate de sesquioxyde de ruthénium.

*Ammoniaque.* — Même réaction; seulement une partie du sesquioxyde reste dissous. Dans un excès d'ammoniaque le précipité disparaît, et la liqueur prend une coloration brun-verdâtre.

*Phosphate de soude.* — Précipité brun-noirâtre d'hydrate de sesquioxyde, insoluble dans un excès du réactif.

*Borax.* — Une dissolution de borax ne produit pas de précipité à la température ordinaire; mais la liqueur devient d'un jaune vert. A chaud, il se précipite du sesquioxyde hydraté.

*Azotate d'argent.* — Précipité noir de chlorure d'argent et de sesquioxyle de ruthénium mélangés; la liqueur qui surnage est rose, tirant sur le rouge.

*Azotate de protoxyde de mercure.* — Précipité rouge.

*Acétate de plomb.* — Précipité rouge-pourpre foncé, tirant sur le noir.

*Formiate de soude.* — La liqueur se décolore, à chaud, sans qu'il se dépose de ruthénium métallique.

*Ferrocyanure de potassium.* — La liqueur se décolore également tout d'abord; mais elle devient verte peu après.

*Ferricyanure de potassium.* — Donne une coloration rouge-brun.

*Percyanure de mercure.* — Aucune modification dans les premiers instants; mais, au bout de quelques heures, la liqueur devient verte, et puis bleue, vingt-quatre heures après. La présence de l'iridium rend la réaction plus manifeste. Si on fait bouillir la dissolution aussitôt après avoir ajouté le cyanure, la coloration bleue ne se produit pas; mais il se forme un précipité noir.

*Sulfocyanure de potassium.* — Pas de réaction tout d'abord; la liqueur prend ensuite une coloration rouge. A chaud, on obtient un beau violet. Cette réaction est une des plus distinctives du ruthénium; car le sulfocyanure de potassium ne réagit pour ainsi dire pas sur les dissolutions des autres métaux du platine; mais il faut que le ruthénium soit en forte proportion par rapport à ces autres métaux.

*Sulphydrate d'ammoniaque.* — Précipité brun-noirâtre de sulfure de ruthénium, très-peu soluble dans un excès du réactif.

*Iodure de potassium.* — Précipité tardif, et avec l'aide de la chaleur, de sesqui-iodure noir de ruthénium.

*Zinc.* — Le zinc colore d'abord la dissolution en bleu d'azur; ensuite il se précipite du ruthénium et la liqueur se décolore.

La dissolution du sel double  $KCl, RuCl^3$ , que forme le bichlorure de ruthénium avec le chlorure de potassium présente les réactions suivantes :

La potasse et les carbonates alcalins ne la précipitent pas à froid; ce n'est que par la concentration qu'il se dépose de l'oxyde; une grande partie de celui-ci reste néanmoins en dissolution.

L'ammoniaque ne donne pas de précipité à froid; lorsqu'on concentre la liqueur, il se forme un précipité couleur isabelle.

L'azotate d'argent la précipite en rose, l'azotate de mercure en jaune clair, le protochlorure d'étain en jaune.

L'acide sulphydrique n'agit pas d'abord, mais au bout de quelque temps, ou lorsqu'on chauffe, il se précipite un sulfure brun ( $RuS^3$ ); cependant une quantité notable de ruthénium reste en solution dans la liqueur rouge.

Le sulphydrate d'ammoniaque jaune précipite immédiatement une

partie du métal sous forme de sulfure jaune-brun; la réaction est complète lorsqu'on ajoute un acide. (M. CLAU.)

Les combinaisons du ruthénium peuvent être distinguées de la manière suivante des combinaisons des autres métaux de la mine de platine : on fond quelques milligrammes de la matière avec un grand excès de salpêtre, dans une cuiller de platine, et, quand la masse calcinée ne se boursoufle plus, on laisse refroidir, puis on dissout dans un peu d'eau distillée. Une ou deux gouttes d'acide azotique produisent, dans cette dissolution jaune-orangé de ruthéniate de potasse, un précipité noir volumineux. Si on ajoute de l'acide chlorhydrique à la liqueur encore en présence du précipité et si on chauffe dans un creuset de porcelaine, l'oxyde se dissout et prend par la concentration une belle couleur jaune-orangé. En faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans la dissolution jusqu'à ce qu'elle devienne presque noire, et filtrant, on obtient un liquide d'un magnifique bleu d'azur.

La manière dont le sulfocyanure de potassium et l'acétate de plomb se comportent avec les dissolutions de sesquioxyde de ruthénium, caractérise également ces combinaisons.

Pour distinguer le ruthénium métallique des autres métaux de la mine de platine, on peut le mélanger avec du chlorure de sodium et traiter, à la température rouge, le mélange par le chlore gazeux. La masse noire se dissout dans l'eau avec une couleur jaune-orange. Cette dissolution peut même être distinguée par la couleur des dissolutions du rhodium et de l'iridium, et aussi de leur mélange. L'ammoniaque y produit un précipité noir, et l'hydrogène sulfuré la colore en bleu d'azur intense en séparant du sulfure de ruthénium. Ni l'iridium ni le rhodium ne présentent de réaction analogue.

Le ruthénium se distingue du rhodium avec lequel il a plus de ressemblance qu'avec l'iridium, par la manière dont il se comporte lorsqu'on le fait fondre avec du bisulfate ou de l'azotate de potasse ; il s'en distingue encore par la manière dont les dissolutions du sesquichlorure de ruthénium et celles du sesquichlorure de rhodium se conduisent avec les oxydes alcalins et avec l'acide sulfhydrique. (M. H. ROSE.)

#### PROTOCHLORURE DE RUTHÉNIUM. RuCl.

Le protochlorure de ruthénium est noir, cristallin, insoluble dans l'eau, dans les acides et même dans l'eau régale ; les alcalis le décomposent incomplètement.

On l'obtient en chauffant au rouge le ruthénium en poudre dans un courant de chlore. Dans cette réaction, il se forme aussi du sesquichlorure qui se volatilise, et le protochlorure reste comme résidu.

Si l'on soumet à l'action de l'acide sulfhydrique une dissolution de sesquichlorure de ruthénium, il se précipite un sulfure brun, et la liqueur prend une belle couleur bleue. En enlevant l'acide sulfhydrique



en excès par un courant d'air atmosphérique, cette liqueur bleue ne contient plus que du protochlorure de ruthénium. Elle devient vert de chrome par une forte concentration, et l'ammoniaque y produit alors un précipité vert foncé qui, comme le chlorure bleu, se transforme en sesquichlorure lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur en présence de l'acide azotique.

#### SESQUICHLORURE DE RUTHÉNIUM. $\text{Ru}^2\text{Cl}^3$ .

On prépare le sesquichlorure de ruthénium en précipitant par un acide une dissolution de ruthéniate de potasse, traitant par l'acide chlorhydrique l'oxyde noir obtenu et évaporant jusqu'à siccité : le sel se présente sous la forme d'une masse brun-jaune, cristalline, très-déliquescente, qui devient vert foncé et bleue sur quelques points, lorsqu'on la chauffe fortement.

Le sesquichlorure de ruthénium se dissout dans l'eau et dans l'alcool en abandonnant, comme résidu, une petite quantité d'un sel de couleur jaune.

Il se combine au chlorure de potassium et au chlorhydrate d'ammoniaque pour former les deux sels doubles  $2\text{KCl}, \text{Ru}^2\text{Cl}^3$  et  $2(\text{AzH}^3, \text{HCl}), \text{Ru}^2\text{Cl}^3$  ; on les obtient en mélangeant les dissolutions concentrées des deux chlorures. Ces combinaisons doubles ont l'aspect de précipités cristallins miroitant sur le violet ; elles se dissolvent très-difficilement dans l'eau et sont insolubles dans l'alcool. Si on laisse la dissolution du sel double de potassium en contact pendant quelque temps avec l'eau, elle se trouble, devient noire, et il se sépare un oxychlorure noir de ruthénium. A chaud, cette décomposition se produit immédiatement.

#### BICHLORURE DE RUTHÉNIUM. $\text{RuCl}^2$ .

Le chlorure de ruthénium correspondant au bioxyde n'est pas encore connu à l'état isolé ; on ne l'a obtenu qu'en combinaison avec le chlorure de potassium.

Le sel double  $\text{KCl}, \text{RuCl}^2$ , est très-soluble dans l'eau, mais il ne se dissout pas dans l'alcool ; il est d'une couleur brune, miroitant sur le rose rouge. Pour le préparer, on dissout le bioxyde de ruthénium hydraté dans l'acide chlorhydrique, et on évapore jusqu'à cristallisation, après avoir ajouté du chlorure de potassium.

Ce sel paraît dimorphe. Lorsqu'il se dépose du sein d'une liqueur renfermant beaucoup d'autres sels, il se présente en prismes microscopiques à six pans ; il cristallise aussi en octaèdres réguliers et transparents ; sous cette dernière forme il est isomorphe avec les composés analogues du platine, du palladium, de l'osmium et de l'iridium.

On connaît aussi une combinaison du bichlorure de ruthénium avec le chlorhydrate d'ammoniaque. On l'obtient comme le sel précédent, auquel il ressemble à tous égards ; sa formule est  $(\text{AzH}^3, \text{HCl}), \text{RuCl}^2$ . M. Claus se sert de ce composé pour préparer les bases du ruthénium.

## CYANURE DE RUTHÉNIUM.

Le cyanure de ruthénium, comme le bichlorure, n'a été obtenu qu'à l'état de combinaison avec l'acide cyanhydrique ou avec le cyanure de potassium.

L'acide *ruthéniocyanhydrique*  $2\text{HCy}, \text{RuCy}$ , prend naissance lorsqu'on traite par l'éther un mélange d'acide chlorhydrique et de cyanure double de ruthénium et de potassium. Il forme des paillettes blanches nacrées, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le cyanure double  $2\text{KCy}, \text{RuCy}, 3\text{HO}$ , correspondant au errocyanure de potassium, cristallise en aiguilles déliées, transparentes, peu solubles dans l'alcool, mais qui se dissolvent facilement dans l'eau. On le prépare, d'après M. Claus, en fondant du cyanure de potassium avec le composé  $2(\text{AzH}^3, \text{HCl}), \text{Ru}^2\text{Cl}^3$ , dissolvant dans l'eau la masse fondue et évaporant la dissolution.

## SULFURES DE RUTHÉNIUM.

Lorsqu'on traite par l'acide sulfhydrique la dissolution de l'un des chlorures du ruthénium, on obtient le plus souvent un précipité formé de soufre, de sulfure et d'oxysulfure de ruthénium.

On connaît un sesquisulfure  $\text{Ru}^2\text{S}^3$ , d'un brun foncé, qui prend naissance dans la décomposition de la solution bleue de chlorure de ruthénium.

M. Claus a encore analysé un sulfure de ruthénium obtenu en faisant passer pendant longtemps un courant d'acide sulfhydrique dans la dissolution du sesquichlorure de ruthénium; il a pour formule  $\text{RuS}^2$ ; sa couleur est jaune-brun; elle passe au brun foncé par la calcination.

## ALLIAGES DE RUTHÉNIUM.

Le zinc forme avec le ruthénium un alliage qui se présente en prismes hexagonaux réguliers. Cet alliage prend feu à l'air et brûle avec une faible déflagration.

L'alliage de ruthénium et d'étain cristallise en cubes. Il est très-facile à préparer. Il suffit de chauffer au rouge dans un creuset de charbon le ruthénium avec dix à quinze fois son poids d'étain, et d'attaquer la matière refroidie par l'acide chlorhydrique. On trouve une géode de cristaux magnifiques, comparables aux plus beaux échantillons de bismuth cristallisé. Leur composition répond à la formule  $\text{RuSn}^2$ .

(MM. H. DEVILLE ET DEBRAY.)

## BASES AMMONIACO-RUTHÉNIQUES.

M. Claus a découvert deux bases ammoniaco-ruthéniques, et deux séries de sels correspondants, qui répondent à celles des bases de M. Reiset.

Dans l'opinion de M. Claus, ces corps ne se rapportent pas au type ammoniacque : ce sont des combinaisons ammoniacales copulées, appartenant au type eau, et dans lesquelles le métal joue son rôle ordinaire de radical de base, et détermine la capacité de saturation sur laquelle l'ammoniacque n'exerce aucune influence ; elle ne fait que rendre soluble l'oxyde métallique insoluble, et le transforme en une base énergique.

Pour distinguer ces nouvelles bases des ammoniacques, M. Claus leur donne le nom d'*ammiagues* : ainsi, par exemple, le radical  $\text{AzH}^3\text{Ru}$  est le *ruthène-monoammiague* ;  $(2\text{AzH}^3, \text{Ru})\text{O}$  représente de l'oxyde de *ruthène-biammiague*, etc.

#### PROTOXYDE DE RUTHÉNIUM AMMONIACAL. $\text{RuO}, 2\text{AzH}^3$ .

On obtient le protoxyde de ruthénium ammoniacal, en évaporant dans le vide, à l'abri de l'humidité, la solution de la base  $\text{RuO}, 2\text{AzH}^3$ . Il se présente alors comme une masse spongieuse d'un brun jaunâtre, formée de petites lamelles cristallines très-déliquescentes. Il renferme 5 équivalents d'eau et exerce sur la langue une action caustique plus vive que celle de la potasse.

Les sels formés par le protoxyde de ruthénium ammoniacal ressemblent à ceux de la base suivante ; mais ils sont d'une couleur plus foncée.

#### PROTOXYDE DE RUTHÉNIUM BI-AMMONIACAL. $\text{RuO}, 2\text{AzH}^3$ .

Cette base prend naissance quand on traite par l'oxyde d'argent une solution du chlorure correspondant  $\text{RuCl}, 2\text{AzH}^3$ . Elle ne peut pas être obtenue à l'état solide ; car, par l'évaporation de la liqueur, elle se transforme, en perdant la moitié de l'ammoniacque qu'elle renferme, en protoxyde ammoniacal  $\text{RuO}, \text{AzH}^3$ .

L'oxyde de ruthénium bi-ammoniacal en solution, se comporte comme la potasse ; il attire l'acide carbonique de l'air, chasse l'ammoniacque de ses combinaisons, précipite les oxydes métalliques, dissout l'alumine ; mais il n'exerce aucune action sur les oxydes de cuivre et d'argent.

**SELS FORMÉS PAR LE PROTOXYDE DE RUTHÉNIUM BI-AMMONIACAL.** — Le chlorure de ruthénium bi-ammoniacal est obtenu à l'aide du composé  $(\text{AzH}^3, \text{HCl}), \text{RuCl}^2$ , dont nous ferons connaître en détails la préparation.

Les sels oxygénés de la base bi-ammoniacale sont préparés par double décomposition avec le chlorure  $\text{RuCl}, 2\text{AzH}^3$  et les sels d'argent des divers acides. Ils sont très-solubles dans l'eau et pour la plupart insolubles dans l'alcool.

*Protochlorure de ruthénium bi-ammoniacal.*  $\text{RuCl}, 2\text{AzH}^3, 3\text{HO}$ . Pour obtenir ce composé, on dissout 1 partie de chlorure rouge ammoniacoruthénique dans 16 parties d'eau, et l'on additionne de 30 parties d'ammoniacque caustique et de 1 partie de carbonate d'ammoniacque. Le mélange

est maintenu pendant une heure à l'ébullition, puis évaporé à sec au bain-marie. On fait digérer avec 4 parties d'eau la masse cristalline pulvérisée, et on lave sur un filtre avec de l'alcool faible, jusqu'à dissolution complète du sel ammoniac libre. Après dessiccation, le sel est dissous à chaud dans 4 parties d'eau, avec une petite quantité de carbonate d'ammoniaque, et la solution est filtrée encore chaude. Par le refroidissement, elle abandonne le sel en beaux cristaux rhomboïdaux-obliques, d'un jaune d'or. Ils ne sont pas très-solubles dans l'eau froide et ne se dissolvent pas du tout dans l'alcool.

Le chlorure de ruthénium bi-ammoniacal contient 3 équivalents d'eau, qu'il ne perd qu'à une température élevée, en se transformant en ruthénium métallique.

La solution a une grande tendance à former des combinaisons peu solubles avec les solutions d'autres sels métalliques. La potasse caustique n'en dégage pas d'ammoniaque à la température ordinaire; mais le foie de soufre met immédiatement cette base en liberté. Nous savons déjà que l'oxyde d'argent la transforme en une base soluble ayant la plupart des propriétés de la potasse.

Lorsqu'on ajoute du chlorure de platine à une solution du sel précédent, on obtient aussitôt un précipité semblable au composé de chlorure de platine et de chlorhydrate d'ammoniaque, mais cristallisé en petites aiguilles microscopiques. Il a pour formule  $\text{RuCl}_2 \cdot 2\text{AzH}_3 \cdot \text{PtCl}_2$ .

*Azotate de protoxyde de ruthénium bi-ammoniacal.*  $(\text{RuO}, 2\text{AzH}_3), 2\text{AzO}^5, 2\text{HO}$ . — Ce sel forme de petits prismes rhomboïdaux d'un jaune de soufre et d'un vif éclat. Il fond lorsqu'on le chauffe, et se décompose ensuite avec une légère détonation.

*Sulfate de protoxyde de ruthénium bi-ammoniacal.*  $(\text{RuO}, 2\text{AzH}_3), \text{SO}_2, 4\text{HO}$ . — Le sulfate se présente en belles tables rhombiques d'un jaune d'or, parfaitement transparentes, mais perdant à l'air une partie de leur eau, et devenant alors opaques et d'un aspect métallique.

*Carbonate de protoxyde de ruthénium bi-ammoniacal.*  $(\text{RuO}, 2\text{AzH}_3), \text{CO}_2, 5\text{HO}$ . — Il est soluble et très-alkalin. On l'obtient cristallisé en prismes rhombiques d'un jaune clair.

## EXTRACTION DU RUTHÉNIUM.

Pour obtenir du ruthénium, on choisit des osmiures en lames, qui contiennent ce métal en plus forte proportion que les autres espèces de résidus platinifères, et on leur fait subir le traitement suivant proposé par M. Claus.

La matière est maintenue au rouge vif, pendant une heure et demie environ, par portions de 90 grammes, avec 180 grammes d'azotate de potasse et 90 grammes de potasse caustique, dans un creuset d'argent d'un litre. Ce creuset est protégé par un creuset de Hesse dont le fond est recouvert de magnésie. La masse fondue est décantée soigneuse-

ment dans une capsule de fer, et la fusion est répétée sur une nouvelle portion de minerai. La partie non attaquée, restée au fond du creuset, est traitée de nouveau par le nitre et la potasse à deux ou trois reprises, et le résidu final est mis de côté. Les masses fondues provenant des diverses opérations sont concassées et introduites dans un flacon bouché, avec 14 litres d'eau ; on les agite jusqu'à dissolution, et, après quatre heures de repos dans un lieu obscur, on décante la liqueur claire à l'aide d'un siphon ; le précipité noir resté au fond du flacon est jeté sur un entonnoir bouché avec de l'asbeste et soigneusement taré.

La liqueur renferme de la potasse libre, de l'azotite, de l'osmite, du ruthéniate et de l'azotate de potasse, une petite quantité d'acide osmique libre, mais aucune trace des autres métaux du platine.

La poudre noire est formée principalement d'oxyde d'iridium et d'iridiate acide de potasse, de sesquioxyde de ruthénium, des oxydes d'osmium  $\text{OsO}_3$ , de fer, et des traces d'oxyde de cuivre et de palladium, tous solubles dans les acides ; des oxydes d'iridium, de platine et de rhodium insolubles dans les acides, et enfin d'une petite partie d'osmium non attaqué. Ce mélange est soumis à la fusion avec la potasse et le nitre, et traité comme le minerai primitif. On obtient ainsi une liqueur qui est réunie à la première et un résidu renfermant encore environ un quart du ruthénium contenu dans l'osmiure.

La solution, neutralisée soigneusement par l'acide azotique étendu, laisse déposer un abondant précipité noir qui, après décantation, est recueilli sur un filtre et lavé. Ce précipité est formé principalement d'hydrate d'oxyde d'osmium  $\text{Os}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , renfermant environ de 13 à 20 pour 100 de sesquioxyde de ruthénium. La liqueur, de son côté, contient de l'acide osmique  $\text{OsO}_4$ , de l'acide perruthénique et toujours du bioxyde de ruthénium.

Le précipité noir fournit facilement le sel rouge de ruthénium. On le traite par les acides chlorhydrique et azotique, dans une cornue munie d'un grand récipient bien refroidi, où il se condense de l'acide osmique. On distille jusqu'à ce que le contenu de la cornue soit devenu visqueux : le résidu est formé de bichlorure de ruthénium  $\text{RuCl}_2$ , avec une petite quantité de sesquichlorure  $\text{Ru}^3\text{Cl}_3$ , et il peut encore retenir des traces de chlorure d'osmium. Dans ce cas, il faut répéter la distillation avec le mélange d'acides, et cela jusqu'à ce que tout l'osmium soit chassé. On ne risque pas de perdre du ruthénium à l'état d'acide perruthénique qui ne se forme jamais dans ces circonstances.

Tout l'osmium étant ainsi chassé, on dissout le résidu dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante ; on ajoute un peu de sel ammoniac et on laisse refroidir. Après quelque temps, ce qui pouvait se trouver de sesquichlorure de ruthénium dans le mélange se dépose sous la forme d'un sel brun  $\text{Ru}^3\text{Cl}_3 \cdot 2(\text{AzH}_3, \text{HCl})$ . On sépare ce précipité et on ajoute beaucoup de sel ammoniac dans la solution chaude de chlorure, puis on laisse refroidir. Le chlorure  $\text{RuCl}_2 \cdot (\text{AzH}_3, \text{HCl})$  se dépose à son

tour sous forme de poudre d'un rouge foncé. Les eaux-mères en fournissent une seconde portion lorsqu'on les évapore rapidement. Le tout est réuni sur un filtre et lavé à l'alcool faible pour enlever le chlorhydrate d'ammoniaque. Le chlorure ammoniaco-ruthénique est alors déjà assez pur pour pouvoir servir à la préparation des bases; il ne peut renfermer que des traces du sel brun, qui ne gênent pas pour cette préparation. Si on veut l'avoir entièrement pur, il faut le traiter par une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre en entier et faire cristalliser la solution en évaporant. Il se dépose alors en beaux octaédres, qui fournissent, par la calcination, le ruthénium parfaitement pur.

La liqueur très-peu colorée dans laquelle s'est déposé le précipité noir, renferme encore du ruthénium en quantité notable, à l'état d'oxyde et d'acide perruthénique, avec beaucoup d'acide osmique. On la distille avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que tout l'acide osmique ait été chassé. La liqueur qui reste dans la cornue contient beaucoup d'azotate de potasse, qu'on sépare en partie par cristallisation; on évapore ensuite à siccité. On reprend par l'eau, et on précipite le ruthénium par le sulfhydrate d'ammoniaque. Par une simple calcination, le sulfure de ruthénium se transforme en oxyde, ou en sulfate par l'action de l'acide azotique.

Il est utile de faire remarquer que la transformation du sesquichlorure de ruthénium en bichlorure par l'acide azotique est très-difficile lorsqu'on opère sur du ruthénium pur; elle est beaucoup favorisée par la présence de l'oxyde d'osmium.

Le procédé qui vient d'être décrit ne donnerait pas de bons résultats avec des minerais pauvres en osmium et en ruthénium. Dans ce cas, il pourrait entrer de l'iridium en dissolution à l'état d'iridiate basique de potasse. C'est pour cette raison qu'il ne faut pas traiter une troisième fois par le nitre et la potasse la poudre noire attaquée déjà deux fois. Pour extraire l'osmium et le ruthénium de tels minerais, M. Claus procède comme il suit :

On soumet cette poudre à la distillation avec de l'eau régale; l'osmium distille à l'état d'acide osmique, et tout se dissout, à l'exception de la combinaison insoluble des oxydes de rhodium et de platine, avec un peu d'oxyde d'iridium. Le liquide restant dans la cornue est concentré et abandonné à la cristallisation. L'iridium se sépare en grande partie sous la forme d'une poudre cristalline noire :  $\text{IrCl}_3, \text{KCl}$ . Les eaux-mères de ces cristaux, additionnées d'une petite quantité de sel ammoniac, laissent déposer le reste de l'iridium à l'état de chlorure ammoniaco-iridique. Les sels de ruthénium restent dissous. Une nouvelle addition de chlorhydrate d'ammoniaque précipite le ruthénium à l'état de chlorure brun,  $\text{Ru}^2\text{Cl}^3, 2(\text{AzH}^3, \text{HCl})$ , à peu près pur.

A l'article *Analyse de l'osmiure d'iridium*, nous décrirons une autre méthode de séparation du ruthénium, également proposée par M. Claus (p. 1373), et qui peut servir de mode de préparation lorsque l'osmiure

d'iridium ne renferme que des quantités relativement très-faibles de ruthénium.

MM. Deville et Debray préparent le ruthénium en traitant l'osmium finement pulvérisé par 3 parties de bioxyde de baryum et 1 partie de nitrate de baryte. Ils chauffent au rouge le mélange dans un creuset de terre, et introduisent la masse refroidie et pulvérisée dans un flacon fermé contenant 20 parties d'eau et 10 parties d'acide chlorhydrique. Quand toute réaction est terminée, on ajoute 1 partie d'acide azotique et 2 parties d'acide sulfurique concentré, qui précipite la baryte. On décante, on lave et on distille toutes les eaux réunies, de manière à recueillir le quart de leur volume d'un liquide très-riche en osmium, qu'on précipite aussitôt par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque. La liqueur rouge restée dans la cornue est évaporée jusqu'à ce qu'elle n'occupe plus qu'un très-petit volume. On y introduit alors 2 à 3 parties de sel ammoniac et quelques centimètres cubes d'acide azotique. On évapore à sec à une température de 100° environ, et on traite par l'eau à moitié saturée de sel ammoniac le résidu noir cristallin qui reste dans la capsule. Par la calcination de ce résidu, on obtient de l'iridium mêlé de ruthénium que l'on fond au creuset d'argent avec deux fois son poids de nitre et une fois son poids de potasse monohydratée. On reprend par l'eau froide et on filtre sur l'amiant; la liqueur jaune-orange qui s'écoule renferme le ruthénium à l'état de ruthéniate de potasse. Cette liqueur est traitée par l'acide carbonique ou l'acide azotique jusqu'à ce qu'elle perde sa couleur, et elle laisse alors déposer un précipité qui est de l'oxyde de ruthénium souillé par un peu de silice. On calcine fortement cet oxyde dans un creuset de charbon et on le fond au chalumeau à gaz tonnants dans une petite coupe en chaux.

Le ruthénium obtenu par ce traitement doit être purifié par une ou plusieurs fusions au nitre et à la potasse, jusqu'à ce que sa densité soit de 11,3 environ.

Nous recommandons un troisième mode de préparation du ruthénium, qui donne immédiatement un produit très-pur et met l'opérateur à l'abri des erreurs qu'il est si facile de commettre dans l'extraction des métaux qui accompagnent le platine. Cette manière d'opérer repose sur la facilité assez grande avec laquelle le ruthénium se combine à l'oxygène.

Le résidu de platine qui convient le mieux à cette préparation est celui qui se présente en petites paillettes. A l'aide d'un simple grillage, dans l'appareil déjà employé pour obtenir l'osmium, ce résidu se recouvre lui-même de belles aiguilles d'oxyde de ruthénium, il suffit de traiter la matière par l'hydrate de potasse en fusion, qui dissout cet oxyde en prenant une coloration brune très-intense.

Si, en outre, on a eu soin de placer quelques fragments de porcelaine à l'extrémité du tube de grillage, on les trouve, recouverts, après l'opération, de très-beaux cristaux d'oxyde de ruthénium.

Cet oxyde est très-dur, d'un aspect violacé, présentant des reflets mé-

talliques : soumis à l'influence de l'hydrogène, il se réduit avec une grande facilité et donne du ruthénium pur. Il cristallise en prismes droits à base carrée, ce qui le rend isomorphe avec l'acide stannique. Sa densité est de 7,2, et sa formule  $RuO^2$ . (FREMY.)

D'après MM. Deville et Debray, il renfermerait de l'osmium, du rhodium et de l'iridium, et sa composition serait représentée par les nombres suivants :

Osmium oxydé.....	0,7
Iridium oxydé.....	1,0
Rhodium oxydé.....	1,0
Oxyde de ruthénium..	97,3
	100,0

#### TRAITEMENT DE L'OSMIURE D'IRIDIUM ET DU RÉSIDU DE LA MINE DE PLATINE.

L'osmium et l'iridium forment un alliage natif, dont il a été question plusieurs fois; mais l'osmiure d'iridium n'est pas un composé homogène semblable à lui-même en toute circonstance et dont la composition permette d'en faire une espèce minéralogique constante. On trouve, en faisant l'analyse mécanique des osmiures d'iridium de diverses localités, des matières très-diverses qui ont été classées par MM. H. Deville et Debray de la manière suivante :

1° Des paillettes minces, brillantes, parmi lesquelles on trouve, mais très-rarement, des cristaux peu réfléchissants composés avec les faces et la base du prisme hexagonal régulier;

2° Des grains ronds et compacts, ou aplatis d'un côté, faciles à confondre avec l'espèce précédente;

3° Des pépites cavernueuses, quelquefois remplies de fer oxydulé ou de fer chromé que l'on en sépare très-difficilement. Elles sont très-communes dans le minerai de l'Oural;

4° Des lamelles excessivement fines et qui, mises en suspension dans l'eau, ont l'apparence de lames de plombagine. C'est l'espèce d'osmiure qui se grille avec le plus de facilité, et auquel on applique avec le plus de profit la méthode de grillage que nous avons déjà fait connaître pour l'extraction de l'osmium.

Le résidu en paillettes est essentiellement formé d'osmium, d'iridium et de ruthénium; tandis que le résidu en grains ne contient que des traces d'osmium et de ruthénium, et se trouve au contraire très-riche en iridium et en rhodium.

La densité des osmiures d'iridium est très-variable d'une espèce à l'autre; mais, pour la déterminer, il faut toujours opérer sur des échantillons purifiés avec le plus grand soin des substances étrangères qu'ils peuvent contenir. A cet effet, on les chauffe au blanc avec du borax dans



un creuset de terre, puis on y ajoute un poids égal d'argent grenailé. L'osmiure se rassemble dans l'argent; on nettoie le bouton avec un peu d'acide sulfurique, on le dissout dans l'acide azotique et on le lave. Quand tous les grains ne sont pas très-brillants, on peut les fondre dans du carbonate de soude au creuset de platine. Enfin, après avoir pris la densité, on concasse les grains dans un mortier d'Abich, on les passe au tamis pour enlever les parties fines, on les fait bouillir avec l'acide azotique, on lave et on sèche. Il arrive souvent qu'en prenant une seconde fois la densité on trouve un nombre beaucoup plus fort. Ainsi, avec de l'osmiure en pèpites de Russie, on a obtenu :

Après la fusion au borax et à l'argent, une densité de.....	20,2
Après la fusion au carbonate de soude.....	20,5
Enfin, après le concassage répété et le tamisage.....	20,8

(MM. H. DEVILLE ET DEBRAT.)

#### TRAITEMENT DE L'OSMIURE D'IRIDIUM.

L'osmiure d'iridium qui existe dans la mine de platine n'est pas sensiblement attaqué par l'eau régale, surtout lorsqu'il est à l'état de paillettes cristallines. Pour en retirer l'osmium et l'iridium, on peut employer une des méthodes suivantes.

##### *Première méthode.*

On mélange l'osmiure d'iridium avec son poids de sel marin, et on le soumet à l'action d'un courant de chlore; l'opération se fait dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. L'osmiure est attaqué: il se forme des chlorures doubles d'iridium et de sodium, d'osmium et de sodium; si le chlore est humide, il se produit une certaine quantité d'acide osmique qui se volatilise, et que l'on peut condenser dans de l'ammoniaque.

Les deux sels doubles d'osmium et d'iridium sont solubles dans l'eau. Le mélange, détaché du tube et mis en ébullition avec de l'acide azotique, dégage de l'acide osmique que l'on condense dans une dissolution alcaline; il ne reste plus dans la liqueur que le chlorure double de sodium et d'iridium que l'on précipite par le sel ammoniac; le sel double ammoniac-iridique donne par la calcination de l'iridium pur.

(M. WOEHLER.)

##### *Deuxième méthode.*

Le grillage de l'osmiure d'iridium offre un grand intérêt, et permet d'obtenir immédiatement à l'état de pureté de l'oxyde de ruthénium cristallisé et de grandes quantités d'acide osmique. Ce grillage doit être opéré dans l'appareil suivant. On introduit 200 grammes environ d'osmiure d'iridium, formé de paillettes et de grains, dans un tube de porcelaine que l'on place sur un fourneau long pouvant chauffer le tube au rouge vif. L'extrémité du tube qui doit laisser entrer l'air at-

mosphérique communique avec deux flacons : l'un contient une dissolution de potasse, et l'autre de l'acide sulfurique concentré. Le dernier de ces flacons porte un tube servant d'entrée à l'air atmosphérique, qui perd son acide carbonique et se débarrasse des corps organiques qu'il tient en suspension en traversant la dissolution de potasse et l'acide sulfurique : l'air ainsi purifié vient agir sur l'osmiure d'iridium, forme de l'acide osmique et de l'oxyde de ruthénium ; ce dernier oxyde cristallise et se dépose dans les parties froides du tube de grillage, tandis que l'acide osmique est entraîné dans les flacons condensateurs dont nous allons parler.

L'autre extrémité du tube de grillage se trouve en communication au moyen de bouchons, d'abord avec une série de tubes vides dans lesquels se déposent les cristaux d'acide osmique, et ensuite avec deux flacons contenant des dissolutions de potasse qui retiennent les vapeurs d'acide osmique qui ne sont pas condensées dans les tubes de verre ; enfin, l'appareil se termine par un aspirateur ordinaire à écoulement d'eau qui permet de régulariser l'entrée de l'air dans le tube.

Ainsi, l'appareil commence par des flacons destinés à purifier l'air ; il présente dans son milieu un tube de grillage ; vient ensuite une série d'appareils condensateurs ; l'appareil se termine par un aspirateur.

L'osmiure d'iridium peut perdre dans cette opération 45 pour 100 de son poids, et donner par conséquent des quantités considérables d'acide osmique.

Les cristaux d'acide osmique sont quelquefois colorés en jaune lorsque l'air n'a pas été convenablement purifié ; ils sont toujours d'une blancheur parfaite lorsqu'on remplace dans cette opération l'air atmosphérique par un courant d'oxygène.

L'oxyde de ruthénium qui s'est formé dans l'opération précédente se présente en cristaux violacés dont la forme se rapproche beaucoup de celle des cristaux d'oxyde de fer naturel.

L'osmiure d'iridium, une fois grillé, peut être employé pour préparer l'iridium et le rhodium. Dans ce but, on le calcine dans un creuset de terre avec quatre fois son poids de nitre ; cette calcination ne doit pas être poussée trop rapidement. Le résidu est repris par l'eau bouillante et filtrée ; il se forme un précipité abondant qui reste sur le filtre, et il passe à la filtration une liqueur alcaline qui par l'évaporation abandonne des cristaux octaédriques d'osmite de potasse : la formation de ce sel se comprend facilement, car l'osmium n'est jamais enlevé complètement par le grillage que nous avons décrit en premier lieu.

Le précipité qui reste sur le filtre, et qui retient encore une quantité considérable de potasse, est soumis à l'action de l'eau régale qui transforme l'iridium en chlorure double de potassium et d'iridium presque insoluble dans l'eau froide ; l'action de l'eau régale est prolongée pendant plusieurs heures. La masse est ensuite traitée par l'eau bouillante, qui dissout le chlorure double de potassium et d'iridium ; ce lavage à

L'eau bouillante est continué jusqu'à ce que les eaux ne présentent plus sensiblement de coloration brune. Ces liqueurs sont soumises à l'évaporation et donnent des cristaux octaédriques de chlorure double de potassium et d'iridium.

Le rhodium est resté sur le filtre : le précipité est soumis à la dessiccation, mélangé avec son poids de chlorure de sodium, et traité pendant trois ou quatre heures par du chlore sec sous l'influence d'une température qui ne doit pas dépasser le rouge sombre. Il se forme dans ce cas un chlorure double de rhodium et de sodium ; on reprend la masse par l'eau, qui prend une belle couleur rose et qui abandonne par l'évaporation de beaux cristaux octaédriques de chlorure double de sodium et de rhodium qui, par leur couleur, leur volume et la régularité de leur forme, ressemblent entièrement à l'alun de chrome. (FREMY.)

#### *Troisième méthode.*

On a proposé d'attaquer l'osmiure d'iridium, sans le pulvériser préalablement, par un mélange à parties égales de potasse caustique et de chlorate de potasse en fusion. La masse se boursouffle fortement et devient presque noire tout en s'épaississant de plus en plus de manière à se solidifier à la fin de l'opération. Dans ce mode d'attaque, il ne se produit pas de vapeurs d'acide osmique tant que la masse n'est pas solide ; c'est seulement à partir de cet instant qu'il commence à s'en dégager une petite quantité.

En traitant par l'eau la masse ainsi obtenue, on a une dissolution jaune-orangé qui contient de l'osmium et du ruthénium, et un précipité bleu-noir que l'on peut facilement séparer par lévigation de l'osmiure d'iridium non attaqué. (MM. FAITZSCHE ET STRAUVE.)

#### *Quatrième méthode.*

On prend de l'osmiure très-fin ou bien on le pulvérise après l'avoir allié à quatre ou cinq fois son poids de zinc qu'on chasse ensuite par la chaleur ; on mélange 1 partie de cet osmiure divisé et passé au tamis de soie avec 5 parties en poids de bioxyde de baryum, qu'on a soin de peser très-exactement, afin de pouvoir le précipiter plus tard en entier par un poids connu d'acide sulfurique. Ce mélange intime est chauffé, à la température de fusion de l'argent, dans un creuset de terre que l'on ferme aussi bien que possible. Après une ou deux heures, on trouve dans le creuset une matière noire, homogène, que l'on divise grossièrement et que l'on introduit dans une cornue de verre où on la fait bouillir avec de l'eau régale formée de 8 parties d'acide chlorhydrique et de 1 partie d'acide azotique ordinaire. On condense dans un récipient les vapeurs d'acide osmique qui se dégagent, et, quand tout cet acide a distillé, on sépare le récipient de la cornue. Le liquide renfermé dans ce récipient

est soumis à une seconde distillation, et le produit de cette deuxième opération est recueilli dans de l'ammoniaque diluée. On obtient ainsi de l'osmiate d'ammoniaque qu'on sursature par l'acide sulfhydrique, puis on porte à l'ébullition la liqueur contenant le sulfure d'osmium et on filtre. Le sulfure d'osmium est réduit, à la température de fusion du nickel, dans un creuset de charbon enfermé lui-même dans un autre de terre réfractaire. On obtient un métal brillant, d'un bleu plus clair que celui du zinc, en petits fragments qui se divisent avec une grande facilité. Si on veut l'avoir encore plus métallique et plus dense, on peut le chauffer à la température de fusion du rhodium. Alors sa densité est égale à 21,3.

Cet osmium est sans odeur; on peut le chauffer à la température de fusion du zinc sans qu'il répande de vapeurs d'acide osmique; mais à une température plus élevée, il devient combustible.

La liqueur restée dans la cornue, et débarrassée de l'acide osmique, est traitée par la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire à la précipitation de la baryte. Les chlorures métalliques dissous ont une couleur rouge-jaunâtre très-foncée; on les évapore après avoir ajouté un excès d'acide chlorhydrique, et à la fin on introduit du sel ammoniac en morceaux de manière à saturer la liqueur, et en quantité bien supérieure à ce qui est nécessaire pour précipiter l'iridium. On évapore au bain-marie jusqu'à ce que toute odeur acide ait disparu; on lave avec une solution concentrée de sel ammoniac qui enlève le rhodium et les métaux étrangers au platine. Il reste sur le filtre le sel rose de ruthénium de M. Claus, et surtout du chlorure d'iridium ammoniacal noir, qui est séché et calciné au rouge naissant. On obtient alors une mousse métallique à laquelle l'eau régale enlève tout le platine et une partie de l'osmium qu'elle contient.

Cette poudre d'iridium est fondue dans un mélange de nitre et de potasse, lavée avec soin, et chauffée au blanc dans un creuset de charbon, ce qui l'agglomère, et enfin portée dans un petit four en chaux, où elle est fondue et purifiée en même temps du reste de l'osmium, au milieu d'une atmosphère oxydante. (MM. H. DEVILLE ET DEBRAY.)

#### TRAITEMENT DU RÉSIDU DE LA MINE DE PLATINE.

La deuxième méthode exposée pour le traitement de l'osmiure d'iridium peut aussi être employée pour extraire du résidu de la mine de platine les métaux qu'elle renferme; elle donne, comme on l'a vu, l'osmium à l'état d'acide osmique et d'osmiate de potasse; le ruthénium à l'état d'oxyde de ruthénium cristallisé; l'iridium sous la forme de chlorure double de potassium et d'iridium, et enfin le rhodium à l'état de chlorure double de sodium et de rhodium. La cristallisation facile de ces différents composés simplifie beaucoup le traitement dont nous avons exposé le principe. (FREMY.)

On a récemment fait connaître un nouveau procédé d'extraction des métaux des résidus platinifères.

Ce procédé comprend trois opérations successives :

1° *Mise en dissolution des résidus.* — Les résidus bruts sont fondus sans aucune préparation avec trois fois leur poids d'un mélange à parties égales de soude et d'azotate de soude. La fusion s'effectue au rouge vif dans un vase de fer à parois épaisses. Le mélange indiqué oxyde tout ce qui est oxydable et désagrège toutes les gangues qu'il dissout en partie. On coule la masse fondue dans des lingotières de fonte, et, après solidification, elle est concassée et mise à bouillir avec une quantité d'eau suffisante pour qu'on obtienne une forte solution de soude pouvant maintenir en dissolution tous les acides gélatineux. Elle renferme en outre l'osmium à l'état d'osmiate ; on le sépare des oxydes insolubles et de l'osmiure d'iridium inattaqué, puis on le sursature par l'acide chlorhydrique. Les oxydes et l'osmiure non dissous sont dépouillés par lixiviation de l'excès d'alcali qui les imprègne ; puis on les traite par l'eau régale, qui dissout le fer, le cuivre, le plomb, l'iridium, le rhodium, le platine et le ruthénium, et laisse l'osmiure d'iridium. On décante, on évapore pour chasser l'excès d'eau régale, et on reprend par l'eau et l'acide chlorhydrique.

2° *Précipitation des liqueurs par l'acide sulfhydrique.* — Les deux liqueurs ainsi obtenues (la précédente et celle qui renferme l'osmium) sont précipitées par l'acide sulfhydrique. On a soin d'élever leur température à 70° environ, et de maintenir pendant quinze heures le courant de gaz sulfhydrique. L'opération est terminée quand l'eau-mère n'a plus qu'une teinte jaunâtre fort légère, due à un peu de sulfure d'iridium soluble. Cette eau-mère, séparée des sulfures précipités, est mise dans une cuve avec des barreaux de fer auxquels elle abandonne un peu d'iridium. On égoutte les sulfures sur de grands filtres en toile.

3° *Purification et traitement des sulfures.* — La masse des sulfures, séparée ainsi du fer et de tous les corps non précipités par l'acide sulfhydrique, renferme, outre les sulfures des métaux du platine, une forte proportion de soufre et de sulfures de cuivre et de plomb. Pour enlever ces derniers corps, on a recours à l'acide sulfurique concentré, qui les transforme en acide sulfureux et en sulfates, tandis qu'il n'agit pas sur les sulfures des métaux précieux.

Quand, après une ébullition prolongée, il ne se dégage plus d'acide sulfureux, c'est que l'affinage est complet. Il ne reste plus qu'un peu de sulfate de plomb qui se séparera plus tard de lui-même. Les métaux précieux se trouvent alors dans un état tel, que l'acide azotique seul ou l'eau régale les dissolvent parfaitement.

On dissout donc les sulfures dans l'eau régale. Elle ne doit pas être préparée à l'avance, car son action serait trop soudaine. On commence par mettre de l'acide azotique de force moyenne et peu à peu ; quand l'effervescence est passée, on ajoute l'acide chlorhydrique, on chauffe

lentement d'abord, puis jusqu'à l'ébullition. On sépare enfin cette dissolution d'un peu de chlorure de plomb qui se dépose, et l'on traite ensuite par le sel ammoniac, selon la méthode ordinaire, pour séparer les différents métaux contenus dans la mine de platine. (M. A. GUYARD.)

Nous décrirons encore trois modes de traitement proposés pour séparer les métaux qui accompagnent le platine dans ses minerais ou dans les résidus de son extraction.

Le premier s'appuie sur l'action qu'exerce sur ces métaux l'azotate de potasse, et sur la différence de solubilité des chlorures doubles qu'ils forment avec le potassium; il a été proposé, ainsi que le second, par M. Wolcott Gibbs.

Le chloro-platinate de potassium ou d'ammonium n'est pas modifié profondément par l'action des azotites.

L'acide osmique se transforme, sous l'influence de l'azotite de potasse, en osmite de potasse, qui se sépare en cristaux d'un rouge grenat. On peut évaporer la solution à sec sans craindre de pertes dues à la volatilité de l'acide osmique; il faut seulement éviter la présence des matières organiques, qui donneraient naissance à du sesquioxyde d'osmium. L'azotite de potasse ne paraît pas agir sur le chlorure double d'osmium et de potassium.

Les chlorures doubles d'iridium, traités par l'azotite de potasse, se colorent en vert-olive, surtout à chaud, et il se forme, par le refroidissement, des cristaux de chlorure double combiné à de l'azotite de potasse,  $2(\text{KCl}, \text{Ir}^2\text{Cl}^2)$ ,  $(\text{KO}, \text{AzO}^3)$ .

Si l'on ajoute un excès d'azotite, la liqueur devient jaune et l'iridium se dépose à l'état d'une poudre blanche très-dense, presque insoluble dans l'eau bouillante, inattaquable par l'acide chlorhydrique bouillant. L'azotite de soude donne un sel double soluble, non précipitable par les sulfures alcalins. Les sels correspondants de platine sont solubles dans l'eau et dans les acides.

Le sesquichlorure de rhodium, traité par l'azotite de potasse, donne une poudre cristalline jaune-orangé, fort peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique; ce qui reste dissous dans la liqueur primitive peut être précipité par l'alcool. Les sulfures alcalins précipitent ces sels en brun foncé, le dépôt est soluble dans un excès de sulfure.

On sait, d'après M. Fischer, que les chlorures de palladium donnent avec l'azotite de potasse deux sels doubles, que l'alcool précipite de leur solution aqueuse.

Le sesquichlorure de ruthénium ou les chlorures doubles de ce métal, traités par l'azotite de potasse, se colorent en rouge, mais sans donner de précipité. Si, à cette solution, on ajoute un sulfure alcalin, après avoir rendu la liqueur alcaline, on obtient une coloration cramoisie très-intense, qui ne se produit avec aucun des autres métaux du platine; si ces derniers dominent, on évapore à sec et l'on reprend le résidu

par l'alcool, qui dissout l'azotite double de ruthénium et de potasse.

*Séparation du platine et de l'iridium.* — Les deux métaux ramenés à l'état de chlorures doubles, sont traités par une solution étendue d'azotite de potasse jusqu'à ce que la liqueur devienne d'un vert foncé; on décante, et on traite ce résidu de la même manière, jusqu'à ce que la coloration verte cesse de se produire. La liqueur verte étant évaporée, donne des cristaux du composé  $3\text{KCl}, \text{Ir}^2\text{Cl}^3, 6\text{HO}$ . Il vaut mieux employer l'azotite de soude que l'azotite de potasse; dans ce cas, après avoir neutralisé par du carbonate de soude, on obtient le chlorure double:  $3\text{NaCl}, \text{Ir}^2\text{Cl}^3, 24\text{HO}$ .

Le résidu, formé de chloro-platinate de potassium, contient à la vérité encore un peu d'iridium, mais le sel d'iridium, que l'on a séparé, est exempt de platine, s'il n'y a pas dans le mélange d'autres métaux du même genre.

Dans ce dernier cas, on opère de même pour séparer la plus grande partie du platine; puis on fait bouillir, avec un excès d'azotite de soude, la liqueur filtrée renfermant le chlorure double d'iridium, jusqu'à ce que cette liqueur soit devenue jaune, puis on précipite le platine par du sulfure de sodium; on cesse d'en ajouter lorsqu'il commence à se dissoudre un peu de précipité; on acidifie alors la liqueur et on filtre. Le sulfure de platine reste sur le filtre, tandis que l'iridium n'est pas précipité.

*Platine et ruthénium.* — Ces deux métaux ramenés à l'état de chlorures de potassium, se séparent à peu près complètement en traitant ces sels par une solution concentrée de chlorure de potassium; le ruthénium se dissout, tandis que le chloro-platinate reste insoluble. Pour enlever tout le platine à la solution du sel de ruthénium, on la traite par de l'azotite de potasse, on évapore à sec et on reprend le résidu par de l'alcool absolu; celui-ci ne dissout que le ruthénium et une trace de platine qu'on enlève en évaporant la solution alcoolique, reprenant par l'acide chlorhydrique, ajoutant un excès de sel ammoniac et traitant le chlorure double ainsi obtenu par le bichlorure de mercure; il se forme un précipité cristallin,  $2(\text{AzH}^3), \text{RuCl}, \text{HgCl}$ , exempt de platine.

*Iridium et ruthénium.* — Pour séparer ces deux métaux, on traite leur solution par l'azotite de soude additionné de carbonate, jusqu'à ce qu'elle soit devenue d'un jaune orangé; on y ajoute ensuite peu à peu du sulfure de sodium, pour redissoudre le sulfure de ruthénium qui s'est formé; puis on acidifie la liqueur.

Le sulfure de ruthénium est lavé à l'eau bouillante, et dans la liqueur filtrée, l'iridium est transformé en sel double ammoniacal. Quant au sulfure de ruthénium, on le fait passer à l'état de chlorure double ammonio-mercurique, et on calcine ce dernier dans un courant d'hydrogène.

On peut séparer complètement le chlorure de ruthénium du chlorure d'iridium en faisant bouillir leur solution avec un excès d'azotite et de carbonate de potasse, évaporant à sec et reprenant le résidu par de l'alcool absolu, qui dissout l'azotite double de ruthénium et de potasse; le

sel d'iridium, qui reste insoluble, est transformé en chlorure double.

*Iridium et rhodium.* — Ces deux métaux peuvent être séparés comme les deux précédents, en les précipitant par le sulfure de sodium; on traite le sulfure de rhodium et on le sépare de l'iridium ainsi qu'on le fait pour le sulfure de ruthénium.

*Rhodium et ruthénium.* — On opère comme pour la séparation du platine et du ruthénium, l'azotite de potasse et de rhodium est insoluble dans l'alcool absolu, et on le sépare de cette manière du sel correspondant de ruthénium. L'azotite double de rhodium étant transformé en chlorure double, on le traite une seconde fois par l'azotite de potasse, pour lui enlever les dernières traces de ruthénium.

L'osmium peut être facilement séparé des autres métaux du platine par volatilisation.

Le palladium se sépare sans difficulté en vertu de la solubilité de son chlorure double de potassium dans le chlorure de potassium.

*Séparation de tous les métaux du platine, sauf l'osmium et le palladium.* — Tous ces métaux, amenés à l'état de chlorures, doivent être traités par l'eau bouillante renfermant du carbonate de soude et la moitié environ de leur poids d'azotite de soude; on répète ce traitement jusqu'à ce que l'eau ne se colore plus en vert; le résidu est formé presque entièrement d'oxyde de fer; la liqueur filtrée renferme les sesquichlorures de rhodium et d'iridium, les chlorures du platine, ainsi que du bichlorure de ruthénium. Le chlorure de platine se sépare presque totalement par le refroidissement, à l'état de chloro-platinate de potassium renfermant un peu du composé  $KCl, IrCl^2$ .

On fait bouillir la liqueur filtrée avec un excès d'azotite de soude jusqu'à ce qu'elle soit devenue orangée, puis on y ajoute du sulfure de sodium, et enfin, on l'acidule par l'acide chlorhydrique. On filtre les sulfures et la liqueur filtrée ne renferme plus que l'iridium; cependant, il faut quelquefois lui faire subir un second traitement au sulfure de sodium.

On dissout dans l'eau régale les sulfures de platine, de rhodium et de ruthénium ainsi obtenus, on évapore à sec et l'on reprend par l'eau. Dans la liqueur filtrée, les métaux sont précipités par le zinc, puis on les chauffe dans un courant de chlore, en présence du chlorure de potassium. Les chlorures doubles résultants sont ensuite transformés en azotites doubles qu'on reprend par l'alcool absolu qui dissout l'azotite double de ruthénium.

Enfin, on sépare le platine du rhodium.

S'il y avait eu de l'iridium précipité avec les sulfures, ce qui ne doit pas arriver, il faudrait, après avoir séparé le ruthénium, traiter de nouveau le reste par l'azotite de soude et du sulfure de sodium, afin d'amener l'iridium à l'état de dissolution, à l'exclusion du platine et du rhodium.

M. Gibbs a fait connaître une modification de ce procédé de séparation du rhodium, du platine et du ruthénium à l'état de sulfures. Il chauffe



ces sulfures avec du carbonate et de l'azotate de potasse, dans un creuset de porcelaine, traite par de l'acide chlorhydrique le produit de la calcination, de manière à dissoudre les oxydes métalliques formés, et précipite la potasse par l'acide sulfurique. Le rhodium peut alors être précipité par le chlorure de lutéo-cobaltiaque et la séparation continuée comme on l'indiquera plus bas.

Le second procédé proposé par M. Gibbs comporte les opérations suivantes :

*Séparation des métaux de la mine de platine.* — On fait bouillir avec de l'eau le mélange de chlorures doubles obtenu par l'addition du chlorure de potassium ou d'ammonium au mélange des chlorures, après volatilisation de l'osmium, et on ajoute de l'azotite de potasse pour transformer tout le bichlorure d'iridium en sesquichlorure, puis on neutralise par la soude. La solution d'un vert olive, filtrée après refroidissement, ne renferme que fort peu de chloro-platinate et de chloro-ruthéniate de potassium, si le lavage du précipité a été fait à l'eau froide ; par contre, elle renferme les chlorures doubles :



En ajoutant à cette liqueur une solution de chlorure de lutéo-cobaltiaque ( $\text{Cb}^3\text{Cl}^3, 6\text{AzH}^3$ ), il se forme un abondant précipité jaune pâle qu'on lave à l'eau bouillante, puis à l'acide chlorhydrique dilué et bouillant. Ce précipité contient les composés :



La liqueur filtrée, étant évaporée au bain-marie, abandonne les combinaisons solubles :



Le palladium forme aussi une combinaison avec le chlorure de lutéo-cobaltiaque ; elle se sépare en petits grains orangés ayant pour formule :



Les composés insolubles d'iridium et de rhodium avec le lutéo-cobaltiaque sont portés à l'ébullition avec de la potasse, jusqu'à expulsion de toute l'ammoniaque ; on dissout dans l'acide chlorhydrique le précipité devenu noir et on évapore la solution à siccité ; le résidu étant repris par de l'alcool absolu abandonne à celui-ci du chlorure de cobalt, tandis que les chlorures doubles  $3\text{KCl}, \text{Ir}^3\text{Cl}^3$  et  $3\text{KCl}, \text{Rh}^3\text{Cl}^3$  restent insolubles ; on les sépare alors par l'azotite de soude et le sulfure de sodium.

La liqueur filtrée renfermant les combinaisons solubles de lutéo-cobaltiaque étant évaporée presque à sec, traitée par la potasse, puis par l'acide chlorhydrique, abandonne, après dessiccation, le chlorure de cobalt à l'alcool absolu ; puis on sépare le ruthénium du platine par l'azotite de soude.

Pour ménager l'emploi du chlorure de lutéo-cobaltiaque, M. Gibbs se borne à le faire servir à la séparation du rhodium ; à cet effet, il modifie ainsi le procédé ci-dessus.

On broie très-fin le mélange des chlorures doubles ; on lave la poudre avec de petites quantités d'eau froide jusqu'à ce qu'on ait retiré tout le ruthénium. La solution contient alors les chlorures  $\text{RuCl}_2$  —  $\text{Ru}^2\text{Cl}^2$  —  $\text{Rh}^2\text{Cl}^2$  et  $\text{IrCl}^2$  combinés à du chlorure de potassium, ainsi que des traces de chloro-platinat. Le chlorure d'iridium étant ramené à l'état de sesquichlorure par l'azotite de soude, on précipite le rhodium par le chlorure de lutéo-cobaltiaque et l'on traite le précipité comme il vient d'être indiqué.

Lorsqu'on traite le chlorure d'iridium  $\text{IrCl}^2$  par le chlorure de lutéo-cobaltiaque, on obtient un précipité jaune ( $\text{Cb}^2\text{Cl}^2, 3\text{AzH}^3$ ),  $3\text{IrCl}^2$  ; mais ce précipité se dissout facilement par l'addition de l'azotite de soude, par suite de la transformation du bichlorure d'iridium en sesquichlorure. D'après M. Gibbs, cette réaction serait très-bonne pour séparer l'iridium du platine.

Le troisième procédé de séparation des métaux des résidus platinifères appartient à M. Martius.

Après une pulvérisation et une lévigation destinées à séparer les grains les plus gros d'osmiure d'iridium, la poudre est calcinée légèrement dans un creuset fermé, puis mélangée avec une partie de plomb en grenaille fine et 1 partie  $1/2$  de litharge, et fondue dans un creuset de fer épais à une forte température rouge. Le culot de plomb, débarrassé des scories adhérentes, est traité par l'acide azotique étendu d'une fois et demie son volume d'eau. Le résidu est formé d'iridium, de rhodium et de ruthénium en poudre noire, d'osmiure d'iridium en paillettes qui peuvent être séparées par lévigation. L'osmiure d'iridium est fondu avec du zinc dans un creuset de charbon qu'on chauffe jusqu'à volatilisation du zinc ; l'osmiure reste sous la forme d'une poudre noire qui est portée au rouge dans un courant d'hydrogène pour chasser l'osmium, que l'on recueille à l'état d'acide osmique dans un récipient refroidi.

Le résidu de cette calcination et celui de l'attaque du culot de plomb réunis sont mélangés avec leur poids de chlorure de sodium et traités par le chlore d'après la méthode de M. Wœbler (voir page 1348). La solution est additionnée d'acide chlorhydrique et du quart de son volume d'acide azotique, puis elle est distillée de manière à être réduite au tiers. On condense l'acide osmique dans l'ammoniaque.

La solution encore chaude est précipitée par le chlorhydrate d'ammoniaque ; après plusieurs jours, la liqueur surnageante est décantée ; elle renferme des traces d'iridium, de rhodium et d'or. On lave le précipité avec une solution saturée de sel ammoniac aussi longtemps que celle-ci se colore en rouge ; les eaux de lavage contiennent tout le rhodium.

Le résidu, formé de chlorure double d'iridium et d'ammonium mé-

langé avec les chlorures doubles ammoniacaux du platine et du ruthénium, est fondu avec une fois et demie son poids de cyanure de potassium, dans un creuset de porcelaine. On verse la masse fondue sur une plaque de porcelaine et on la dissout dans la plus faible quantité d'eau possible. La solution, additionnée à chaud d'une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour décomposer tout le cyanure alcalin libre, est ensuite précipitée par le sulfate de cuivre. Le précipité violet, formé principalement de platino-cyanure et d'iridio-cyanure de cuivre, est lavé à l'eau bouillante, puis décomposé par une solution bouillante de baryte caustique.

On sépare très-facilement par cristallisation les cyanures doubles de baryum contenus dans la solution. Le platino-cyanure est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, et il cristallise avant le sel d'iridium. Ce dernier est blanc et se distingue avec facilité du platino-cyanure.

Les petites quantités de ruthénio-cyanure de potassium se trouvent dans les eaux-mères du sel d'iridium.

Les fabricants de platine obtiennent encore un résidu qui se produit dans les circonstances suivantes :

L'eau régale, en agissant sur la mine de platine, attaque une certaine quantité de rhodium qui se dissout dans la liqueur acide à cause de la présence du platine. Cette dissolution est évaporée presque à sec, puis reprise par l'eau et précipitée par le sel ammoniac ; dans ce cas, le rhodium ne se précipite pas par le sel ammoniac, mais retient une certaine quantité de platine que les fabricants retirent en introduisant dans la liqueur, qui n'est plus précipitée par le sel ammoniac, une lame de fer, qui détermine la précipitation du platine et du rhodium. Ils reprennent ce dépôt par une eau régale faible qui dissout le platine et laisse le rhodium. Le nouveau résidu dont nous parlons ici est, comme on le voit, du rhodium presque pur ; aussi, en le mélangeant avec du chlorure de sodium et en le soumettant à l'action du chlore sec, on obtient une masse qui, reprise par l'eau et soumise à l'évaporation, abandonne de beaux cristaux octaédriques de chlorure double de sodium et de rhodium.

#### ANALYSE DES MINÉRAIS DE PLATINE.

Les différents minerais de platine connus jusqu'à présent, contiennent tous les mêmes principes, bien que dans des proportions un peu variables. Ces principes, rangés d'après leur quantité relative, sont : le platine, le fer, l'iridium, le cuivre, le rhodium, le palladium et l'osmium. L'iridium et l'osmium se trouvent dans le minerai de platine à deux états différents : ou bien positivement alliés avec les autres métaux, ou seulement mélangés dans la masse en petites particules d'osmiure d'iridium. Dans le premier cas, ils se dissolvent en même temps que le platine, quand on traite le minerai par l'eau régale ; dans le dernier, ils restent

indissous sous forme de petites écailles blanches, brillantes, si fines et si légères qu'on peut les étendre sur la peau. — Le ruthénium ne semble pas exister dans la dissolution du minerai de platine ; mais il paraît être seulement une partie constituante de l'osmium d'iridium qui, cependant, contient très-souvent aussi du platine.

Trois méthodes ont été proposées pour l'analyse des minerais de platine : 1<sup>e</sup> la méthode de Berzelius ; 2<sup>e</sup> la méthode de M. Claus ; 3<sup>e</sup> celle de MM. Deville et Debray. Nous citerons encore la méthode particulière suivie à la Monnaie de Saint-Pétersbourg, et qui est due à M. Doebereiner.

#### MÉTHODE DE BERZELIUS.

Berzelius recommande d'abord de séparer mécaniquement les grains qui se distinguent les uns des autres par leur apparence, et d'essayer ensuite si le barreau aimanté en attire quelques-uns. Le sable platinifère contient souvent, outre les petites écailles de fer métallique découvertes par M. Osann, des alliages de fer et de platine qui non-seulement sont attirés par l'aimant, mais qui possèdent même la polarité. Ces grains ont une autre composition que les grains non magnétiques ; on les sépare au moyen de l'aimant, et on détermine leur proportion. On traite alors le minerai par l'acide chlorhydrique étendu, qui débarrasse ces grains de l'enduit d'oxyde de fer qui les recouvre souvent, et dissout le fer métallique. La quantité de fer obtenue par ce moyen est déterminée, et le minerai purifié est séché sur un bain de sable chaud.

Berzelius prend ensuite 2 grammes de la matière qu'il dissout par l'eau régale dans une cornue de verre à laquelle est adapté un récipient que l'on a soin de maintenir froid. En chauffant, l'acide distille et entraîne une petite quantité de substances dissoutes. Quand la liqueur est arrivée à la consistance sirupeuse, on arrête la distillation, et la masse saline est reprise par le moins d'eau possible, puis on décante avec précaution. Le résidu est mêlé avec l'acide recueilli dans le récipient et distillé une seconde fois. Tout ce qui avait échappé à la dissolution, se dissout alors ordinairement. Si la liqueur distillée n'est pas incolore, on recommence une troisième fois l'opération. Cette liqueur contient de l'acide osmique, dont on perd une petite partie en redistillant ; mais cette perte est toujours très-petite.

Après avoir étendu d'eau la liqueur distillée, on la sature à peu près par l'ammoniaque caustique ou par l'hydrate de chaux, puis on la traite par l'acide sulfhydrique. Aussitôt qu'elle en est saturée, on bouche le flacon qui la contient, et on la laisse s'éclaircir pendant un ou deux jours. Il se dépose du sulfure d'osmium, qu'on jette sur un filtre pesé d'avance, et qu'on pèse après l'avoir lavé et desséché. On pourrait réduire ce sulfure par l'hydrogène pour doser l'osmium qu'il contient, mais Berzelius a trouvé qu'il renfermait toujours de 50 à 52 pour 100 du mé-

tal, et cette approximation suffit, vu la quantité extrêmement faible de sulfure obtenu.

Il arrive quelquefois que, après la dissolution de la masse saline, la liqueur sent le chlore, ce qui provient de la décomposition du perchlorure de palladium. Il faut, dans ce cas, laisser digérer jusqu'à ce que toute odeur de chlore ait disparu. Si la liqueur se troublait, cela viendrait de la séparation d'une certaine quantité d'oxyde de palladium qu'il faudrait chercher à redissoudre par l'acide chlorhydrique. On filtre la liqueur sur un filtre pesé d'avance, qui retient les matières insolubles, telles que l'osmiure d'iridium, le sable et d'autres substances qui n'ont pu être séparées avant l'analyse. Quelquefois, on obtient encore une poudre noire d'oxyde d'iridium qui passe à travers le filtre. La formation de cette poudre est un inconvénient qu'on évite, en employant une eau régale ne renfermant pas trop d'acide azotique.

La liqueur filtrée et séparée du sulfure d'osmium est mélangée avec le double de son volume d'alcool d'une densité égale à 0,833 ; puis on précipite le mélange par une solution aqueuse de chlorure de potassium. Le précipité est composé des sels doubles que forme le chlorure de potassium avec les chlorures de platine, d'iridium, de sodium et de palladium (ce dernier en quantité extrêmement faible). Il est d'un beau jaune citron, s'il ne contient pas d'iridium, mais il a toutes les nuances du rouge, du jaune brun, jusqu'au rouge cinabre, dans le cas contraire. On le recueille sur un filtre et on le lave avec de l'alcool à 0,60, auquel on ajoute une petite quantité d'une dissolution concentrée de chlorure de potassium. On doit continuer le lavage jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne donne plus aucun précipité par l'action de l'acide sulfhydrique.

Les opérations analytiques se divisent ensuite en deux parties : 1° *traitement du précipité lavé*, et 2° *traitement de la liqueur alcoolique*.

1° *Traitement du précipité lavé*. — Le précipité, lavé et desséché, est mélangé très-exactement avec un poids égal de carbonate de soude. Le filtre est brûlé, et les cendres sont ajoutées au mélange avec un peu de sel de soude. Le tout est chauffé dans un creuset de porcelaine jusqu'à ce que la masse soit devenue noire. Les sels doubles alcalins sont ainsi décomposés, et le platine est réduit à l'état métallique, tandis que le rhodium et l'iridium restent oxydés, ce qui permet de les séparer du platine par la dissolution.

La masse saline calcinée est traitée par l'eau. Lorsque la plus grande partie du sel est enlevée, on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu pour débarrasser les oxydes du rhodium et de l'iridium de la soude qu'ils retiennent. On les lave, on les calcine après dessiccation. Le filtre est brûlé à part et le poids des cendres est défalqué ; on pèse la masse, qui est ensuite fondue dans un creuset de platine avec cinq ou six fois son poids de bisulfate de potasse. On répète ce traitement plusieurs fois, tant que le fondant se colore.

On peut déterminer de deux manières la quantité de rhodium : 1° On

lave, on calcine et on pèse le platine non dissous, et la perte donne l'oxyde de rhodium qui contient 81 pour 100 de métal; 2° on ajoute à la dissolution du sel acide de rhodium un excès de carbonate de soude, et, après évaporation à sec, on calcine le sel dans un creuset de platine : en traitant ensuite par l'eau le résidu de la calcination, l'oxyde de rhodium reste indissous; on le réduit par l'hydrogène et on pèse le métal obtenu. Le rhodium ainsi déterminé contient quelquefois du palladium, que l'on enlève au moyen de l'eau régale. Dans la liqueur neutre on précipite ce dernier métal par le cyanure de mercure.

Après que le rhodium a été ainsi séparé, on traite la masse métallique par l'eau régale assez étendue pour qu'elle ne dissolve que le platine. On décante, et le résidu est traité par une eau régale concentrée et mélangée de chlorure de sodium; puis on évapore à sec.

En dissolvant dans l'eau la masse desséchée, l'oxyde d'iridium reste comme résidu. On doit, pour séparer la dissolution de platine, se servir comme eau de lavage, d'une dissolution étendue de chlorure de sodium, et, pour se débarrasser de ce dernier sel, terminer le lavage au moyen d'une dissolution étendue de chlorhydrate d'ammoniaque dont on chasse le reste par la calcination. Le résidu, lavé et calciné avec le filtre, est réduit par l'hydrogène. La dissolution du sel de soude qui contient de l'iridium est mélangée avec du carbonate de soude, évaporée à sec, puis calcinée. On obtient un mélange de platine et d'oxyde d'iridium dont on sépare le sel par des lavages, et que l'on traite ensuite par l'eau régale qui dissout le platine et laisse l'oxyde d'iridium comme résidu insoluble.

L'ammoniaque caustique précipite encore de la dissolution une trace d'oxyde brun d'iridium qui n'est cependant pas tout à fait exempt de platine. Cet oxyde est réduit, et le métal est ajouté au premier. Pour obtenir le poids du platine, il faut retrancher du poids commun du platine, de l'oxyde d'iridium et de l'oxyde de rhodium, le poids de l'oxyde de rhodium. On doit ajouter à l'iridium obtenu 13 pour 100 de son poids, pour avoir le poids de l'oxyde que l'on soustrait encore du poids restant. En réduisant ensuite le platine de ses dissolutions, on allongerait inutilement les opérations, sans rien gagner en certitude.

2° *Traitement de la liqueur alcoolique.* — On traite cette liqueur par l'acide sulfhydrique qui précipite les sulfures d'iridium, de rhodium, de palladium et de cuivre. La liqueur filtrée contient du fer, un peu d'iridium et de rhodium, avec des traces de manganèse. Par l'évaporation de l'alcool, il se dépose un sulfure qui a l'aspect d'un corps gras, une odeur fétide, et que l'on sépare de la dissolution. On évapore celle-ci dans un creuset de platine jusqu'à siccité, et, dans le creuset, on met les sulfures humides. Après le grillage, on verse sur la masse de l'acide chlorhydrique concentré qui dissout du sulfate basique de cuivre et du sulfate basique de palladium. Les oxydes de rhodium et d'iridium et un peu de platine restent dissous.

On additionne la solution chlorhydrique de chlorure de potassium et d'acide azotique, et on évapore à sec : la masse brune ainsi obtenue est composée de chlorure de potassium, de chlorure double de cuivre et de potassium, et de la combinaison du perchlorure de palladium avec le chlorure de potassium. Les deux premiers sels sont enlevés par l'alcool de 0,833 de densité, qui les dissout ; le sel de palladium, au contraire, reste comme résidu. Il contient 28,64 pour 100 de ce métal.

La dissolution alcoolique du sel de cuivre contient une trace de palladium que l'on peut entièrement négliger.

Les sulfures grillés que l'acide chlorhydrique ne dissout pas, sont fondus avec du bisulfate de potasse, en répétant l'opération tant que le fondant prend une coloration. On les traite, comme il vient d'être indiqué, pour en séparer un reste de palladium qui s'y trouve ordinairement. La masse épuisée par le bisulfate de potasse, est traitée par l'eau régale, qui dissout un peu de platine et laisse de l'oxyde d'iridium insoluble.

La liqueur évaporée, dans laquelle on a précipité les sulfures par l'acide sulfhydrique, contient du protochlorure de fer, un peu d'iridium et de rhodium et une trace de manganèse. On précipite le fer par l'ammoniaque, après l'avoir fait passer au maximum d'oxydation ; mais ce précipité de sesquioxyde de fer contient de l'iridium et du rhodium, tous les deux sous un état tel, que l'acide chlorhydrique les dissout avec l'oxyde de fer. On réduit ce dernier par l'hydrogène et on dissout le métal dans l'acide chlorhydrique. Il reste comme résidu une poudre noire que l'on calcine à l'air libre, et dont on retranche le poids de celui du sesquioxyde de fer ; du reste on déduit la quantité de fer.

La liqueur précipitée par l'ammoniaque contient encore de l'iridium et du rhodium. Après y avoir ajouté une quantité de carbonate de soude suffisante pour décomposer les sels ammoniacaux, on l'évapore jusqu'à siccité et on calcine le résidu au rouge faible. On dissout le sel dans l'eau, qui laisse pour résidu les deux oxydes métalliques. La quantité de manganèse contenue dans ces oxydes est à peine assez forte pour être reconnue. Pour séparer ce manganèse des oxydes lavés, on les traite par l'acide chlorhydrique.

Afin d'éviter un trop grand nombre de petites opérations, Berzelius conseille de réserver les oxydes de rhodium et d'iridium que l'on a séparés du sesquioxyde de fer et de la masse saline, jusqu'au traitement des sulfures par le bisulfate de potasse, auxquels on les ajoute pour les analyser avec eux.

#### MÉTHODE DE M. CLAU.

Cette méthode, que M. Claus a fait connaître plus de vingt-cinq ans après celle de Berzelius, présente sur cette dernière l'avantage d'être plus simple, et permet ainsi d'éviter plusieurs causes d'erreur ; elle s'appuie surtout sur les faits suivants :

1° Le composé de chlorure de platine et de chlorhydrate d'ammoniaque, ainsi que les sels analogues d'iridium, d'osmium, de ruthénium et la combinaison double de sesquichlorure de ruthénium et de chlorhydrate d'ammoniaque, sont insolubles dans une dissolution aqueuse concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque.

2° Les sels doubles formés par le chlorhydrate d'ammoniaque avec les sesquichlorures de l'iridium et du rhodium et le protochlorure de palladium sont solubles dans une dissolution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque.

3° La combinaison double du bichlorure d'iridium et du chlorhydrate d'ammoniaque est transformée par l'acide sulfhydrique en un sel double du même chlorhydrate et de sesquichlorure d'iridium.

M. Claus opère sur 10 grammes de minerai et divise l'opération en deux phases principales : 1° purification mécanique du minerai et dissolution dans l'eau régale ; 2° séparation des métaux à l'état isolé.

1° *Purification mécanique du minerai et dissolution dans l'eau régale.* —

M. Claus effectue cette première partie de l'opération de la même manière que Berzelius, et détermine comme ce dernier la quantité d'osmium dans la matière qui a passé à la distillation.

2° *Séparation des métaux à l'état isolé.* — La dissolution du platine, séparée du résidu, est évaporée à sec au bain-marie dans une capsule de porcelaine, et chauffée pendant quelque temps au bain de sable à une température de 140 à 150°, afin d'y transformer le bichlorure d'iridium en sesquichlorure. On ajoute un peu d'acide chlorhydrique et on dissout le tout dans l'eau, puis on additionne d'une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque ; il se produit un précipité que l'on recueille sur un filtre pesé d'avance. On lave ce précipité avec une dissolution étendue de chlorhydrate d'ammoniaque, et ensuite avec de l'alcool à 0,80. Le chlorure double ammoniaco-platinique est desséché et pesé, puis on y détermine le platine qu'il renferme. Ce platine contient seulement un peu d'iridium, dont on le débarrasse en dissolvant le métal réduit dans l'eau régale renfermant un excès d'acide azotique. On obtient ainsi, comme résidu insoluble, de l'iridium que l'on calcine avec le filtre, et qui est ensuite réduit par l'hydrogène et pesé. Le platine dissous dans l'eau régale est presque complètement pur et contient seulement de petites quantités d'iridium.

Les eaux-mères de la dissolution de la mine de platine dans l'eau régale dont on a séparé le chlorure ammoniaco-platinique, sont réunies aux eaux de lavage et exposées à l'action d'un courant de chlore jusqu'à ce qu'elles prennent la couleur brun-rouge du bichlorure d'iridium (on doit faire ici bien attention à se préserver de la formation du chlorure d'azote). Le sesquichlorure d'iridium est alors transformé en bichlorure. On évapore la liqueur au bain-marie, de manière à la réduire à un petit volume, et on la maintient à une température peu élevée jusqu'à complète dessiccation. La masse saline réduite en poudre fine est traitée par



l'alcool à 0,80; on verse le tout sur un filtre, et on lave à l'alcool jusqu'à ce que le liquide passe complètement incolore : la liqueur filtrée contient tout le fer et le cuivre qui peuvent être dosés par les méthodes connues, et il s'y trouve à peine des traces des métaux de la mine de platine.

Le résidu insoluble dans l'alcool, qui contient tous les autres métaux, à l'exception de l'osmium, est ensuite lavé avec une solution étendue de chlorhydrate d'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur passe incolore au travers du filtre. Elle renferme tout le rhodium et tout le palladium du mélange salin; on l'évapore à sec; le résidu de la dessiccation est enveloppé dans du papier à filtre qui donne un poids de cendres connu, puis calciné dans un creuset de platine fermé. On réduit le résidu par l'hydrogène, et on pèse le mélange des deux métaux. Pour les séparer, on les traite par l'eau régale, qui dissout le palladium et un peu de rhodium. On évapore presque jusqu'à siccité, on dissout dans l'eau le résidu de l'évaporation, on sature par le carbonate de soude, et on précipite le palladium par le cyanure de mercure. Après avoir lavé avec soin et desséché le cyanure de palladium ainsi obtenu, on le calcine et on le réduit par l'hydrogène. Le poids du palladium métallique, retranché du poids des deux métaux réunis, donne celui du rhodium.

Le reste du sel insoluble, que l'on a lavé en dernier lieu avec une solution étendue de chlorhydrate d'ammoniaque, contient de l'iridium et du platine. Après l'avoir lavé avec de l'eau, on le chauffe jusqu'à la température de l'ébullition, et on y ajoute une quantité d'acide sulfhydrique en dissolution suffisante pour transformer le bichlorure d'iridium en sesquichlorure. On évapore, on mélange le tout avec une dissolution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, et on évapore à sec. Le résidu est traité de la même manière que le chlorhydrate d'ammoniaque contenant du rhodium, et on pèse l'iridium. Le sel de platine est réduit, et la quantité de métal qui en résulte est ajoutée à celle qui a été précédemment obtenue. On peut encore dissoudre dans de l'eau régale pas trop concentrée le platine séparé en dernier lieu, et s'il reste comme résidu insoluble une très-petite quantité d'iridium, on le pèse, et son poids est retranché de celui du platine.

Le ruthénium se trouve toujours en quantité si faible qu'on ne peut pas le déterminer.

#### MÉTHODE DE MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE ET DEBRAY.

La méthode que MM. Deville et Debray ont proposée, il y a peu d'années, pour l'analyse du minerai de platine, diffère sur plusieurs points des deux précédentes.

*Sable.* — On prend 2 grammes de minerai que l'on fait fondre dans un petit creuset de terre avec 7 à 10 grammes d'argent pur grenailé et une dizaine de grammes de borax fondu. Après refroidissement, on dé-

tache le culot d'argent qui contient l'osmium et le platine avec toutes les matières métalliques qui l'accompagnent, et au besoin on le fait digérer avec un peu d'acide fluorhydrique faible, pour enlever les dernières portions de borax. Enfin on le sèche, on le fait rougir et on le pèse. En retranchant le poids du culot de la somme des poids du minerai et de l'argent employé, on obtient la quantité de sable cherchée.

*Osmiure d'iridium.* — Pour doser l'osmiure d'iridium, on pèse avec le plus grand soin 2 grammes de minerai que l'on traite par une eau régale formée de 2 parties en volume d'acide chlorhydrique pur et de 1 partie d'acide azotique pur et concentré. On renouvelle cette eau régale jusqu'à ce qu'après douze à quinze heures de contact elle soit tout à fait incolore. On décante avec soin toutes ces liqueurs en regardant bien au fond du vase s'il s'effectue un dépôt visible de paillettes métalliques. Au besoin on filtre. On lave par décantation la poudre d'osmiure mélangée de sable qui reste alors, on la pèse après y avoir ajouté ce qu'on a recueilli sur le filtre qu'on brûle. En retranchant de ce poids le poids de sable déterminé dans l'autre opération, on a l'osmiure pur.

On peut encore employer pour ce dosage le bouton d'argent qui a servi à doser le sable. Pour cela on dissout d'abord l'argent dans l'acide azotique, on lave bien le minerai presque intact qui reste alors, et on le traite ensuite par l'eau régale.

*Platine et iridium.* — La dissolution précédente du minerai brut dans l'eau régale est évaporée à peu près à sec à une basse température, et on reprend par un peu d'eau qui doit tout dissoudre, puis par l'alcool pur, et on ajoute du sel ammoniac pur en cristaux et en assez grand excès. On chauffe légèrement, et, au bout de vingt-quatre heures de repos, on obtient un précipité jaune contenant du platine et de l'iridium; mais il en reste encore dans la liqueur. On jette sur un filtre, on lave à l'alcool à 75° de Gay-Lussac, on sèche à l'étuve le filtre placé dans un creuset de platine taré, puis on le porte peu à peu au rouge sombre, en l'enfermant, pour plus de sûreté, dans un creuset de platine plus grand; enfin on découvre les creusets et on brûle le filtre à la température la plus basse possible. Une fois ou deux, après l'incinération du filtre, il faut avoir grand soin de porter dans le creuset un peu de papier imprégné d'essence de térébenthine qui réduit l'oxyde d'iridium et détermine l'expulsion des dernières traces d'osmium. (BERZELIUS.) Alors on porte le creuset au blanc jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids, ou mieux on finit la calcination dans l'hydrogène au moyen d'une nacelle de platine, bien entendu le grillage étant terminé, et la pesée du *platine iridié* ayant été déjà faite. On met alors le platine en digestion dans de l'eau régale étendue de 4 ou 5 fois son poids d'eau, et on la renouvelle jusqu'à ce qu'elle ne se colore plus. Le résidu est de l'iridium pur qui est pesé.

La liqueur séparée par filtration du précipité jaune est évaporée jusqu'à ce que le sel ammoniac y cristallise en grande quantité; on laisse refroidir, on décante et on recueille sur un filtre une petite quantité d'un

sel violet foncé qui n'est autre chose que du chlorure d'iridium combiné à du chlorhydrate d'ammoniaque. On le lave d'abord avec une solution de sel ammoniac, puis avec de l'alcool. Ce sel est calciné, puis pesé après réduction par l'hydrogène. (BERZELIUS, M. CLAUS.) Cet *iridium platiné* est mis en digestion, dans le même vase que le platine iridié, avec de l'eau régale, et on pèse ensemble les résidus d'iridium après une forte calcination de la matière insoluble. On obtient le poids du platine en retranchant ce dernier poids de ceux du platine iridié et de l'iridium platiné.

*Palladium, fer et cuivre.* — La liqueur chargée de sel ammoniac et d'alcool, débarrassée du platine et de l'iridium, est dépouillée d'alcool par la chaleur, de chlorhydrate d'ammoniaque par l'acide azotique en excès, et enfin évaporée presque à sec. Quand la matière est sèche, on l'arrose avec du sulfhydrate d'ammoniaque concentré et on la saupoudre avec 2 à 3 grammes de soufre pur. Le creuset, après dessiccation, est enfermé dans un creuset de terre plus grand et entouré de gros fragments de charbon de bois. Le creuset de terre et son couvercle sont introduits dans un fourneau qu'on remplit de charbon froid jusqu'en haut et qu'on allume par la partie supérieure pour éviter toute projection de la matière analysée. Quand il est au rouge vif, on le laisse refroidir et on pèse le creuset de porcelaine.

Le creuset contient le palladium à l'état métallique, du sulfure de fer,  $\text{Fe}^{\text{S}}$ , du sulfure de cuivre  $\text{Cu}^{\text{S}}$ , en outre de l'or et du rhodium. On arrose la matière avec de l'acide azotique concentré qui dissout, après une digestion prolongée à  $70^{\circ}$ , le palladium, le fer et le cuivre. On lave autant que possible par décantation après avoir séparé les azotates qu'on évapore à sec et qu'on calcine au rouge. Le palladium se réduit, le fer et le cuivre passent à l'état d'oxydes, qu'on sépare facilement au moyen de l'acide chlorhydrique peu concentré. Le palladium reste dans la capsule de platine où on a fait la calcination, on le rougit fortement et on le pèse.

Quant au fer et au cuivre, on les sépare par une des méthodes connues.

*Or (et platine?).* — On pèse le résidu insoluble dans l'acide azotique, et on le traite par l'eau régale très-faible qui enlève l'or et quelquefois, mais rarement, des traces de platine. On s'en assure en évaporant à sec et reprenant par l'alcool et le chlorhydrate d'ammoniaque ; il reste alors un peu de *jaune de platine* que l'on calcine et qu'on pèse pour en tenir compte. La perte de poids qu'a éprouvée le creuset de porcelaine avant et après l'action de l'eau régale donne le poids de l'or.

*Rhodium.* — Ce métal reste dans le creuset de porcelaine où on le pèse, en vérifiant la tare, puis on le traite en tout ou en partie dans un tube de verre et une nacelle de platine par l'hydrogène pur. Ordinairement il perd quelques milligrammes d'oxygène qu'il a pu absorber pendant la dessiccation et surtout pendant la calcination du filtre sur lequel on est quelquefois obligé de faire les décantations. Cependant il est nécessaire de faire ces incinérations dans un vase de platine et de transporter ensuite, au moyen d'un pinceau, les petites quantités de ma-

tière qui en résultent dans le creuset de porcelaine où se trouve la masse principale à peser.

Le tableau qui suit présente les résultats des analyses effectuées par MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray sur les principaux minerais de platine. En y joignant les analyses déjà données page 1286 du minerai russe de Goro-Blagodot et du minerai de Bornéo, on aura la composition de presque toutes les matières de ce genre connues jusqu'à présent.

MATIÈRES.	COLOMBIE.			CALIFORNIE.			ORÉGON	ESPAGNE	AUSTRALIE.		RUSSIE	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Platine.....	86,20	80,00	76,82	85,50	79,85	76,50	51,43	45,70	59,80	61,40	77,50	76,40
Iridium.....	0,85	1,55	1,18	1,05	4,20	0,85	0,40	0,95	2,20	1,10	1,45	4,30
Rhodium.....	1,40	2,50	1,22	1,00	0,65	1,95	0,65	2,65	1,50	1,85	2,80	0,30
Palladium.....	0,50	1,00	1,14	0,60	1,95	1,30	0,15	0,85	1,50	1,80	0,85	1,40
Or.....	1,00	1,50	1,22	0,80	0,55	1,20	0,85	3,15	2,40	1,20	(1)	0,40
Cuivre.....	0,60	0,65	0,88	1,40	0,75	1,25	2,15	1,05	1,10	1,10	2,15	4,10
Fer.....	7,80	7,20	7,43	6,75	4,45	6,10	4,30	6,80	4,30	4,55	9,60	11,70
Osmium d'iridium.	0,95	1,40	7,98	1,10	4,95	7,55	37,30	2,85	25,00	26,00	2,35	0,60
Sable.....	0,95	4,35	2,41	2,95	2,60	1,50	3,00	35,95	1,20	1,20	1,00	1,40
Plomb ?.....	"	"	"	"	"	0,55	"	"	"	"	"	"
Osmium et perte	"	"	"	"	0,05	1,25	"	0,05	0,80	"	2,30	"
	100,25	100,15	100,28	101,15	100,00	100,00	100,25	100,00	199,80	100,20	100,00	100,50

(1) Or (s'il y en a) compté avec la perte.

#### MÉTHODE DE M. DOEBEREINER.

Cette méthode, qui n'est suivie qu'à la Monnaie de Saint-Petersbourg pour la préparation du platine en grand et pour sa séparation des métaux qui l'accompagnent, s'appuie sur ce que l'iridium, le rhodium, le cuivre, le fer et la plus grande partie du palladium peuvent, dans l'obscurité, être précipités de leurs dissolutions par un lait de chaux ou par de l'eau de chaux, tandis que le platine n'est sensible au même réactif qu'en présence de la lumière solaire.

On dissout le minerai dans une cornue ; la matière qui a passé à la distillation, après avoir été rectifiée à plusieurs reprises, est saturée approximativement par un lait de chaux ou par un oxyde alcalin, et traitée ensuite par un formiate alcalin à l'ébullition ; il se précipite une poudre bleue qui est de l'osmium métallique.

On filtre la dissolution du minerai, et on lave le résidu, qui est ensuite desséché et essayé au moyen de l'ammoniaque pour voir s'il contient du chlorure d'argent. On calcine ensuite et on pèse.

La dissolution filtrée, à laquelle on a joint l'eau de lavage, est traitée dans un endroit obscur par un lait de chaux très-étendu, de manière à neutraliser à peu près la liqueur ; on ajoute un grand excès d'eau de chaux, on filtre rapidement dans l'obscurité et on lave avec de l'eau de chaux froide le précipité que l'on recueille sur le filtre. La liqueur

filtrée contient tout le chlorure de platine et un peu de chlorure de palladium. Si, cependant, il reste de l'iridium en dissolution, le bichlorure d'iridium est transformé par le lait de chaux en sesquichlorure, qui n'est pas précipité lorsqu'on sépare le bichlorure de platine au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque. Tel est le motif pour lequel on peut obtenir ainsi du platine assez pur, bien que cette méthode ne soit pas convenable pour une analyse quantitative. C'est pourquoi nous n'entrerons pas ici dans plus de détails.

#### ANALYSE DE L'OSMIURE D'IRIDIUM.

Les différentes espèces d'osmiure d'iridium qui se rencontrent dans la nature ne se comportent pas de la même manière à l'égard des réactifs. Quelques-unes d'entre elles, surtout celles qui ont une couleur foncée, se décomposent bien plus facilement. Les modifications claires, qui se présentent sous la forme de grains très-durs, sont douées d'une extrême stabilité, et leur analyse est par suite très-difficile.

Avant qu'on soupçonnât la présence du ruthénium dans l'osmiure d'iridium, on employait deux méthodes pour analyser ces combinaisons : celle de Berzelius, et la méthode proposée par M. Wœhler.

*Méthode de Berzelius.* — L'analyse des modifications claires de l'osmiure d'iridium doit, d'après Berzelius, être opérée de la manière suivante. On fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique l'osmiure finement pulvérisé dans un mortier en acier ; le fer qui s'était séparé du mortier se dissout, et la poudre insoluble est lavée et chauffée avec de l'azotate de potasse dans une cornue de porcelaine à laquelle est adapté un récipient qui communique à un flacon contenant de l'ammoniaque étendue. On chauffe peu à peu jusqu'au rouge blanc, et, quand tout dégagement de gaz a cessé, on laisse refroidir la cornue.

Le contenu de cette cornue est traité par l'eau froide, puis additionné d'acide chlorhydrique et d'acide azotique, en grand excès. On distille séparément la partie claire de la dissolution et la partie indissoute, cette dernière étant mélangée avec de l'eau régale. Ce qui passe à la distillation contient dans les deux cas de l'osmium, tandis que le résidu est formé du même métal joint à une forte proportion d'iridium. On ne doit pas filtrer la solution alcaline sur du papier, car ce dernier peut la désoxyder facilement. On ajoute de l'acide azotique en excès, qui décompose le chlorure double d'osmium et fait passer le métal à l'état d'acide osmique.

Les résidus de la distillation sont recueillis sur un filtre ; on y ajoute du chlorure de potassium, et, après dessiccation, on mélange intimement avec du carbonate de soude, après quoi on distille en recueillant l'acide osmique qui peut se dégager. Si l'on dissout alors le sel dans l'eau, l'oxyde d'iridium reste insoluble. Quelquefois il contient un peu de rhodium que l'on peut séparer, d'après Berzelius, par la fusion avec du bisulfate de potasse.

Après toutes ces opérations, l'iridium est cependant encore mélangé avec un peu d'osmium, qu'on sépare en réduisant, à une température peu élevée, les deux oxydes par l'hydrogène, et en les maintenant ensuite exposés à une température rouge sombre au contact de l'air dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide osmique. On introduit alors dans le creuset une petite quantité d'essence de térébenthine ; on chauffe le tout dans le creuset couvert, puis on recommence le grillage. Il faut successivement réduire et oxyder plusieurs fois l'iridium pour en séparer complètement l'osmium. On détermine le poids de cet iridium réduit.

Toutes les dissolutions obtenues sont réunies et on en sépare l'osmium comme il a été dit précédemment. La petite quantité d'osmium, qui s'est volatilisée par la calcination de l'iridium, est donnée par la différence de poids que l'on trouve, lorsque, après la première réduction par l'hydrogène, on pèse l'iridium contenant une petite quantité d'osmium, et lorsqu'on détermine ensuite de nouveau son poids après la dernière calcination et la dernière réduction par le même gaz.

*Méthode de M. Wöhler.* — Cette méthode est très-convenable pour décomposer l'osmiure d'iridium. Nous en avons déjà donné un aperçu à l'article *Traitement de l'osmiure d'iridium* ; il nous suffira d'ajouter ici qu'au lieu de transformer le chlorure double de sodium et d'iridium en chlorure ammoniacal et de calciner le sel ammoniaco-iridique, pour avoir l'iridium métallique, on peut aussi opérer de la manière suivante : La liqueur azotique débarrassée de l'osmium par la distillation est sursaturée par le carbonate de soude qui détermine un précipité brun. On évapore la masse à sec, on calcine légèrement, et on épuise par l'eau chaude après refroidissement. Il reste comme résidu une poudre noire de sesquioxyde d'iridium, qu'il suffit de réduire par un courant d'hydrogène.

Si l'on veut, par la méthode de M. Wöhler, déterminer la proportion des éléments d'un osmiure d'iridium, on doit traiter à plusieurs reprises par le chlorure de sodium, dans un courant de chlore, la portion de la matière qui n'a pas été attaquée.

Les méthodes suivantes ont été proposées pour l'analyse de l'osmiure d'iridium, depuis que la présence du ruthénium a été constatée dans quelques-unes de ces combinaisons.

1° *Méthode de M. Claus.* — On chauffe au rouge pendant une heure, dans un creuset d'argent, 1 partie d'osmiure d'iridium mélangé avec 2 parties d'azotate de potasse et 1 partie de potasse hydratée. La masse fondue et refroidie est réduite en poudre grossière que l'on introduit dans un flacon de verre bouchant à l'émeri. On ajoute de l'eau distillée froide, on ferme le flacon qui est abandonné pendant douze heures dans un endroit sombre. Au bout de ce temps, on décante la liqueur claire, qui contient de l'osmiate et du ruthéniate de potasse. Le dépôt est lavé, et l'on en sépare, en lavant, la partie désagrégée de l'osmiure non attaqué.

Celui-ci est soumis à un second traitement analogue et ne laisse cette fois qu'un faible résidu d'osmiure non désagrégé.

On obtient ainsi une liqueur et une poudre noirs insoluble. La liqueur est analysée d'abord. A cet effet, on y précipite le ruthénium à l'état de sesquioxyle par l'acide azotique, et on sépare le précipité de l'osmium qu'il pourrait contenir en traitant par l'eau régale et distillant. Pour séparer de la liqueur tout l'acide osmique, on la traite par l'acide azotique et on la distille. Le résidu contient encore du ruthénium et surtout de l'azotate de potasse. On y ajoute de l'acide chlorhydrique et on la concentre par évaporation. La liqueur en refroidissant laisse déposer des cristaux d'azotate de potasse, et, par la cristallisation des eaux-mères, on obtient le sel double de bichlorure de ruthénium et de chlorure de potassium, qui est insoluble dans l'alcool. De cette combinaison on extrait le ruthénium.

La poudre noire est un mélange de tous les métaux de la mine de platine à l'état d'oxydes. En la soumettant à la distillation avec de l'eau régale, on obtient dans le récipient tout l'acide osmique ; en même temps presque toute la poudre entre en dissolution, excepté cependant un faible résidu d'oxyde de rhodium impur. On peut alors traiter la liqueur par la méthode que nous avons exposée avec détail, à l'analyse des minerais de platine (voir page 1362).

2<sup>e</sup> Méthode de MM. Deville et Debray. — On commence par séparer de l'osmiure d'iridium toutes les matières qui lui sont étrangères, en le faisant fondre avec du borax et de l'argent, comme il a déjà été indiqué. Après avoir bien trié les gros grains et les lames épaisses, on les mélange avec six fois environ leur poids de zinc distillé bien pur, puis on soumet le tout à la fusion. Cette opération a pour but de faire perdre à l'osmiure sa structure primitive et d'en faciliter la pulvérisation. Il est facile, en effet, d'opérer la volatilisation complète du zinc de la masse fondue, et l'osmiure restant se présente alors sous la forme d'une masse spongieuse, brillante, très-friable et qui a conservé le poids de la matière première.

La poudre fine d'osmiure d'iridium est alors mélangée intimement avec cinq fois son poids de peroxyde de baryum, ou bien avec trois fois son poids de ce sel et une fois son poids d'azotate de baryte pur et décrépit<sup>(1)</sup>. On introduit le tout dans un creuset d'argent fermé, que l'on chauffe modérément pendant une ou deux heures. La masse calcinée est placée dans une capsule de porcelaine que l'on recouvre d'un grand entonnoir, puis on y verse 1 décilitre environ d'acide chlorhydrique et 2 centilitres d'acide azotique. En portant le tout à l'ébullition, l'acide osmique se volatilise. On dose l'osmium par la perte en poids de l'alliage, ou si l'on veut l'avoir directement, on distille la matière dans une cor-

(1) Ce mode d'attaque n'est pas recommandé par M. Claus, parce que, suivant lui, lorsqu'on précipite la baryte par l'acide sulfurique, une quantité notable des métaux du platine est entraînée par le sulfate de baryte.

nue avec de l'eau régale ; on sursature par l'ammoniaque la liqueur distillée, et l'on traite par l'acide sulfhydrique.

Le liquide débarrassé de l'acide osmique est évaporé à sec à une basse température ; on ajoute de l'eau et un peu d'acide au résidu, on chauffe, on décante, et, après que tout le chlorure de baryum s'est dissous dans l'eau, on trouve au fond de la capsule un peu de silice incolore qui provient du peroxyde de baryum, et une poudre lourde formée d'osmiure d'iridium non réduit. Cette poudre, lavée d'abord avec un peu d'acide fluorhydrique, puis avec de l'eau, est desséchée et pesée ; son poids se retranche de celui de l'osmiure soumis à l'analyse.

La liqueur décantée est additionnée d'une quantité d'acide sulfurique exactement nécessaire pour saturer la baryte. On ajoute encore un peu d'alcool pour accélérer la séparation du sulfate de baryte, on décante et on lave le sel précipité. Lorsque l'eau de lavage passe complètement incolore, on ajoute à la liqueur 7 à 8 grammes de chlorhydrate d'ammoniac pur, et l'on chauffe au bain de sable. La plus grande partie du chlorure d'iridium ammoniacal se dépose ; on évapore le tout presque à sec et on ajoute une petite quantité d'une dissolution concentrée de chlorhydrate d'ammoniac. Ce qui n'est pas dissous est recueilli sur un filtre. Si la liqueur filtrée contient encore un peu d'iridium, ce dernier s'y trouve à l'état de sesquichlorure qui n'est pas précipité par le sel ammoniac ; on doit alors y ajouter de l'acide azotique et évaporer de nouveau jusqu'à siccité ; on ajoute un peu d'eau, et on recueille le précipité sur le filtre où se trouve déjà la plus grande partie du chlorure ammoniac-iridique. Ce sel est introduit avec le filtre dans un creuset de platine que l'on enferme dans un plus grand, en ayant soin de recouvrir ces creusets de leurs couvercles. Sous l'influence d'une chaleur modérée, le sel ammoniac se dégage : on enlève alors les couvercles et on incinère le filtre à la température la plus basse possible. Si l'on sent la moindre odeur d'osmium, il faut continuer le grillage, en l'interrompant pour introduire dans le creuset une goutte d'essence de térébenthine, afin de réduire les oxydes intermédiaires de l'osmium. On pèse alors la matière restante, et on la réduit par l'hydrogène.

L'iridium ainsi obtenu est traité par l'eau régale faible pour en séparer la platine, s'il en contient.

C'est dans l'iridium que se trouve le ruthénium. On le retire par la méthode de M. Claus, méthode qui, d'après MM. Deville et Debray, donne toujours une quantité un peu trop forte de ruthénium, à cause de la solubilité de l'iridium dans le mélange de nitre et de potasse avec lequel on a fondu l'alliage.

On dose le rhodium dans la liqueur que l'on a séparée du chlorure ammoniac-iridique. Pour cela, on y ajoute un grand excès d'acide azotique, et on évapore à sec dans un creuset de porcelaine taré. Le résidu est humecté avec du sulfhydrate d'ammoniac, on y ajoute du soufre en poudre, puis on calcine dans un creuset de charbon. Le rhodium métal-



lique ainsi obtenu est traité successivement par l'acide chlorhydrique, l'acide azotique et même l'acide sulfurique. On doit ensuite chauffer le métal dans une atmosphère de gaz hydrogène.

Lorsque l'osmiure d'iridium contenait du fer et du cuivre, on trouve ces métaux mélangés au rhodium à l'état de sulfures.

Le tableau qui suit donne la composition de différents osmiures d'iridium analysés par MM. H. Deville et Debray.

	COLOMBIEN.		Californ.	Austral.	Bornéo.	RUSSIE.				
	70,40	57,80	53,50	58,13	58,27	77,20	43,28	64,50	43,94	70,36
Iridium.....	12,30	0,63	2,60	3,04	2,64	0,50	5,73	7,50	1,65	4,72
Rhodium.....	0,10	"	"	"	0,15	1,10	0,62	2,80	0,14	0,41
Platine.....	"	6,37	0,50	1,22	"	0,20	8,49	"	4,68	"
Ruthénium.....	17,20	35,10	43,40	33,46	33,94	21,00	40,11	22,90	48,85	23,01
Osmium.....	"	0,06	"	0,15	"	traces	0,78	0,90	0,11	0,31
Cuivre.....	"	0,10	"	"	"	"	0,99	1,40	0,63	1,29
Fer.....	100,00	100,06(1)	100,00	100,00	100,00	10,000	100,00	100,00	100,00	100,00

(1) Dans cette analyse, l'osmium a été dosé directement.

Pour l'attaque des résidus riches en rhodium, M. Claus reconnaît la bonté de la méthode de MM. H. Deville et Debray, seulement, au lieu du traitement par l'acide azotique, le peroxyde de baryum et l'azotate de baryte, il préfère suivre, à partir de ce point, le procédé de M. Wœhler, et attaquer au rouge sombre le minerai en poudre par le chlore humide et le sel marin. Ce procédé s'applique particulièrement au rhodium, que le chlore attaque avec une grande facilité dans ces conditions. Les liqueurs obtenues doivent être additionnées d'un peu d'acide azotique et chauffées, pour transformer le sesquichlorure d'iridium en bichlorure; et le sel d'iridium doit être séparé ensuite par précipitation fractionnée au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque, comme nous le verrons plus loin.

Dans quelques-uns des osmiures dont le tableau ci-dessus présente la composition, MM. H. Deville et Debray n'ont pas trouvé de ruthénium; ces osmiures, comme on peut le voir, sont assez pauvres en osmium, et, à ce sujet, M. Claus fait remarquer que des quantités faibles de ruthénium peuvent très-facilement être masquées par l'iridium. Lorsqu'on fond avec la potasse et l'azotate de potasse un minerai pauvre en osmium et en ruthénium, on obtient, au lieu d'une solution orange, une liqueur jaune, verte ou bleue dans laquelle la couleur de l'iridium couvre celle du ruthénium. De plus une partie notable de ce dernier métal reste adhérente à l'iridiate de potasse non dissous.

En pareil cas, M. Claus préfère précipiter le ruthénium par l'ammoniaque, à l'ébullition, dans le mélange des chlorures des métaux du platine. Cette méthode ne donne de bons résultats que si la liqueur contient une assez grande quantité de ruthénium; mais elle a l'avantage de permettre l'élimination préalable, par des cristallisations ou

des lavages fractionnés, d'une grande partie des métaux qui gênent la précipitation du ruthénium. On obtient finalement une liqueur dans laquelle ce dernier métal est contenu en quantité assez considérable pour pouvoir être précipité et même dosé, au moins approximativement. On procède de l'une des deux manières suivantes.

1° *Méthode de la précipitation et de la cristallisation fractionnées.* — L'osmiure d'iridium est attaqué par fusion avec le nitre et la potasse ; le produit est traité par une petite quantité d'eau, et la liqueur est additionnée d'acide sulfurique jusqu'à ce que la réaction alcaline soit devenue très-faible, ce qui précipite les acides métalliques dissous ; on y ajoute de l'alcool, on porte à l'ébullition, et, après avoir filtré, on lave le dépôt avec soin.

La poudre noire oxydée qui constitue ce dépôt renferme, sous forme d'iridiate acide de potasse, une quantité de potasse suffisante pour transformer la plus grande partie de l'iridium en chlorure double au moment de la dissolution dans l'eau régale. Les oxydes métalliques étant dissous dans l'eau régale, on évapore de manière à chasser l'osmium ; puis on laisse refroidir et reposer la solution. La plus grande partie de l'iridium se dépose à l'état de chlorure double alcalin ; on en précipite une nouvelle portion, en ajoutant aux eaux-mères du sel ammoniac en poudre. La liqueur qui reste renferme ordinairement le ruthénium en quantité assez notable pour qu'on puisse le précipiter. On concentre la solution, avec addition d'une nouvelle quantité de sel ammoniac, jusqu'à ce que la plus grande partie des métaux du platine s'étant séparés à l'état de sels doubles, la liqueur commence à se décolorer. On laisse reposer quelques jours. Le résidu est recueilli sur un filtre, lavé avec une solution de sel ammoniac pour enlever le fer et le cuivre, et il reste enfin sur le filtre un mélange de sels d'iridium et de ruthénium qui, dissous et porté à l'ébullition, après addition d'ammoniaque, abandonne un précipité de sesquioxyde de ruthénium.

2° *Méthode de la dissolution fractionnée.* — Le procédé de la dissolution fractionnée s'applique au mélange des sels obtenus par évaporation des eaux-mères après une première cristallisation. Le résidu de l'évaporation, préalablement lavé avec une solution de sel ammoniac, est ensuite mis en digestion avec une petite quantité d'eau pure. Celle-ci dissout la plus grande partie du ruthénium, que l'on précipite encore par l'ammoniaque.

La découverte d'un acide perruthénique peut conduire à une méthode d'analyse plus simple. On pourrait, après avoir attaqué par le nitre et la potasse, neutraliser par un acide, ajouter de l'alcool et chauffer, dissoudre ensuite la poudre noire, après lavage, dans l'acide chlorhydrique, et enfin, chauffer dans une cornue avec du chlorate de potasse. Les produits volatils seraient recueillis dans un récipient contenant de l'alcool. L'acide perruthénique est réduit immédiatement par l'alcool, l'acide osmique seulement à la longue.

On pourrait aussi précipiter les deux acides par l'hydrogène sulfuré

et décomposer le mélange des sulfures à chaud par l'oxygène dans une nacelle de platine. Le ruthénium resterait seul à l'état d'oxyde, tandis que l'acide osmique se volatiliserait. (M. CLAUS.)

Dans quelques espèces d'osmiure d'iridium, et notamment dans les résidus insolubles du traitement de la mine de platine par l'eau régale, on trouve des grains arrondis, d'une surface inégale, qui sont moins riches en osmium que l'osmiure cristallin. Ces grains contiennent, outre l'osmium et l'iridium, plusieurs matières étrangères, telles que l'acide titanique, l'acide silicique, l'acide chromique, l'oxyde de chrome, la zirconie et l'oxyde de fer.

Pour analyser ces grains d'osmiure d'iridium, Berzelius a proposé une autre méthode que celle décrite précédemment. La masse, fondue avec un mélange d'azotate et d'hydrate de potasse, est traitée par l'eau qui dissout tout ce qui est à l'état salin. On verse le tout dans une cornue tubulée, et, après avoir laissé la liqueur s'éclaircir, on le décante. On traite le résidu par une nouvelle quantité d'eau, et l'on décante également, lorsque la liqueur est devenue claire. Ces liqueurs décantées contiennent des combinaisons de la potasse avec les acides azotique, chromique et silicique, avec l'oxyde d'iridium et une petite quantité d'acide osmique. En les soumettant à la distillation dans une cornue, après y avoir ajouté de l'acide chlorhydrique, on obtient de l'acide osmique.

Le résidu insoluble, qui reste dans la cornue tubulée, est mélangé avec de l'acide chlorhydrique, et, après addition d'acide azotique, on distille au bain-marie tant que l'odeur d'acide osmique est sensible dans la matière de la cornue. La liqueur distillée est une dissolution aqueuse d'acide osmique, et contient un peu de chlore. Le résidu, lavé à l'alcool qui lui enlève le chlorure de chrome, est formé de chlorure double de potassium et d'iridium.

Quant à l'analyse des modifications foncées d'osmiure d'iridium, elle est relativement facile. Elle doit, d'après Berzelius, s'effectuer de la manière suivante.

On grille l'osmiure dans un creuset de platine taré, et à la température du rouge-blanc faible. Bientôt il change d'aspect et se recouvre d'oxyde d'iridium. Pour accélérer le grillage, on humecte la paroi intérieure du creuset avec de l'essence de térébenthine rectifiée. Non-seulement l'iridium est ainsi réduit par les vapeurs de l'essence, mais en même temps il devient incandescent et s'unit avec le charbon pour former une combinaison qui, une fois l'huile épaissie, brûle de nouveau en développant une odeur d'osmium. On répète cette opération jusqu'à ce qu'il ne se produise plus ainsi aucune perte de poids; on réduit le résidu par l'hydrogène et on le transforme de cette manière en iridium métallique, qui cependant peut encore contenir du ruthénium du rhodium et d'autres métaux.

D'après MM. Deville et Debray, ce grillage ne donnerait que des résultats imparfaits. Ces deux chimistes transforment l'osmiure en éponge

au moyen du zinc pur, et l'introduisent sans le pulvériser, et après l'avoir pesé, dans un petit four en chaux. Ils chauffent avec précaution en ayant soin de ne jamais fondre l'osmiure et de le tenir plongé dans une atmosphère oxydante dont la température ne doit pas dépasser le point de fusion du platine. De temps en temps on ouvre largement le robinet du chalumeau, de manière à rendre la flamme très-réductrice pendant quelques instants, et on la rend de nouveau oxydante jusqu'à ce qu'elle n'ait plus d'odeur ou qu'elle ne s'éclaire plus de cette manière caractéristique qui signale la présence de l'osmium. Cette méthode leur a toujours donné un minimum, de sorte que la manière la plus exacte de déterminer l'osmium serait de le doser par différence.

## ESSAIS DES MINÉRAIS DE PLATINE.

1° *Or.* — On enlève l'or avec du mercure bouillant en petite quantité, par lequel on traite le minerai pendant quelques heures. On lave avec du mercure chaud et pur, on réunit le métal qu'on distille dans une petite cornue en verre. Le résidu, chauffé au rouge et pesé, donne l'or ou presque tout l'or du minerai. On peut également traiter le minerai par de l'eau régale faible, évaporer la liqueur dans un creuset de porcelaine taré, calciner ensuite et peser. Le premier procédé donne toujours un minimum et le dernier un maximum.

2° *Sable.* — Le sable est déterminé, comme dans l'analyse du minerai, au moyen de l'argent.

3° *Platine.* — On prend 80 grammes de minerai choisi de telle manière qu'il représente la composition moyenne du lot; on le fait fondre dans un creuset ordinaire avec 75 grammes de plomb pauvre et 50 grammes de galène pure, bien cristallisée. On met 10 à 15 grammes de borax et l'on pousse le feu jusqu'au rouge de la fusion de l'argent, en maintenant cette température tant que tous les grains de platine ne sont pas dissous dans le plomb. On ajoute alors une cinquantaine de grammes de litharge, mais peu à peu et jusqu'à ce qu'elle soit en excès. On laisse refroidir lentement, et, le creuset cassé, on détache la scorie et on nettoie le culot qui doit peser environ 200 grammes. On le pèse, puis on scie la partie inférieure, qui doit faire à peu près le dixième du poids total, et que l'on pèse. On recueille la sciure, on broie la partie supérieure du culot, cristallisée et très-cassante, on y ajoute la sciure du plomb platinifère, et, après avoir bien mélangé, on pèse de nouveau. Il est clair qu'à moins de perte ces deux poids doivent faire une somme égale au poids du culot tout entier. On prend alors de la poudre de plomb platinifère, en quantité telle, qu'elle représente le neuvième du poids du culot, on couple cette matière par le procédé qui a été décrit à l'article *Extraction du platine*, page 1289, et on pèse le platine après l'avoir fondu. Il est évident qu'en multipliant par 10 le poids de ce dernier, on a la quantité de platine qui existait dans le minerai.

En coupant à sa partie inférieure le culot de plomb platinifère, on enlève tout l'osmiure d'iridium qui s'y est déposé. En broyant la partie supérieure avant d'en coupeller une partie, on rend la prise d'essai homogène et de même composition que la masse totale, sujette à liquation. En prenant enfin le neuvième du poids total du culot, coupellant et multipliant par 40 la quantité de platine obtenue, on suppose que la composition du culot est la même partout, et on néglige le poids de l'osmiure d'iridium qui existe à la partie inférieure. Pour éviter cette cause d'erreur, on peut opérer comme il suit.

On traite la partie inférieure par dix fois son poids d'acide azotique ordinaire qu'on étend de son volume d'eau. On chauffe pour dissoudre tout le plomb et il ne doit rester que de l'osmiure et du platine en poudre très-fine. On lave avec le plus grand soin, d'abord avec de l'eau acidulée et ensuite avec de l'eau pure et chaude; ces lavages se font par décantation. On sèche à l'étuve et on pèse, puis on traite par l'eau régale, qui dissout le platine pulvérulent, et on pèse encore, après lavage, l'osmiure restant. Ces deux poids font connaître en même temps le platine du culot et l'osmiure d'iridium.

Connaissant la teneur du minerai de platine, on retranche 4 pour 100 du nombre obtenu pour tenir compte du palladium, du rhodium et de l'iridium qui forment une somme à peu près constante, toujours comprise entre 4 et 5 pour 100 du platine donné par l'essai et dans lequel se trouvent ces trois métaux.

On peut encore essayer le minerai de platine par une méthode très-sûre exposée, ainsi que la précédente, par MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray, dans leur important travail sur le platine.

Cette méthode consiste à mélanger 100 grammes de minerai avec 100 grammes de galène et à chauffer le mélange intime jusqu'au rouge vif dans un petit creuset. A la masse qui s'est cristallisée parce que le fer du minerai a réduit la galène et s'est combiné avec le platine, du moins en partie, on ajoute 50 grammes de plomb pauvre et on chauffe un peu plus vivement. On obtient alors un alliage de platine et de plomb et une matte plumbeuse ou sous-sulfure de ce métal. Quand le mélange bien brassé a été amené à la température de fusion de l'or, on découvre le creuset et on y injecte de l'air au moyen d'un soufflet dont la buse est en fer. Il se produit un abondant dégagement d'acide sulfureux, le cuivre et le fer s'oxydent, le plomb de la galène renfermé dans la matte, se réduit et se mêle à l'alliage de platine. Quand toute odeur sulfureuse a disparu, on ajoute 2 grammes de peroxyde de manganèse, une dizaine de grammes de verre, et on fond le tout de manière à obtenir une scorie bien liquide. En cassant le creuset, on trouve un culot parfaitement réuni de plomb platinifère, qu'il reste à coupeller dans le moufle d'un fourneau de coupelle ordinaire.

Le platine résultant de la coupellation est introduit dans un petit four en chaux, et on le maintient en fusion avec le chalumeau à oxygène jus-

qu'à ce que toute vapeur de plomb et toute odeur d'osmium aient entièrement disparu de la flamme. On détache le culot de la chaux, on réunit les petits globules de platine projetés sur la voûte du four, on les lave à l'acide chlorhydrique et on les pèse. On a ainsi la teneur en platine et iridium ou rhodium du minerai. Quelquefois il se forme à la surface du platine en choux-fleurs une poudre noire cristallisée, qui n'est autre chose que de l'iridiate de plomb : il faut introduire cette poudre avec le platine plombifère dans le four en chaux où l'iridium se réduit et s'allie au platine pour former le culot métallique.

## ESSAIS DES RÉSIDUS DE LA MINE DE PLATINE.

Les résidus de la fabrication du platine diffèrent essentiellement suivant qu'ils proviennent exclusivement des minerais de l'Oural, ou des minerais de Colombie. Dans le premier cas, ils sont noirs et tachent les doigts comme la plumbagine; ils sont d'une couleur plus claire quand ils sont fournis par les minerais américains. Il existe, en outre, une troisième sorte de résidus composés des métaux tels que cuivre, fer oxydé, platine, métaux du platine qui sont précipités par le fer métallique des liqueurs dont on a séparé le platine et le palladium dans le traitement du minerai. MM. Deville et Debray appellent ces matières des *résidus précipités*, et aux premières ils donnent le nom de *résidus insolubles*. Leur composition est très-différente.

*Résidus insolubles.* — On pèse 50 grammes de résidus, on les mélange avec 150 à 200 grammes de litharge et 50 à 100 grammes de plomb pauvre, suivant la quantité d'osmiure d'iridium que renferme la matière. On met le plomb au fond d'un petit creuset, puis le mélange de litharge et de résidus, enfin à la partie supérieure de la litharge pure. On fond, et, quand la masse est bien liquide, on retire le creuset du feu et on le laisse complètement refroidir. La scorie est alors séparée du culot métallique, qu'on plonge pendant quelques heures dans de l'acide acétique chaud pour enlever la litharge adhérente; on le brosse ensuite avec une brosse assez dure.

Le culot est mis alors dans de l'acide azotique étendu de son volume d'eau, et on dissout le plomb à la température de 100° environ. On décante la liqueur acide, on y ajoute peu à peu de l'acide sulfurique en léger excès de manière à précipiter l'oxyde de plomb, et on évapore à sec sans dépasser la température de 120°. On reprend ensuite par l'eau et on précipite le *palladium* à l'état de protocyanure dans la liqueur acide. Ce sel calciné donne du palladium métallique que l'on pèse.

On lave avec le plus grand soin la matière qui a résisté à l'action de l'acide avec de l'eau bouillante faiblement acidulée d'acide azotique; on la sèche et on la pèse (poids A). Puis on la traite par l'eau régale, qui dissout très-rapidement du platine, un peu d'iridium et du rhodium.

On sépare la liqueur dissoute, on lave avec soin le résidu, on sèche et l'on pèse (poids B). On obtient ainsi l'*osmiure d'iridium*.

La liqueur séparée de l'*osmiure* contient surtout du *platine*, dont on peut avoir le poids en retranchant le poids B du poids A ; mais il est plus exact de retirer le platine de la liqueur rouge qui provient de l'action de l'eau régale. Pour cela on évapore cette liqueur après y avoir mis une goutte d'acide sulfurique pour séparer le plomb qui peut s'y trouver encore ; on reprend par l'eau alcoolisée, après avoir évaporé presque à sec, et on traite par le sel ammoniac. Le reste de l'opération s'effectue comme dans l'analyse du minerai (voir page 1364), et on obtient ainsi le *platine* et l'*iridium* des résidus.

Quant au *rhodium*, on le dose en évaporant à sec, dans un creuset de porcelaine taré, la liqueur dont on a séparé le platine et l'iridium, mouillant le résidu avec du sulfhydrate d'ammoniaque, ajoutant quelques grammes de soufre et chauffant le creuset de porcelaine dans un creuset à enveloppe réductrice. On pèse le rhodium qui reste.

Voici quelques résultats d'essais faits par MM. Deville et Debray sur des matières très-diverses :

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Osmiure d'iridium.....	12,35	34,00	29,15	92,50	96,10	94,90	26,60	83,60	60,10
Palladium.....	0,18	"	"	0,02	0,02	0,02	0,70	"	0,37
Platine et traces d'iridium..	0,53	"	0,90	0,78	0,18	0,86	7,00	"	2,14
Rhodium.....	0,15	"	0,13	0,10	0,20	0,88	0,20	"	1,36
Sable.....	86,79	66,00	69,82	0,61	3,50	4,04	65,50	16,40	36,03 <sup>1</sup>
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

<sup>1</sup> Avec des métaux communs et surtout de l'argent.

N° 1. Résidu brut de la dissolution du minerai de l'Oural, obtenu à la Monnaie de Russie. N° 2. Résidu tamisé. N° 3. Semblable au n° 1, mais un peu plus fin. N° 4. Résidu à gros grains, de Londres. N° 5. Comme le précédent, mais à grains moins gros. N° 6. Plus fins encore que le n° 5. On peut croire que ces trois derniers produits ont été séparés par le tamis. N° 7. Résidu fin, noirâtre. N° 8. Assez semblable au précédent, mais avec beaucoup moins de sable. Enfin, n° 9. Résidu ordinaire de Colombie, noir, à paillettes brillantes.

*Résidus précipités.* — Les résidus précipités peuvent se traiter comme les précédents ; mais il faut opérer sur une moins grande quantité. On fond 10 grammes de ces résidus avec 10 à 15 grammes de plomb, et 30 à 40 grammes de litharge au moins. Le culot, nettoyé par l'acide acétique et bien brossé, est dissous dans l'acide azotique étendu et bouillant.

Le palladium est dosé comme plus haut. La liqueur séparée du cyanure de palladium, contient du rhodium. On l'évapore à sec, et on obtient

ce métal comme il vient d'être indiqué. L'eau régale par laquelle on a traité le résidu de l'évaporation, pour avoir le rhodium, contient du platine avec un peu d'iridium et du rhodium. On évapore cette dissolution presque à sec et on sépare les métaux dissous par les procédés déjà indiqués.

Le résidu insoluble de cette dernière opération est un mélange d'iridium et de rhodium, dans lequel l'iridium domine avec une petite quantité d'osmiure fin. Pour compléter l'analyse, il faut attaquer ce résidu par le bioxyde de baryum, comme il a été indiqué à propos de l'osmiure d'iridium.

Enfin on détermine par différence les métaux communs, fer et cuivre, qui se sont dissous dans la litharge de l'attaque en totalité ou en partie, et un peu de sable ou de silice.

Des deux analyses qui suivent, la première a été faite sur un résidu précipité provenant de la Monnaie de Russie ; il est en petites masses ressemblant à des trochisques irréguliers ; le second se présente sous la forme d'une poussière noire avec paillettes cristallines.

I.		II.	
Palladium.....	0,8	Osmiure d'iridium.....	2,2
Platine.....	0,8	Palladium.....	1,2
Rhodium.....	2,4	Platine.....	0,5
Rhodium, Iridium et osmiure d'iridium.....	21,8	Iridium.....	23,3
Métaux communs.....	74,2	Rhodium.....	6,4
		Métaux communs, etc.....	66,4
	100,0		100,0

(MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE ET DEBRAY.)

CLASSIFICATION DES MÉTAUX DE LA MINE DE PLATINE.

Nous ne croyons pouvoir mieux terminer l'étude des métaux de la mine de platine qu'en exposant les vues de M. Claus sur la classification de ces différents corps.

Des recherches laborieuses remontant à 1842 et continuées jusqu'à ce jour, ont conduit le savant chimiste russe aux conclusions suivantes :

Les métaux du platine forment un groupe parfaitement caractérisé par quatre propriétés distinctives : 1° leur volume atomique est le même, à très-peu près ; 2° leurs sels doubles sont isomorphes lorsqu'ils ont une composition analogue ; 3° ces métaux possèdent, surtout à l'état pulvérisé, une grande affinité pour l'oxygène ; 4° leurs oxydes sont réductibles par l'hydrogène à la température ordinaire avec ignition.

Le groupe se subdivise en deux séries dont l'une, la *série principale*, renferme les métaux qui forment la plus grande partie des minerais de platine. La série principale est caractérisée par la densité et le poids atomique considérables, et à peu près les mêmes, de ses différents termes,



et par la propriété dont jouissent les métaux qui y entrent de se combiner facilement avec le chlore pour former des chlorures du type  $MCl^2$ . Ces chlorures s'unissent avec les chlorures alcalins et donnent des sels doubles  $M'Cl, MCl^2$ , cristallisant toujours dans le système cubique.

L'autre série, ou *série secondaire*, renferme les métaux qui possèdent une densité et un poids atomique moitié moindres que ceux des métaux de la série principale. Leurs chlorures les plus stables sont du type  $MCl$  ou  $M^2Cl^3$ , et les sels doubles qu'ils forment avec les chlorures alcalins rentrent dans les trois types :



Leurs formes cristallines n'appartiennent pas au système régulier.

On peut disposer ces deux séries sur deux lignes horizontales superposées de manière à ce que les deux métaux placés dans une même colonne verticale soient unis par un grand nombre d'analogies.

<i>Série principale.</i> . . . .	Osmium.		Iridium.		Platine.
<i>Série secondaire.</i> . . . .	Ruthénium.		Rhodium.		Palladium.

M. Claus a fait voir combien sont remarquables les propriétés qui rapprochent le ruthénium de l'osmium, et le rhodium de l'iridium. La découverte d'un acide perruthénique,  $RuO^4$ , est venue ajouter un nouveau poids à ces considérations.

Quant au platine et au palladium, ils constituent aussi un couple parfaitement caractérisé; le palladium suit, en effet, le platine dans toutes ses combinaisons; de même que le chlorure de palladium, le protochlorure de platine est précipité par le cyanure de mercure.

Le platine et, à un moindre degré, le palladium se rapprochent de l'or et des métaux négatifs. L'osmium et le ruthénium forment l'extrémité positive de la série et trouvent leurs analogues dans le fer et le manganèse. L'osmite et le ruthéniate de potasse ressemblent d'une manière frappante au ferrate de potasse; les oxydes de l'osmium et du ruthénium ont leurs correspondants dans ceux du fer et du manganèse. Ces deux métaux positifs de la série du platine forment avec le potassium des cyanures doubles que l'on pourrait confondre avec le ferrocyanure, si grande est l'analogie que présentent les réactions de ces composés avec celles du cyanure jaune. L'iridium et le rhodium enfin, se placent au milieu, entre le platine et le palladium d'une part, l'osmium et le ruthénium de l'autre.

## THALLIUM (1).

ÉQUIVALENT : TI = 2550.

**HISTORIQUE.** — Au mois de mars 1861, M. W. Crookes annonça qu'un dépôt sélénifère du Hartz, soumis à l'analyse spectrale, lui avait présenté une raie verte caractéristique, révélant l'existence d'un nouveau corps élémentaire. Dans une note publiée en mai de la même année, M. Crookes proposait pour l'élément nouveau le nom de *Thallium*, du mot grec θάλλος, fréquemment employé pour exprimer la riche teinte verte d'une végétation jeune et vigoureuse. Il l'avait retrouvé dans les produits d'un échantillon de soufre de Lipari et dans ceux d'une pyrite d'Espagne.

M. Lamy, de son côté, a le premier isolé le thallium et établi qu'il est, non point un métalloïde analogue au sélénium ou au tellure, comme le pensait M. Crookes qui ne l'avait pas obtenu libre et pur, mais bien un véritable métal.

**PROPRIÉTÉS.** — Le thallium, par la plupart de ses propriétés physiques, se rapproche beaucoup du plomb. Doué d'un vif éclat métallique dans une coupure fraîche, il paraît jaune lorsqu'on le frotte contre un corps dur; mais cette teinte est due à une oxydation, car le métal qui vient d'être isolé par la pile électrique au sein d'une dissolution aqueuse, ou fondu dans un courant d'hydrogène, est blanc, avec une nuance gris-bleuâtre qui rappelle l'aluminium.

Le caractère physique saillant du thallium, celui qui l'a fait découvrir et qui lui a valu son nom, est la belle raie verte unique qui compose son spectre et la belle coloration verte qu'il communique à la flamme de l'alcool ou du gaz. Cette raie est douée d'un grand éclat, comparable à celui de la raie jaune du sodium; mais elle ne persiste généralement pas longtemps à cause de la volatilité du métal; sa place dans le spectre est environ à la 120<sup>me</sup> division de l'échelle micrométrique des spectroscopes, et correspond au numéro 1442,6 de l'échelle spectrale de M. Kirchhoff; elle n'a pas de raie correspondante dans le spectre solaire, ce qui peut faire conclure à l'absence du thallium dans l'atmosphère du soleil.

Ce caractère du thallium est extrêmement sensible et permet d'en reconnaître des quantités tout à fait minimes. Suivant M. Lamy, il décèle la présence de  $\frac{1}{150000}$  de milligramme de thallium.

D'après M. Nicklès, la présence du sodium masque la raie verte du

(1) Le thallium semble faire partie de la famille des métaux alcalins et se place à l'extrémité opposée d'une échelle, dont le lithium constitue le premier terme et dont les poids équivalents marquent les divers degrés.

La découverte de ce métal est postérieure à la publication de notre deuxième volume; ce qui nous a contraints de rejeter jusqu'ici les considérations relatives à ce nouveau corps.

thallium, ainsi que la coloration verte que ses combinaisons communiquent à la flamme.

M. W. Allen Miller a aussi étudié le spectre du thallium, mais en se plaçant dans des conditions particulières; il employait pour électrode, dans la décharge d'un puissant appareil d'induction, un fragment de thallium pur, et il examinait le spectre formé par cette étincelle. Il remarqua, outre la raie verte caractéristique et les raies formées par l'air atmosphérique, un certain nombre de raies nouvelles, parmi lesquelles cinq principales. Toutes ces raies sont très-visibles sur les bords, et insensibles dans la partie médiane du spectre.

Le thallium est très-mou, peu tenace, mais très-malléable. Il peut être rayé par l'ongle et coupé facilement au couteau. Il tache le papier en laissant une trace à reflets jaunes. Sa densité est 11,862; sa chaleur spécifique, 0,03355.

Il fond à 290° environ et ne se volatilise qu'au rouge blanc. Les lingots obtenus par fusion ont une texture cristalline, visible à leur surface quand on a soin de les mettre dans l'eau pour dissoudre la pellicule d'oxyde qui les recouvre.

Chauffé au chalumeau, le thallium présente des phénomènes qui ne permettent pas de le confondre avec le plomb. Il fond rapidement et s'oxyde en répandant une fumée sans odeur, ou qui rappelle seulement l'odeur du noir de fumée, blanchâtre par moments, mais mêlée de tons rougeâtres ou violets. Il continue à fumer pendant longtemps, même après qu'on a cessé de le chauffer. Quand on laisse refroidir le globe principal, on le retrouve entouré de petites gouttelettes de métal volatilisé.

Le thallium et ses composés sont diamagnétiques. Un cristal de sulfate, suspendu entre les faces polaires de l'appareil de Faraday, prend la direction équatoriale. Ce nouveau métal est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. La conductibilité électrique de l'argent étant représentée par 100 à 0°, celle du thallium l'est par 9,16.

A la température de 100°, le thallium se ramollit. Il se ternit à l'air en se recouvrant d'une pellicule d'oxyde qui devient gris-noirâtre à la longue, et préserve d'altération le reste du métal. Il ne décompose pas l'eau à la température de l'ébullition, mais il en sépare les éléments à froid, avec le secours d'un acide, lentement à la vérité, en dégageant de l'hydrogène; en opérant avec de l'acide sulfurique concentré, cette décomposition devient cependant assez rapide.

Le thallium est rapidement attaqué par le chlore, si la température est supérieure à 300°. Alors le métal fondu devient incandescent sous l'action du gaz, et donne naissance à un liquide jaunâtre qui se prend par le refroidissement en une masse de couleur plus pâle.

L'iode, le brome, le soufre, le phosphore, s'unissent aussi au thallium pour constituer des iodures, bromures, sulfures et phosphures analogues aux composés correspondants du plomb.

Les acides azotique et sulfurique sont ceux qui attaquent le thallium avec le plus d'énergie, surtout quand on fait intervenir la chaleur. L'acide chlorhydrique concentré, même bouillant, ne le dissout que difficilement.

Le thallium est déplacé de ses combinaisons par le zinc; le thallium ainsi précipité est cristallisé et ressemble beaucoup au plomb mis en liberté dans les mêmes circonstances.

Les combinaisons thalliques soumises à l'influence d'un courant électrique se décomposent facilement en produisant un dépôt de thallium métallique au pôle négatif.

Le thallium, ainsi que la plupart de ses combinaisons, est volatil, surtout dans un courant de gaz.

Les combinaisons du thallium sont vénéneuses; le sulfate est même un poison énergétique. (M. LAMY.)

ÉTAT NATUREL. — Le thallium ne peut pas être considéré comme très-rare dans la nature. Il existe, en effet, dans plusieurs espèces de pyrites qu'on exploite pour la fabrication de l'acide sulfurique. Telles sont les pyrites belges de Theux, de Namur et de Philippeville, celles d'Alais dans le Gard, et certaines pyrites d'Espagne. On l'a trouvé dans un échantillon provenant des environs de Nantes et dans les pyrites blanches de Bolivie en Amérique. M. Crookes l'a signalé dans des sulfures de Lipari, et M. Boettger dans un mélange salin extrait des eaux-mères des salines de Nauheim. Ce mélange renferme principalement des chlorures de potassium et de magnésium, accompagnés d'une certaine quantité de chlorure de sodium et de traces de rubidium, de césium et de thallium. Les sels d'Orb renferment également les trois derniers métaux.

Le thallium a été également rencontré dans le carnallite et dans quelques lépidolithes; enfin, M. Böttger a encore signalé la présence de ce métal dans la betterave, la levûre du vin, la chicorée, le tabac, le hêtre, le kelp ou produit de l'incinération des salsola et autres *Thalassiphytes*; ce qui montre que le thallium doit aussi se trouver dans l'eau de mer.

PRÉPARATION DU THALLIUM MÉTALLIQUE. — On obtient facilement le thallium métallique en le précipitant soit par le zinc, soit par l'influence d'un courant électrique, ou encore en se servant de ces deux moyens combinés.

En décomposant l'oxalate de thallium par la chaleur, on obtient du thallium métallique très-pur. (M. ED. WILLM.)

On le prépare encore en fondant ensemble un sel de thallium, le chlorure par exemple, avec du flux noir ou avec du cyanure de potassium et du chlorure de sodium comme fondant. La réduction est facile, et, en cassant le creuset, on obtient un culot de thallium fondu. Il faut éviter soigneusement la présence de sulfate de thallium, ou de tout autre sulfate, si l'on veut que le métal obtenu soit exempt de soufre.

On peut aussi soumettre à la fusion, dans un creuset de fer, le thallium précipité par le zinc, lavé et exprimé, en faisant passer à sa sur-

face un courant d'hydrogène. Dans ce cas, le thallium ressemble tout à fait à du mercure.

Pour obtenir le thallium dans un grand état de pureté, il faut redissoudre dans l'acide sulfurique le métal provenant d'une première fusion, filtrer la liqueur après l'avoir étendue d'eau ; on sépare ainsi un peu de sulfate de plomb ; puis on précipite, par un courant d'acide sulfhydrique, tous les métaux, autres que le thallium, qui peuvent se trouver dans la liqueur. Après filtration, on ajoute de l'acide chlorhydrique qui précipite à l'état de chlorure la majeure partie du thallium, et on lave ce chlorure avec de petites quantités d'eau, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus d'acide sulfurique. En séchant ce chlorure, et en le réduisant par du flux noir, on a du thallium métallique parfaitement pur.

(M. ED. WILLM.)

#### COMBINAISONS DU THALLIUM AVEC L'OXYGÈNE.

On connaît deux degrés d'oxydation du thallium ; le protoxyde  $TlO$  et le peroxyde  $TlO^3$ , qui se présente soit à l'état brun, soit à l'état noir (1).

#### PROTOXYDE DE THALLIUM. $TlO$ .

Le protoxyde de thallium est soluble dans l'eau ; sa dissolution incolore a une réaction alcaline nettement prononcée, et présente une saveur et une odeur analogues à celles de la potasse. Il absorbe l'acide carbonique de l'air pour former un carbonate soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. A l'état solide, il est jaune ou noir, suivant qu'il est hydraté ou non ; il peut cristalliser en longues aiguilles prismatiques, qui fondent, au-dessus de  $300^\circ$ , en un liquide brun-jaunâtre qui attaque le verre et la porcelaine en s'emparant d'une partie de la silice.

Le protoxyde de thallium détruit la matière colorante du curcuma.

(M. G. WERTHER.)

On obtient le protoxyde de thallium en précipitant par la baryte l'acide sulfurique du sulfate pur. La dissolution incolore, évaporée au contact de l'air, devient de plus en plus alcaline et caustique, noircit en partie sur les bords surchauffés du vase, et absorbe l'acide carbonique de l'air, de sorte que, pour un certain degré de concentration et par refroidissement, il se dépose un curieux mélange d'oxyde noir, de carbonate gris-blanc et de protoxyde jaune, tous trois cristallisés.

(M. LAMY.)

En faisant chauffer de l'alcool absolu avec du protoxyde préparé et séché dans le vide, il se forme un liquide ayant l'aspect d'une huile pesante, très-limpide et très-réfringent. Sa densité est 3,5 ; c'est donc le

(1) M. Crookes a aussi annoncé l'existence d'un *acide thallique* soluble dans l'eau et pouvant y cristalliser. Cet acide n'a pu être obtenu par M. Lamy. M. Willm et M. Werther n'admettent aussi que deux degrés d'oxydation du thallium.

plus lourd des liquides après le mercure. M. Lamy, qui l'a découvert, le désigne sous le nom d'*alcool éthythallique* et lui donne pour formule :  $(C^2H^3TI)O^2$  (1).

#### PEROXYDE DE THALLIUM. $TIO^2$ .

En brûlant directement le thallium dans l'oxygène, on donne naissance à un peroxyde noir, fusible au rouge, d'une texture cristalline lorsqu'il est refroidi, et offrant les caractères d'un mélange de protoxyde et de peroxyde. Soumis de nouveau à l'action de l'oxygène, à une température inférieure au rouge, il augmente encore de poids, et devient tout à fait noir violacé. Ainsi transformé, l'oxyde ne fond que difficilement à la chaleur de la lampe ; il est insoluble dans l'eau qu'il laisse neutre aux papiers réactifs. Il fond au rouge vif en dégageant de l'oxygène.

Avec les acides, le peroxyde noir forme des sels peu stables que le contact de l'eau décompose partiellement. La chaleur les détruit également.

Un alcali versé dans une dissolution de sesquichlorure de thallium détermine la formation d'un peroxyde brun qui se dépose, et de perchlorure de thallium qui reste en dissolution, quand la liqueur est suffisamment étendue. Cet oxyde contient un équivalent d'eau qu'une forte chaleur lui fait perdre sans altérer sa couleur. Il s'unit aux acides beaucoup plus facilement que la modification noire du même peroxyde.

(M. LAMY.)

On obtient encore l'oxyde brun en précipitant une dissolution de perchlorure de thallium par la potasse, ou bien en faisant passer un courant de chlore dans une solution d'un sel de thallium additionnée de potasse ou d'un carbonate alcalin.

L'acide tartrique empêche complètement la précipitation du peroxyde de thallium par l'ammoniaque. (M. ED. WILLM.)

L'oxyde brun de thallium est insoluble dans les alcalis ; une température peu élevée le décompose déjà en partie ; aussi, lorsqu'on le chauffe à 60° ou 70° et qu'on le lave ensuite à l'eau, on lui enlève du protoxyde de thallium ; néanmoins son poids ne change pas notablement, parce que le protoxyde formé se transforme en carbonate. (M. G. WERTHER.)

Le peroxyde de thallium est facilement détruit par les agents réducteurs, tels que l'acide sulfureux, l'acide arsénieux, etc.

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

Le thallium à l'état de protoxyde forme avec les acides carbonique, azotique, sulfurique et phosphorique, des sels solubles et cristallisables. Le carbonate est un sel très-caractéristique.

(1) Les alcools *amythallique*  $(C^{10}H^{11}TI)O^2$  et *méthylthallique*  $(C^2H^3TI)O^2$ , ont encore été obtenus par M. Lamy.

Ces composés présentent aux réactifs les caractères suivants :

*Acide chlorhydrique.* — Précipité blanc caillebotté très-peu soluble.

*Iodure de potassium.* — Précipité jaune d'iodure de thallium, insoluble dans un excès de réactif.

*Chlorure de platine.* — Précipité de chlorure double, insoluble.

*Chromate neutre de potasse.* — Précipité de chromate jaune, à peine soluble dans un excès d'alcali, un peu soluble dans les acides chauds.

*Acide sulfhydrique.* — Pas de réaction apparente dans une solution acide ou neutre ; dans une liqueur alcaline, au contraire, il se forme un précipité noir de sulfure de thallium. Ce caractère le fait reconnaître d'une manière certaine du plomb, qui est précipitable dans les solutions acides, et permet de le séparer de ce métal.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir.

*Permanganate de potasse.* — Précipité brun foncé de peroxyde de manganèse et de peroxyde de thallium.

Les sels de protoxyde de thallium ne précipitent ni par les alcalis caustiques, ni par les carbonates alcalins, ni par les cyanoferrures suffisamment dilués ou acides.

Le zinc réduit le thallium de ses dissolutions diverses, plus particulièrement du sulfate, en lamelles brillantes, parfois allongées et ramifiées. Dans les mêmes circonstances, l'étain, et même le fer, ne produisent rien de semblable.

(M. LAMY.)

#### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PEROXYDE DE THALLIUM.

Les sels de peroxyde de thallium sont très-instables ; ceux qui sont solubles cristallisent néanmoins, tels sont l'azotate et l'acétate. L'eau les décompose en en séparant les éléments, et la chaleur en les réduisant partiellement. Ils paraissent contenir généralement trois équivalents d'acide pour un équivalent d'oxyde.

(M. ED. WILLM.)

Les sels solubles de peroxyde de thallium ne peuvent être dissous que dans une liqueur très-acide.

*Potasse. Carbonates alcalins.* — Précipité brun, gélatineux si la solution est concentrée.

*Ammoniaque.* — Même réaction si, toutefois, la liqueur ne contient pas d'acide tartrique ; car alors il ne se produit aucun précipité.

*Acide chlorhydrique. Chlorures alcalins.* — Pas de précipité ou léger précipité cristallin blanc.

*Iodure de potassium.* — Précipité noir d'iode libre mêlé de protoiodure de thallium.

*Chromate de potasse.* — Pas de réaction.

*Ferrocyanure de potassium.* — Précipité jaune devenant vert par l'action de la chaleur.

*Ferricyanure de potassium.* — Précipité jaune-verdâtre.

*Sulfocyanure de potassium.* — Si la solution est très-peu acide, le pré-

cipité est jaune et soluble dans l'eau bouillante; dans le cas contraire, il est gris foncé.

*Acide phosphorique.* — Précipité blanc, gélatineux.

*Acide arsénique.* — Précipité jaune, très-gélatineux.

*Acide oxalique.* — Précipité blanc, assez dense, d'oxalate de thallium.

## DOSAGE DU THALLIUM.

Le thallium peut se présenter dans une combinaison à l'état de protoxyde ou de peroxyde, ou aux deux états à la fois.

Le dosage du protoxyde par le bichlorure de platine est difficile parce que le précipité de chloroplatinate est si ténu qu'il passe en partie à travers le filtre.

Le dosage par l'iodure de potassium donne de meilleurs résultats, à la condition d'opérer en présence d'un excès d'ammoniaque, de filtrer à froid et de ne pas faire la précipitation dans une liqueur trop étendue. On recueille le précipité sur un filtre pesé, et on lave avec de l'alcool à 92 pour 100 ou avec de l'ammoniaque concentrée. On fait ensuite sécher à une température de 115°.

(M. G. WERTHER.)

Cette méthode donne des résultats satisfaisants; elle a aussi été recommandée par M. Nicklès.

D'après M. G. Werther, la séparation du protoxyde et du peroxyde de thallium pourrait s'effectuer en précipitant d'abord le peroxyde par l'ammoniaque, puis la liqueur filtrée par l'iodure de potassium.

La facilité avec laquelle le thallium passe d'un degré d'oxydation à un autre a été utilisée par M. Ed. Willm pour un dosage volumétrique à l'aide du permanganate de potasse. Lorsqu'on ajoute la solution de ce sel à une dissolution chaude de protochlorure de thallium, elle se décolore instantanément; le terme de cette réaction est très-facile à saisir. Le thallium doit se trouver dans la liqueur à l'état de chlorure, ou tout au moins en présence d'un excès d'acide chlorhydrique. Il faut en outre ramener toujours le métal à l'état de protochlorure, ce qui se fait très-rapidement à l'aide d'une solution d'acide sulfureux; on fait bouillir pour chasser l'excès de ce dernier, puis on peut procéder au dosage. On doit faire en sorte d'avoir un demi-litre environ de liquide pour 1 gramme de thallium, à cause du peu de solubilité de son protochlorure. Le permanganate de potasse exige aussi une plus grande dilution que pour le dosage du fer. Son titrage se fait soit à l'aide du fer pur, soit à l'aide du thallium ou d'une combinaison cristallisée et stable de ce dernier, par exemple de l'alun. Si l'on opère le titrage à l'aide du fer pur, il est à remarquer que la quantité de permanganate nécessaire pour peroxyder 4 équivalents de protoxyde de fer est la même qui est nécessaire pour peroxyder 1 équivalent de protoxyde de thallium. En effet, pour FeO il faut  $\frac{1}{2}$  O, et pour TiO il faut O<sup>2</sup>, c'est-à-dire quatre fois plus.

(M. ED. WILLM.)



## SÉPARATION DU THALLIUM ET DE L'ARGENT (1).

Cette séparation s'effectue facilement par l'hydrogène sulfuré, qui ne précipite que l'argent en solution acide ; si le thallium se trouve à l'état de peroxyde, on commence par le réduire.

Quand les deux métaux sont à l'état de chlorures, on peut perchlorurer le thallium et l'enlever par l'eau au chlorure d'argent. S'ils sont à l'état d'iodures, il faut traiter le mélange par l'acide azotique pour décomposer l'iodure de thallium, qu'on sépare ensuite facilement de l'argent.

## SÉPARATION DU THALLIUM ET DU MERCURE.

Le mercure accompagne assez souvent le thallium dans les boues des chambres de plomb ; on arrive aisément à séparer ces deux métaux de leur dissolution, en précipitant celle-ci par de l'iodure de potassium en excès ; l'iodure de mercure se redissout facilement dans cet excès, tandis que l'iodure de thallium reste d'autant moins en dissolution qu'il se trouve en présence d'une plus grande quantité d'iodure alcalin.

On peut aussi employer l'hydrogène sulfuré, ou bien précipiter le mercure par la potasse.

Si le thallium se trouve à l'état de peroxyde et le mercure à l'état de sous-oxyde, le mieux sera de précipiter le tout par la potasse, de l'oxyder sous l'influence du chlore, ce qui ramène au cas précédent.

Si le thallium et le mercure se trouvent tous deux au maximum d'oxydation, on les ramène à l'état de chlorures, en les précipitant par la potasse et redissolvant les précipités par l'acide chlorhydrique ; en neutralisant aussi exactement que possible la liqueur par un alcali, et ajoutant de l'iodure de potassium en excès, on précipite les métaux à l'état d'iodures. L'iodure de mercure se redissout, tandis que l'iodure de thallium se sépare en même temps que l'iode libre : en faisant bouillir la liqueur, on ramène rigoureusement le thallium à l'état de protoiodure, et l'excès d'iode se volatilise.

## SÉPARATION DU THALLIUM ET DU CUIVRE.

On ramène le thallium à l'état de protoxyde, si déjà il ne se trouve comme tel dans la liqueur, puis on précipite l'oxyde de cuivre par la potasse ; le thallium reste en dissolution.

## SÉPARATION DU THALLIUM ET DU PLOMB.

Cette séparation peut s'effectuer en précipitant la liqueur acide par l'hydrogène sulfuré, ou bien en précipitant le plomb à l'état de sulfate.

(1) Nous empruntons tout ce qui suit sur la séparation du thallium et des autres métaux aux *Recherches sur le thallium*, publiées récemment par M. Ed. Willm.

Si le mélange des sels est insoluble, on peut le traiter par l'eau régale, qui transforme le thallium en perchlorure et laisse la majeure partie du plomb à l'état insoluble; la portion de ce métal qui peut être dissoute, est facilement séparée par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique.

#### SÉPARATION DU THALLIUM, DE L'ANTIMOINE, DE L'ÉTAIN ET DU BISMUTH.

Cette séparation s'opérerait sans doute en précipitant la dissolution par l'hydrogène sulfuré. Si l'on avait un alliage de thallium et d'étain ou d'antimoine, en le traitant par l'acide azotique on dissoudrait le thallium, tandis que l'étain ou l'antimoine resterait à l'état d'acide stannique ou d'acide antimonique.

#### SÉPARATION DU THALLIUM ET DU ZINC.

Lorsque ces deux métaux se trouvent réunis, si le thallium est à l'état de peroxyde, on peut le transformer en protoxyde, et précipiter le zinc par un carbonate alcalin, ou le thallium par un iodeure.

#### SÉPARATION DU THALLIUM ET DU CADMIUM.

On traite la liqueur par l'hydrogène sulfuré qui ne précipite que le cadmium en solution acide, ou par l'iodure de potassium, qui n'agit que sur le thallium.

#### SÉPARATION DU THALLIUM, DU NICKEL, DU COBALT, DU MANGANÈSE, DU CHRÔME, DE L'ALUMINIUM.

Si le thallium se trouve à l'état de protoxyde, sa séparation d'avec tous ces métaux se fera facilement en précipitant ceux-ci par un alcali ou par un carbonate alcalin, et en séparant le thallium par l'iodure de potassium dans la liqueur filtrée.

Si le thallium se trouvait avec ces métaux à l'état de peroxyde, il serait précipité avec eux par les alcalis; il faudrait, dans ce cas, le réduire d'abord par l'acide sulfureux.

#### SÉPARATION DU THALLIUM ET DU FER.

Quand les deux métaux se trouvent à l'état de protoxydes (sulfate double de protoxyde de fer et de thallium), on précipite le thallium par l'iodure de potassium. Si l'un des deux métaux est à l'état de peroxyde, on commence par le faire passer au minimum d'oxydation, et l'on opère comme précédemment. Lorsque c'est le fer qui est seul à l'état de peroxyde (alun ferrique), on peut aussi précipiter le fer à l'état de sesquioxyde, le thallium restera en dissolution. Enfin, si les deux métaux

se trouvent à l'état de peroxydes, le mieux sera de les réduire d'abord en protoxydes.

#### SÉPARATION DU THALLIUM ET DE LA MAGNÉSIE.

On précipite le thallium à l'état d'iodure, puis, dans la liqueur filtrée, le magnésium à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

#### SÉPARATION DU THALLIUM D'AVEC LA BARYTE, LA STRONTIANE ET LA CHAUX.

On peut précipiter ces bases à l'état de sulfates, en ajoutant de l'alcool à la dissolution, ou, ce qui vaut mieux, à l'état de carbonates; on peut aussi commencer par précipiter le thallium à l'état d'iodure. Si la liqueur renfermait du peroxyde de thallium, on réduirait ce dernier par l'acide sulfureux.

#### SÉPARATION DU THALLIUM ET DES MÉTAUX ALCALINS.

Cette séparation est toujours facile, que le thallium se trouve dans le mélange à l'état de protoxyde ou à l'état de peroxyde. Dans le premier cas, on précipite le thallium à l'état d'iodure, en employant l'iodure de baryum; on sépare ensuite l'excès de baryte par l'acide sulfurique, et l'on n'a plus en solution que les alcalis que l'on traite par les méthodes ordinaires.

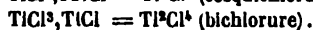
Dans le second cas, on peut, ou bien ramener le thallium à l'état de protoxyde, par l'addition de l'acide sulfureux, ou bien précipiter le peroxyde par la baryte caustique.

Dans le cas où les alcalis se trouveraient à l'état de sulfates, il faudrait d'abord les transformer en chlorures, en précipitant leur solution par le chlorure de baryum, avant de précipiter le peroxyde de thallium par la baryte.

#### CHLORURES DE THALLIUM.

Le chlore parait s'unir au thallium en quatre proportions pour former le protochlorure  $TiCl$ , le sesquichlorure  $Ti^3Cl^3$ , le bichlorure  $TiCl^2$  et le perchlorure  $TiCl^4$ .

D'après M. Ed. Willm, le sesquichlorure et le bichlorure de thallium doivent être considérés comme des chlorures doubles, constitués par les deux autres  $TiCl$  et  $TiCl^3$ .



On ne connaît pas, en effet, d'oxydes correspondants, et, lorsqu'on traite ces deux composés par un alcali, ils se décomposent en chlorure alcalin et peroxyde de thallium d'un côté, et en protochlorure de l'autre; en outre, lorsqu'on mélange du protochlorure de thallium et du perchlo-

ture, on produit un de ces composés. Enfin, M. Willm appuie son assertion d'un dernier argument : c'est l'existence d'autres chlorures doubles formés par le perchlorure, qui ont une formule analogue.

#### PROTOCHLORURE DE THALLIUM. TICl.

Le protochlorure de thallium est la plus stable des combinaisons chlorées de ce métal. Il est blanc, et offre beaucoup d'analogie avec le chlorure d'argent, soit par la facilité avec laquelle il se sépare quand on le précipite, soit par son aspect, sa flexibilité, sa translucidité quand il a été fondu. Mais le protochlorure de thallium est un peu soluble dans l'eau, surtout à chaud, de sorte qu'on peut l'obtenir aisément à l'état cristallin. Il est moins soluble dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; 100 grammes d'eau en dissolvent 2 grammes environ à 100°, 8, et un peu moins d'un demi-gramme à 18°. Il est d'ailleurs insoluble dans l'alcool, fort peu soluble dans l'ammoniaque, et inaltérable à la lumière.

La densité du protochlorure de thallium est considérable, elle est de 7,02, à peine inférieure à celle du protochlorure de mercure, l'un des chlorures métalliques les plus denses.

On prépare le protochlorure de thallium en ajoutant de l'acide chlorhydrique ou un chlorure soluble à une dissolution de protoxyde de thallium.

(M. LAMY.)

Le chlorure de thallium forme avec le bichlorure de platine une combinaison définie, correspondante au chloroplatinate de potassium. Elle se précipite en poudre d'un jaune pâle quand on ajoute une solution de chlorure de platine à un sel de protoxyde de thallium.

Ce composé est le moins soluble de tous les chloroplatinates alcalins.

#### SESQUICHLORURE DE THALLIUM. Tl<sup>2</sup>Cl<sup>3</sup>.

On prépare le sesquichlorure de thallium en dissolvant le thallium dans l'eau régale, chauffant la masse résultante jusqu'à fusion et cessation de tout dégagement de chlore, puis la faisant cristalliser dans l'eau. On peut aussi l'obtenir par l'action directe du chlore sur le thallium; mais il faut, comme précédemment, chauffer la masse pour dégager l'excès de chlore.

On l'obtient enfin en précipitant par l'acide chlorhydrique un mélange de sels de protoxyde et de peroxyde de thallium. (M. ED. WILLM.)

Le sesquichlorure de thallium se présente sous la forme de belles lames hexagonales jaunes, d'autant plus foncées en couleur qu'elles se sont produites plus lentement, ou au sein de dissolutions moins acides. Il est soluble dans l'eau, dans la proportion d'environ 4 à 5 pour 100 à la température de l'ébullition. En se dissolvant, il éprouve une légère décomposition, d'où résultent la précipitation d'une faible quantité

d'oxyde brun, la formation de protochlorure et la mise en liberté d'un peu d'acide chlorhydrique. On s'oppose à cette décomposition partielle, et l'on maintient la liqueur incolore par l'addition de quelques gouttes d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique.

Le sesquichlorure de thallium fond, entre 400 et 500°, en un liquide brun foncé qui se prend par le refroidissement en une masse compacte, friable, de couleur jaune-brun, dont la densité est 5,9. (M. LAMY.)

#### BICHLORURE DE THALLIUM. $TlCl_2$ .

En chauffant avec précaution dans un courant lent de chlore, soit le thallium, soit son protochlorure, et en soutenant la chaleur de manière à maintenir bien fluide le chlorure produit, on trouve constamment, à la balance, que l'absorption du gaz correspond très-sensiblement à 2 équivalents.

Le bichlorure de thallium est jaune, un peu hygrométrique et notablement plus fusible que le sesquichlorure. Quand on le chauffe convenablement, il se transforme en ce dernier composé; mais si la chaleur est tout juste suffisante pour maintenir fondu le bichlorure dans un excès de chlore, il se forme un liquide de couleur ambrée, qui devient blanc, avec une apparence cristalline après solidification; c'est le perchlorure de thallium  $TlCl_3$ . (M. LAMY.)

#### PERCHLORURE DE THALLIUM. $TlCl_3$ .

Le meilleur moyen d'obtenir ce composé est de traiter le thallium, sous l'eau, par le chlore, en chassant l'excès de chlore par un courant d'acide carbonique.

D'après M. Werther, le perchlorure de thallium ne se formerait jamais par le traitement du thallium ou de son protochlorure par l'eau régale; dans ce cas, il ne se produirait que le chlorure jaune  $Tl^2Cl_3$ . M. Ed. Willm repousse cette assertion; lorsqu'on prolonge, en effet, l'action de l'eau régale, on transforme, d'après ce dernier chimiste, tout le thallium en perchlorure  $TlCl_3$ .

Ce corps forme une masse cristalline composée de prismes assez volumineux, qui retiennent encore de l'eau à 60°, et perdent déjà du chlore à cette température; ils ont pour composition:  $TlCl_3, 2HO$ .

Lorsqu'on soumet pendant longtemps le perchlorure de thallium à la température de 100°, il se réduit en grande partie, et il reste des chlorures intermédiaires, généralement du sesquichlorure.

En traitant le peroxyde de thallium directement par l'acide chlorhydrique, on observe la formation d'aiguilles blanches, nacrées, peu solubles, renfermant 30,60 pour 100 de perchlorure et 69,40 de protochlorure de thallium. (M. G. WERTHER.)

Le perchlorure de thallium forme avec l'ammoniaque le composé  $TlCl_3, 3AzH_3$ , obtenu par M. Ed. Willm, ainsi que la combinaison  $TlCl_3$ ,

$3(\text{AzH}^3.\text{HCl})$ , en cristaux cubiques ou octaédriques, qui prennent naissance quand on dissout le sel précédent dans l'acide chlorhydrique.

Il se combine aussi aux chlorures de potassium et de cuivre pour donner deux sels doubles représentés par les formules  $\text{TlCl}^3, 3\text{KCl}, 3\text{HO}$  et  $\text{TlCl}^3, \text{CuCl}$ .

(M. ED. WILLM.)

Le trichlorure de thallium peut s'unir avec plusieurs équivalents d'éther pour former un *éther chlorothallique*  $\text{TlCl}^3, 2(\text{C}^4\text{H}^8\text{O})\text{HCl}, 21\text{HO}$ .

(M. NICKLÈS.)

### BROMURES DE THALLIUM.

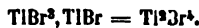
Le *protobromure de thallium*, obtenu d'abord par M. Lamy, est un composé presque insoluble dans l'eau froide et fort peu soluble dans l'eau bouillante. Sa solubilité à froid est intermédiaire entre celle du protochlorure de thallium et celle du protoiodure.

Lorsqu'on ajoute du brome à du protobromure de thallium en bouillie épaisse, la masse s'échauffe, et le bromure se dissout peu à peu entièrement dans la petite quantité d'eau en présence de laquelle il se trouve ; par le refroidissement la masse reste liquide, et ne se prend en cristaux que par l'évaporation dans le vide. La masse cristalline jaune, déliquescence ainsi obtenue, est formée de *perbromure de thallium*. Ce corps est peu stable ; en solution aqueuse, il se conserve néanmoins assez bien.

(M. ED. WILLM.)

Quand, à une solution de perbromure de thallium, on ajoute du protobromure, on obtient un composé qui se dépose de la solution bouillante en longues aiguilles brillantes, d'un jaune serin. Ces cristaux sont anhydres et décomposables par l'eau en perbromure, qui reste dissous, et en un bromure rouge formant des lamelles hexagonales.

La composition du bromure jaune correspond à celle d'un *bibromure* ; mais on peut envisager ce composé comme formé de perbromure et de protobromure de thallium :



Les cristaux d'un rouge orangé que l'on obtient en traitant le bibromure jaune par l'eau correspondent, par leur composition, au *sesquibromure de thallium*, mais on peut le considérer comme une combinaison de perbromure avec 3 équivalents de protobromure :



Le sesquibromure de thallium, traité par l'eau, se décompose lui-même, en déposant du protobromure.

Le perbromure de thallium forme avec le bromure d'ammonium une combinaison bien définie, correspondante au bibromure de thallium. C'est un sel cristallisé en longues aiguilles jaunes, translucides, efflorescentes, et qui deviennent alors opaques. Il contient 10 équivalents d'eau,

qu'il perd avec la plus grande facilité par une exposition dans le vide sec. Sa formule est :  $TlBr^3, AzH^4Br, 10HO$ .

Comme le perchlore de thallium, le bromure  $TlBr^3$  forme un *brom-amidure*  $TlBr^3, 3AzH^3$ , incolore, mais qui jaunit promptement.

(M. ED. WILLM.)

M. Nicklès a préparé un *éther bromothallique*, correspondant à l'éther chlorothallique. Ce composé  $TlBr^3, 3(C^4H^8O)$ , partage en général les propriétés du précédent. Il se dissout dans les bromures alcalins et forme avec eux des bromosels tels que :

$TlBr^3, AzH^4Br, 4HO$ , cristallisé en tables rhomboidales;  
 $TlBr^3, AzH^4Br, 8HO$ , cristallisé en aiguilles.

Ces deux sels fondent dans leur eau de cristallisation, au-dessous de 100°.

(M. NICKLÈS.)

#### IODURES DE THALLIUM.

Le *protoiodure de thallium*  $TlI$  est jaune, ressemble beaucoup à l'iodure de plomb, mais est encore plus insoluble que lui. On l'obtient par l'addition d'iodure de potassium à un sel de protoxyde de thallium. Il ne se précipite pas toujours avec la même nuance, quelquefois il est jauneverdâtre ou jaune-orange, mais avec le temps il passe toujours au jaunepaille. Sa solubilité dans l'eau est très-faible. D'après M. Crookes, il faut 4453 parties d'eau à 15° et 842 parties d'eau bouillante pour en dissoudre 1 partie. En présence de l'iodure de potassium, sa solubilité est encore plus faible. Lorsqu'on le fait bouillir avec de la potasse, celle-ci en dissout des quantités relativement assez fortes ; par le refroidissement, il se dépose en petites paillettes miroitantes rouges, qui deviennent jaunes après quelques heures. Il paraît donc exister deux modifications allotropiques de l'iodure de thallium, dont l'une est très-peu stable, comme cela a lieu pour l'iodure de mercure.

L'acide azotique attaque très-facilement l'iodure de thallium en mettant de l'iode en liberté et en produisant de l'azotate de protoxyde de thallium.

Le chlore et l'eau régale dissolvent l'iodure de thallium sans mettre d'iode en liberté ; il se forme probablement un chloriodure.

(M. ED. WILLM.)

D'après M. Werther, l'iodure de thallium se décompose aisément quand on le fait bouillir, à l'état de poudre fine, dans de l'eau ammoniacale additionnée de temps à autre d'une petite quantité d'azotate d'argent.

En traitant le thallium par de l'iode et de l'éther, on obtient une dissolution brune qui abandonne peu à peu des aiguilles de *periodure*  $TlI^3$ , très-soluble dans l'éther et contenant de l'iode en excès. Le même iodure se forme encore quand on fait digérer du thallium, de l'iode et un iodure alcalin avec de l'alcool : il se produit alors un iodure double.

(M. NICKLÈS.)

M. Ed. Willm a préparé un iodothallate de potassium  $TlI^3, KI$ , en cristaux cubiques assez volumineux, presque noirs, et d'un rouge grenat par transparence. Ils se décomposent vers  $50^\circ$  ou  $60^\circ$  en perdant de l'iode.

L'iodothallate d'ammonium constitue des tables rouges rhomboïdales.  
(M. NICKLÈS.)

## FLUORURES DE THALLIUM.

On obtient le *protofluorure de thallium* en saturant le protoxyde de thallium ou son carbonate par de l'acide fluorhydrique, dans une capsule de platine, et en évaporant une partie du liquide. Par le refroidissement, le protofluorure se dépose en jolis cristaux blancs, sous forme de tables hexagonales. Ce sel, chauffé sur une lame de platine, fond et se volatilise très-rapidement. Il est déliquescent et attaque le verre avec rapidité.

(M. ED. WILLM.)

M. Fr. Kuhlmann a décrit un fluorure de thallium anhydre, obtenu en traitant le carbonate de thallium par le gaz acide fluorhydrique. Ce fluorure est incolore, mais il est aussi sensible à la lumière que le chlorure d'argent.

Le carbonate de thallium, dissous dans une solution d'acide fluosilicique, donne naissance à un fluosilicate de thallium  $TlFl, SiFl^3$ , cristallisé en octaédres réguliers déformés. Ce corps est très-soluble dans l'eau.

(M. G. WERTHER.)

Le fluorure double  $TlFl, SiFl, 2HO$ , a aussi été décrit par M. Fr. Kuhlmann. Il l'a obtenu par l'action de l'acide hydrofluosilicique sur le carbonate de thallium. Ce corps est très-soluble dans l'eau. Il distille sans décomposition.

Le *perfluorure de thallium* est préparé en traitant directement le peroxyde de thallium récemment précipité par de l'acide fluorhydrique concentré; le peroxyde brun se change peu à peu en un précipité vert-olive foncé, presque insoluble dans l'eau, même bouillante; il se lave très-bien et ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique froid.

Le même composé prend naissance lorsqu'on ajoute de l'acide fluorhydrique à de l'azotate de peroxyde de thallium.

Quand on chauffe le perfluorure vert, il devient d'abord brun, puis il fond en une masse orange devenant blanche par le refroidissement; une plus forte chaleur le volatilise.

(M. ED. WILLM.)

## CYANURE DE THALLIUM.

Le cyanure de thallium peut être obtenu à l'état de précipité cristallin, en versant peu à peu une dissolution concentrée de cyanure de potassium dans une dissolution saturée de carbonate de thallium, et en neutralisant l'oxyde de thallium par l'acide cyanhydrique. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans un excès de cyanure de potassium.

En versant une dissolution concentrée de ferrocyanure de potassium dans une dissolution saturée de carbonate de thallium, on obtient de



petits cristaux jaunes de *ferrocyanure de thallium*, solubles dans un excès de ferrocyanure de potassium.

On obtient le *sulfocyanure de thallium* en remplaçant le ferrocyanure de potassium par le sulfocyanure.

La composition de ce dernier corps est représentée par  $\text{TlCyS}^3$  ; il exerce sur les sels de fer la même réaction que le sulfocyanure de potassium ; assez peu soluble, il cristallise très-bien en lames brillantes.

(M. KUHLMANN fils.)

#### SULFURE DE THALLIUM.

Le sulfure de thallium s'altère au contact de l'air, et se transforme partiellement en sulfate. La même transformation a encore lieu quand on essaye de le dessécher à  $100^\circ$ , à moins pourtant qu'on n'opère dans l'hydrogène. Lorsqu'il est convenablement sec, il fond difficilement dans des tubes de verre chauffés avec une lampe à alcool. La masse refroidie présente une structure cristalline à larges facettes. Elle pèse huit fois environ plus que l'eau.

Le sulfure de thallium se dissout aisément dans les acides sulfurique et azotique, plus difficilement dans l'acide chlorhydrique. Il est insoluble dans les sulfures alcalins.

(M. LAMY.)

#### SÉLÉNIURE DE THALLIUM.

On obtient facilement le sélénure de thallium, en faisant passer un courant d'acide sélénydrique dans une dissolution de carbonate de thallium. Ce composé se précipite en lames brillantes, grisâtres, qui se noircissent et se ternissent quand on les sèche. Il a pour formule  $\text{TlSe}$ , et se rapproche, par ses propriétés, du sélénure de fer. A  $340^\circ$ , il devient cassant et prend l'aspect du sélénium avec une teinte plus grise.

Les acides sulfurique et chlorhydrique dégagent de ce composé de l'acide sélénydrique ; par l'acide azotique, il est transformé en sélénite de thallium.

(M. KUHLMANN fils.)

#### ALLIAGES DE THALLIUM.

Le thallium peut former des alliages avec la plupart des métaux, en particulier avec le zinc, le plomb, l'antimoine, l'étain, le cuivre, l'argent et le platine.

Celui qui correspond à l'alliage fusible de D'arcet ne jouit pas de propriétés semblables.

L'alliage de 4 parties de thallium et de 1 partie d'antimoine est plus dur, mais aussi plus altérable à l'air que les caractères d'imprimerie.

Dans les alliages de cuivre et de thallium, d'aluminium et de thallium, l'affinité entre ces deux métaux est très-faible.

(M. LAMY.)

#### AZOTATE DE PROTOXYDE DE THALLIUM. $\text{TlO}, \text{AzO}^3$ .

L'azotate de thallium est le plus soluble des sels étudiés par M. Lamy.

A la température de 18°, 100 parties d'eau dissolvent 9,75 d'azotate ; à 58°, elles en dissolvent 43,7, et à 107°, la proportion de sel dissous s'élève à 580 pour 100. Comme on le voit, la solubilité de l'azotate de thallium augmente rapidement avec la température.

L'azotate de thallium est insoluble dans l'alcool absolu. Dans l'eau pure, il cristallise en faisceaux d'aiguilles prismatiques d'un beau blanc mat, et il peut fondre en une masse vitreuse tout à fait transparente. Sa densité est 5,8.

On le prépare en attaquant directement le thallium par l'acide azotique ou en décomposant, par cet acide, le carbonate de thallium.

(M. LAMY.)

#### AZOTATE DE PEROXYDE DE THALLIUM. $TlO^2,3AzO^2,8HO$ .

Le peroxyde de thallium se dissout entièrement dans l'acide azotique, quoique avec une très-grande lenteur ; lorsque tout l'oxyde s'est dissous, on laisse refroidir, et après quelques jours, si la solution a été assez évaporée, on obtient des cristaux quelquefois très-volumineux d'un sel incolore et transparent. La solution d'où ils se sont déposés est sirupeuse et peut fournir une nouvelle cristallisation si l'on pousse plus loin l'évaporation.

Ce sel se décompose avec une grande facilité, soit par l'addition de l'eau, soit par une chaleur inférieure à 100°, à moins qu'il ne soit en présence d'acide azotique. Il est très-déliquescent. (M. ED. WILLM.)

#### CYANATE DE THALLIUM. $TlO,CyO$ .

On peut obtenir facilement le cyanate de thallium en mélangeant des dissolutions alcooliques de cyanate de potasse et d'acétate de thallium ; il se précipite de petites paillettes brillantes de cyanate de thallium, très-solubles dans l'eau et très-peu solubles dans l'alcool.

(M. KUHLMANN fls.)

#### SULFATE DE PROTOXYDE DE THALLIUM. $TlO,SO^2$ .

L'acide sulfurique dissout aisément le thallium, surtout avec l'aide de la chaleur. Le sulfate produit cristallise en beaux prismes qui ressemblent à des prismes obliques rhomboïdaux, mais qui en réalité appartiennent au système droit rhomboïdal.

Comme le sulfate de potasse, le sel de thallium ne contient pas d'eau de combinaison.

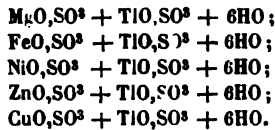
Il décrépite quand on le chauffe, fond à une température voisine du rouge, sans se décomposer visiblement, et se prend, par le refroidissement, en une masse vitreuse transparente. Sa densité est alors 6,77.

Le sulfate de thallium est soluble dans l'eau. 100 grammes de ce li-

guide à 101°,2 dissolvent 49<sup>gr</sup>,15 de sulfate sec et anhydre, et seulement 4<sup>gr</sup>,8 à la température de 18°.

On prépare le sulfate de thallium en décomposant le protochlorure ou l'azotate de thallium par l'acide sulfurique; on l'obtient aussi par l'action directe de cet acide sur le métal. (M. LAMY.)

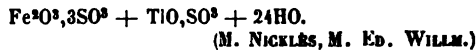
Avec le sulfate de protoxyde de thallium et les sulfâtes à base magnésienne, M. G. Werther, aussi bien que M. Ed. Willm, a obtenu des combinaisons analogues à celles qui ont été signalées par M. Mitscherlich, et possédant la composition, la forme cristalline et les propriétés générales de ces dernières. Ces composés sont représentés par les formules suivantes :



#### ALUNS DE THALLIUM.

En s'unissant au sulfate d'alumine, le sulfate de thallium donne naissance à l'alun de thallium, qui cristallise en octaèdres brillants, incolores, dont l'angle est rigoureusement égal à celui de l'octaèdre régulier de l'alun de potasse. (M. LAMY.)

On connaît aussi un alun à base de fer et de thallium. Il forme des cristaux couleur améthyste, très-solubles dans l'eau, et qui fondent dans leur eau de cristallisation à une température même inférieure à 100°. Ils se prennent ensuite en un enduit vitreux très-friable, après avoir perdu 22 équivalents d'eau. Cet alun a pour formule :



Il se produit encore quand il y a de l'alumine en présence, et cette base entre alors dans sa composition.

On a aussi obtenu l'alun de thallium et de chrome. Ce sel ressemble en tous points à l'alun chromopotassique, on le prépare très-facilement par la réduction du bichromate de thallium par l'acide sulfureux, en soumettant la solution à l'évaporation spontanée. (M. Ed. WILLM.)

#### SULFATE DE PEROXYDE DE THALLIUM.

Ce sulfate a été indiqué en premier lieu par M. Lamy, puis étudié par M. Willm. On l'obtient lorsqu'on traite le peroxyde de thallium par de l'acide sulfurique; si cet acide est concentré, le mélange s'échauffe de lui-même. En le prenant d'une concentration moyenne, il faut chauffer pour dissoudre l'oxyde, et, si l'on s'arrête à une certaine concentration, on obtient, par le refroidissement, de fines aiguilles incolores ayant pour composition  $\text{TlO}^3, 2\text{SO}^3, 5\text{HO}$ ; après quelques jours, la liqueur

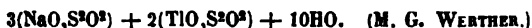
séparée de ces premiers cristaux en dépose d'autres prismatiques et transparents, accompagnés d'une poudre d'apparence amorphe. Il reste beaucoup de sulfate en dissolution ; en ajoutant de l'acide sulfurique à ces eaux mères, on y occasionne un précipité abondant qui se laisse laver assez facilement. Tous ces sulfates sont fusibles en une masse jaune, demi-fluide, qui perd de l'oxygène et de l'acide sulfurique ; ce qui reste est du sulfate de protoxyde de thallium.

Lorsqu'on fait bouillir du sulfate de protoxyde de thallium avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de plomb ou de baryum, ce dernier est réduit et tout le protoxyde de thallium se trouve transformé en peroxyde. Les cristaux fournis par la liqueur filtrée ont pour composition :  $\text{TlO}^3, 3\text{SO}^3$ . (M. ED. WILLM.)

HYPOSULFITE DE THALLIUM.  $\text{TlO}, \text{S}^2\text{O}^3$ .

L'hyposulfite de thallium est anhydre comme le sel de potasse correspondant ; il cristallise en prismes fortement striés qui ne se prêtent pas à l'examen cristallographique.

En faisant dissoudre du chlorure de thallium dans une dissolution bouillante d'hyposulfite de soude, on obtient, par le refroidissement, un sel double :

SÉLÉNIATE DE THALLIUM.  $\text{TlO}, \text{SeO}^3$ .

On prépare le séléniate de thallium en saturant le carbonate par l'acide sélénique pur, obtenu par la décomposition du séléniate de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré. Ce sel, en liqueur neutre ou faiblement acide, se dépose en belles et longues aiguilles blanches. Ces cristaux sont prismatiques, isomorphes avec ceux des sulfates de thallium et de potasse.

Peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, ce sel se rapproche encore en cela des sulfates et séléniates alcalins.

(M. KUHLMANN fils.)

Le sel double  $(\text{ZnO}, \text{SeO})$ ,  $(\text{TlO}^3, \text{SeO}^3)$ ,  $6\text{HO}$  a été découvert et analysé par M. G. Werther.

## SÉLÉNITES DE THALLIUM.

Le sélénite de thallium  $\text{TlO}, \text{SeO}^3$  est obtenu par l'oxydation du sélénure, mais plus facilement en saturant une dissolution d'acide sélénieux avec un excès de carbonate de thallium. Si la liqueur est assez concentrée, le sel se dépose en lames brillantes micacées, mais très-fines.

Ce corps est assez soluble dans l'eau. Il a une réaction alcaline et fond à une température peu élevée, quand on le précipite de ses dissolutions par l'alcool ou par l'éther.

Si l'on ajoute un faible excès d'acide sélénieux à une dissolution de carbonate de thallium, on obtient un sel plus soluble dans l'eau que le précédent, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, et qui ne rougit pas le tournesol, c'est le *bisélénite de thallium*,  $\text{Tl}_2\text{O}, 2\text{SeO}_2, \text{HO}$ .

Pour le faire cristalliser dans l'eau, il faut évaporer presque à sec ; mais on l'obtient plus facilement en ajoutant un peu d'alcool aux dissolutions aqueuses.  
(M. KUHLMANN fils.)

#### PHOSPHATES DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

Le protoxyde de thallium peut former avec l'acide phosphorique plusieurs phosphates, pour la plupart très-solubles, et au moins aussi variés dans leur composition et leurs propriétés que les composés correspondants des métaux alcalins.

Les sels suivants ont été obtenus par M. Lamy :

Le phosphate neutre. . . . .	$(2\text{TlO}, \text{HO}), \text{PhO}^5, \text{HO}$ ;
Le phosphate acide. . . . .	$(\text{TlO}, 2\text{HO}), \text{PhO}^5$ ;
Le phosphate basique. . . . .	$3\text{TlO}, \text{PhO}^5$ ;
Le pyrophosphate neutre. . . . .	$2\text{TlO}, \text{PhO}^5$ ;
Le pyrophosphate acide. . . . .	$(\text{TlO}, \text{HO}), \text{PhO}^5$ ;
Le métaphosphate. . . . .	$\text{TlO}, \text{PhO}^5$ .

Tous ces composés sont blancs, presque tous sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Ils se distinguent des phosphates des métaux alcalins, d'abord parce qu'ils sont précipités en blanc par l'acide chlorhydrique, et aussi par l'acide azotique, pourvu que leurs solutions ne soient ni chaudes ni trop étendues. En outre, les phosphates et les pyrophosphates de thallium donnent un précipité blanc de phosphate tribasique par les alcalis, tandis qu'ils ne précipitent pas par les carbonates alcalins, ni même par les alcalis en présence de ces carbonates.

*Phosphate neutre.* — On l'obtient en saturant, à la température de l'ébullition, de l'acide phosphorique ordinaire par le carbonate de thallium. Il est tellement soluble dans l'eau, que sa solution peut être amenée à l'état de consistance sirupeuse avant de cristalliser. Sa réaction est alcaline. Sous l'influence de la chaleur, il perd toute son eau et se transforme en une masse vitreuse, transparente, de *pyrophosphate neutre de thallium*.

Le même phosphate peut se produire sans eau de cristallisation ; mais alors il offre cette particularité curieuse, comme le protoxyde hydraté, d'avoir perdu en grande partie sa solubilité.

*Phosphate acide.* — En ajoutant au sel précédent de l'acide phosphorique, jusqu'à ce que la réaction soit franchement acide, on obtient le phosphate acide de thallium, très-soluble, et cristallisant en belles lames d'un éclat nacré. Ce sel peut perdre, sous l'influence de la chaleur, 1 ou 2 équivalents d'eau, et produire, soit du pyrophosphate acide, soit du métaphosphate de thallium.

*Phosphate basique.* — On prépare ce phosphate simplement, en versant un alcali, de l'ammoniaque par exemple, dans l'un des deux sels précé-

dents. Il est très-peu soluble dans l'eau, ne fond qu'à une température voisine du rouge, et donne, par le refroidissement, une masse cristalline blanche, dont la densité est représentée par 6,8 à la température de 40°.

*Pyrophosphate neutre.* — Ce sel, préparé comme il a été dit plus haut, est soluble et cristallise sous la forme de magnifiques prismes obliques transparents.

*Pyrophosphate acide.* — Il résulte de l'action convenablement ménagée de la chaleur sur le phosphate acide. Il est plus soluble que le précédent.

*Métaphosphate de thallium.* — Enfin, si l'on calcine le phosphate acide, ou le phosphate ammoniaco-thallique provenant de l'action de l'ammoniaque sur l'un des phosphates précédents, on obtient le métaphosphate de thallium, très-peu soluble dans le premier cas, très-soluble dans le second. (M. LAMY.)

#### PHOSPHATES DE PEROXYDE DE THALLIUM.

Lorsqu'on ajoute de l'acide phosphorique à une solution sirupeuse d'azotate de peroxyde de thallium, on n'obtient pas tout d'abord de précipité; mais si l'on verse de l'eau dans le mélange, la liqueur se prend en masse par suite de la production d'un précipité très-volumineux, blanc et gélatineux. Ce précipité est tout à fait insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide azotique concentré et dans l'acide chlorhydrique étendu; il a une apparence cristalline. L'ammoniaque ajoutée à sa solution chlorhydrique y produit un dépôt vert d'un phosphate basique. Si l'on ajoute trop d'ammoniaque, le précipité, vert d'abord, brunit à cause de la formation de peroxyde de thallium.

Le précipité de phosphate blanc, bouilli avec de l'eau, jaunit; la potasse le décompose immédiatement. Il a pour formule :  $TlO^3, PhO^5, 4HO$ .

Le dépôt vert aurait une composition représentée par  $2TlO^3, PhO^5, 5HO$ . (M. ED. WILLM.)

#### ARSÉNIATES DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

Lorsqu'on fait bouillir du peroxyde de thallium avec de l'acide arsénieux, il y a une réduction rapide, et si la dissolution n'est pas trop étendue, elle dépose par le refroidissement, après filtration, des aiguilles déliées, dures et brillantes. Ce sel ne perd pas d'eau à 450°; il est assez soluble dans l'eau et constitue l'arséniat de protoxyde de thallium  $TlO, AsO^5, 2HO$ .

La dissolution aqueuse du sel précédent, traitée par l'ammoniaque, se prend en un magma de cristaux d'un blanc éclatant; ces cristaux, exprimés et séchés, présentent l'apparence d'une masse feutrée, soyeuse et légère, formée de fines aiguilles enchevêtrées. Ce nouveau sel ne perd pas d'eau à 100°. Sa composition correspond à la formule  $3TlO, AsO^5$ .

(M. ED. WILLM.)

## ARSÉNIATES DE PEROXYDE DE THALLIUM.

Une solution d'acide arsénique ajoutée à une solution d'azotate de peroxyde de thallium, y occasionne un précipité gélatineux, très-épais, de couleur jaune-citron. Ce précipité est insoluble dans l'eau bouillante et ne s'y modifie pas, mais il se dissout dans l'acide chlorhydrique. Cette combinaison est un arséniate de peroxyde de thallium, que la potasse décompose, ainsi que l'ammoniaque, en mettant du peroxyde de thallium en liberté. Il a pour formule  $TiO^3, AsO^5, 4HO$ .

Lorsqu'on ajoute avec précaution de l'ammoniaque à la solution chlorhydrique de ce composé, on obtient d'abord un précipité abondant blanc, d'un aspect cristallin; ce précipité est très-volumineux, et renferme de l'ammoniaque. Par la dessiccation, il prend une teinte légèrement jaunâtre; sa composition se rapproche de celle de l'arséniate précédent.

Si, après avoir précipité ce sel blanc par l'ammoniaque, on ajoute une nouvelle quantité de cette base à la liqueur filtrée, mais sans qu'il y ait un excès, on occasionne un nouveau précipité jaune, qui est de l'arséniate neutre. Enfin, si l'on ajoute un excès d'ammoniaque, le précipité est brun, et la liqueur est colorée en rouge-jaunâtre; le précipité est de l'oxyde de thallium ou un arséniate très-basique. (M. ED. WILLM.)

CARBONATE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.  $TiO, CO^2$ .

Au contact de l'air une dissolution de protoxyde de thallium se transforme peu à peu en carbonate. On active et on complète cette transformation par un courant d'acide carbonique que l'on fait passer successivement dans un flacon laveur et dans un tube rempli de bicarbonate de potasse. On évapore ensuite la liqueur et on abandonne au refroidissement.

Les cristaux ainsi obtenus ont la forme de longues aiguilles prismatiques, aplaties, très-friables. Elles deviennent anhydres quand on les sèche à 100°.

Le carbonate de thallium fond sans difficulté en une masse grise d'une densité de 7,06. Il est insoluble dans l'alcool absolu; sa solubilité dans l'eau est représentée par les nombres suivants :

A	18°,0	100	grammes d'eau dissolvent	5 <sup>gr</sup> ,23	de sel anhydre.
A	62°,0	—	—	12 <sup>gr</sup> ,85	—
A	100°,8	—	—	22 <sup>gr</sup> ,40	—

(M. LAMY.)

M. Crookes prépare le carbonate de thallium en ajoutant un carbonate alcalin à une solution acide de chlorure de thallium. Il obtient ainsi un sel légèrement soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque et assez soluble dans le cyanure de potassium.

Pour avoir le carbonate de thallium à l'état pur, M. Kuhlmann fils

recommande la méthode suivante : on verse de l'eau de baryte, jusqu'à cessation de précipité, dans une dissolution peu concentrée de sulfate de thallium, et on fait ensuite passer dans le liquide un courant d'acide carbonique. L'excès de cet acide une fois chassé par l'ébullition, on obtient une solution qui, filtrée, ne renferme que du carbonate de thallium. Par une évaporation lente, ce sel se dépose à l'état de magnifiques lames plates et très-allongées.

On n'a pas encore obtenu le *bicarbonate de thallium*; cependant, lorsqu'on fait passer du gaz carbonique dans une dissolution de carbonate neutre, le liquide résultant n'agit pas sur le papier curcuma. Toutefois, ce réactif brunit peu à peu quand on verse de l'alcool dans la solution thallique.

(MM. ERMANN, WERTHER.)

#### CHROMATES DE THALLIUM.

*Chromate neutre.* — Le chromate neutre forme un précipité jaune pâle, ressemblant beaucoup au chromate de plomb, et que l'on obtient par l'addition de chromate de potasse à une dissolution d'un sel de protoxyde de thallium. Ce sel a pour composition :  $TlO, CrO^3$ .

*Bichromate de thallium.* — Ce sel est d'un beau rouge orangé; on l'obtient en dissolvant à l'ébullition le chromate neutre dans de l'acide sulfurique étendu; par le refroidissement, il se dépose en cristaux microscopiques. Il est anhydre et a pour formule :  $TlO, 2CrO^3$ .

*Trichromate de thallium.* — Le trichromate de thallium est d'un rouge plus vif que le bichromate; il se forme dans les mêmes circonstances, mais en présence d'un acide sulfurique plus concentré; il se dépose par le refroidissement à l'état cristallin. Sa formule est :  $2TlO, 3CrO^3$ .

D'après M. Crookes, ce sel se dissout dans 2814 parties d'eau à 15°, et dans 438,7 parties d'eau bouillante.

#### EXTRACTION DU THALLIUM.

On pourrait extraire directement le thallium des pyrites qui le renferment, en les traitant par l'eau régale; mais il est beaucoup plus simple et moins coûteux de le chercher dans les dépôts des chambres où il s'accumule en quantités relativement considérables pendant la fabrication de l'acide sulfurique. Existant dans la pyrite probablement en combinaison avec le soufre, il est incomplètement brûlé et entraîné à l'état d'oxyde avec le gaz sulfureux.

(M. LAMY.)

Pour connaître approximativement la quantité de thallium contenue dans ces dépôts, M. Crookes les épuise par l'eau et précipite le métal de la solution filtrée et concentrée par l'addition d'un excès d'acide chlorhydrique. D'après le précipité obtenu, on juge de la richesse du dépôt en thallium.



Voici le procédé d'extraction proposé par le chimiste anglais :

On met dans des cuves en bois les dépôts thallifères avec leur poids d'eau ; on chauffe le tout à l'aide d'un jet de vapeur et l'on remue très-énergiquement. Le mélange est ensuite abandonné pendant vingt-quatre heures, et la liqueur claire est décantée. Le résidu lavé est traité de nouveau par l'eau bouillante. On verse alors dans les solutions réunies un excès considérable d'acide chlorhydrique concentré, qui précipite du chlorure de thallium très-impur.

Ce chlorure est transformé en sulfate dans un vase de platine, et, après avoir dissous le produit dans vingt fois son poids d'eau, on précipite de nouveau le thallium par un excès d'acide chlorhydrique. Le chlorure de thallium est une seconde fois transformé en sulfate, que l'on dissout dans l'eau froide, puis, dans la solution, on précipite l'arsenic, le mercure, etc., par l'hydrogène sulfuré ; on filtre, on concentre, et, par le refroidissement, on obtient du sulfate de thallium à peu près pur.

Pour réduire le sulfate de thallium, on introduit dans un vase en porcelaine, plus profond que large, environ 3,200 grammes de ce sel et de l'eau en quantité suffisante pour le recouvrir. On dispose ensuite verticalement, autour des parois du vase, des plaques de zinc pur. On chauffe et, au bout de quelques heures, le thallium se trouve entièrement réduit sous forme d'éponge métallique, qui se détache facilement des plaques de zinc.

On lave deux ou trois fois le métal avec de l'eau froide, on le fond dans un creuset de fer, puis on le coule dans de l'eau.

Pour extraire le thallium du dépôt volatilisé des fours à pyrites, M. Böttger réduit ce dépôt en poudre très-fine, qu'il traite par une ébullition prolongée avec quatre à six fois son poids d'eau distillée. Il ajoute ensuite peu à peu de l'hyposulfite de soude à la solution filtrée et portée de nouveau à l'ébullition jusqu'à ce qu'il se produise un précipité floconneux, couleur de minium.

Ce précipité, formé principalement de soufre libre, de sulfure d'arsenic et de persulfure de thallium, est lavé à l'eau bouillante, et traité ensuite par une solution bouillante de soude caustique ou de cyanure de potassium, pour dissoudre le soufre et l'arsenic, et ramener le persulfure de thallium à l'état de sulfuration inférieure caractérisée par sa couleur noire. Le sulfure de thallium est ensuite dissous dans un mélange d'acides azotique et sulfurique, et l'on réduit le sulfate de thallium par le zinc.

Cette méthode ne donne pas du thallium très-pur, car, outre le thallium et l'arsenic, un grand nombre d'autres métaux, pouvant exister dans les dépôts des pyrites, sont précipités par l'hyposulfite de soude.

(M. EM. KOPP.)

La méthode suivante, proposée par M. Lamy, est plus simple et susceptible d'être appliquée en grand.

Les dépôts acides qui renferment le thallium à l'état de sulfate sont

épongés, en partie neutralisés par la litharge ou, plus économiquement, par la chaux, puis lavés trois ou quatre fois successivement avec le quintuple environ de leur poids d'eau bouillante. Les liqueurs réunies sont évaporées aux neuf dixièmes à peu près. Le liquide refroidi et clair est traité par l'acide chlorhydrique, qui précipite la plus grande partie du thallium à l'état de protochlorure, qu'on lave avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, et que l'on décompose par l'acide sulfurique concentré. Le sulfate acide résultant est dissous dans vingt-cinq fois autant d'eau, et soumis à l'action d'un courant d'acide sulfhydrique qui précipite seulement le plomb, le mercure ou l'argent. On filtre la liqueur, on l'évapore aux trois quarts, et l'on abandonne au refroidissement pour cristalliser.

On peut obtenir immédiatement du thallium impur en le précipitant sur des lames de zinc plongées dans les eaux de lavage concentrées. Mais ce thallium doit être transformé en sulfate acide, redissous, enfin purifié comme le précédent. Deux opérations successives, et deux ou trois cristallisations dans l'eau distillée donnent du sulfate qu'on peut regarder comme parfaitement pur.

Le sulfate de thallium sert à produire la plupart des autres combinaisons de ce métal. Quant au thallium lui-même, on l'extrait de l'une de ces combinaisons par l'électricité, le zinc, le charbon ou l'hydrogène.

(M. LAMY.)

M. G. Werther a fait récemment connaître un autre mode d'extraction du thallium.

On traite à l'ébullition par de la soude les boues thallifères, puis, pour éviter une longue évaporation, on précipite la liqueur par un excès de sulfhydrate d'ammoniaque. Le précipité est traité par l'acide sulfurique, additionné de quelques gouttes d'acide azotique, et, après cristallisation du sulfate de thallium, on le redissout dans l'eau pour le précipiter par l'iodure de potassium. On fond ensuite l'iodure de thallium avec du cyanure de potassium.

Dans la grande fabrique de sulfate de zinc de Juliushütte, près de Goslar, on obtient des eaux mères qui sont très-riches en thallium. Un kilogramme de ces eaux-mères renferme 0<sup>gr</sup>,500 de chlorure de thallium.

Cette dissolution, traitée par un volume égal d'acide chlorhydrique, donne un abondant précipité de chlorure de thallium ; si ensuite on enlève par l'hydrogène sulfuré le cuivre qu'elle renferme toujours, l'iodure de potassium y fait naître alors un précipité caractéristique d'iodure de thallium. Lorsque, au lieu de précipiter le cuivre par l'hydrogène sulfuré, on ajoute une solution d'hyposulfite de soude, en quantité notable, on précipite l'iodure de thallium exempt de cuivre.

M. Bunsen recommande la marche suivante pour l'extraction du thallium de ces eaux-mères : on y plonge, à froid, une lame de zinc qui précipite le cuivre, le cadmium et le thallium à l'état métallique. Cette méthode a l'avantage de ne pas entraver la fabrication du sulfate de zinc,

elle en enrichit au contraire la solution. Un mètre cube d'eau-mère fournit ainsi, pour 7<sup>ku</sup>,4 de zinc, un précipité métallique spongieux, pesant 6<sup>ku</sup>,4, qu'on exprime dans un linge ou dans un feutre. Ce précipité est composé de :

Cadmium.....	4 <sup>k</sup> ,2
Cuivre.....	1 <sup>k</sup> ,6
Thallium.....	0 <sup>k</sup> ,6

En le traitant par de l'eau à laquelle on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide sulfurique, on dissout le thallium et le cadmium, avec dégagement d'hydrogène, et le cuivre reste pour résidu. On précipite ensuite la dissolution par un demi-kilogramme d'iodure de potassium, et on obtient près d'un kilogramme d'iodure de thallium qu'on lave par décantation. On peut se contenter aussi de précipiter le thallium par l'acide chlorhydrique.

Nous terminerons ce qui a rapport au thallium, par les considérations suivantes, relatives à la classification du nouveau métal, que nous empruntons à un mémoire publié récemment par M. Lamy.

Dès l'origine de ses recherches, M. Lamy crut pouvoir assigner au thallium une place à côté des métaux alcalins. En Angleterre, quelques savants, M. Crookes en première ligne, ont préféré, au contraire, rapprocher le nouvel élément des métaux lourds, comme le plomb. Les principaux faits cités par ce chimiste en faveur de son opinion sont : l'insolubilité de quelques composés, tels que le peroxyde, le protochlorure, l'iodure, le sulfure, le phosphate de thallium ; la facilité avec laquelle le protoxyde se déshydrate et perd en grande partie sa solubilité ; le haut poids atomique du métal ; la prompte réduction de ses sels par le zinc, et en général, la plupart de ses propriétés physiques.

Aujourd'hui, moins que jamais, M. Lamy ne peut admettre cette opinion.

Et d'abord, s'il est vrai que le bromure, l'iodure et le protochlorure de thallium soient presque insolubles, par contre, ce métal forme des chlorures supérieurs solubles, un fluorure simple et un fluorure double avec le silicium également solubles. L'insolubilité du phosphate ne peut être invoquée par M. Crookes, car rien n'est plus caractéristique, au contraire, que l'analogie des nombreux phosphates solubles de thallium avec les composés correspondants des métaux alcalins.

Quant aux propriétés physiques, elles ont une importance secondaire dans la classification. D'ailleurs, il en est qui sont autant en faveur de l'alcalinité du thallium que de sa ressemblance avec le plomb.

Mais ce qui est autrement important pour classer un corps, c'est l'ensemble de ses propriétés chimiques les plus essentielles, les plus nombreuses, et l'isomorphisme.

L'hydrate de protoxyde de thallium est très-soluble dans l'eau, forte-

ment alcalin et caustique, comme la potasse; son carbonate est également soluble et alcalin à la façon du carbonate de potasse; il existe des phosphates et des arséniate de thallium non moins variés dans leur composition que les composés analogues des métaux alcalins; le sulfate de thallium est soluble et possède la plupart des caractères du sulfate de potasse; de plus, il est isomorphe avec lui; une analogie de propriétés et un isomorphisme plus absolu rapprochent les aluns de thallium et les aluns de potassium; l'isomorphisme se poursuit dans les sulfates doubles de la série magnésienne, dans les paratartrates et les bitartrates. Le thallium forme, comme les métaux alcalins, des sels doubles, dont le nombre s'accroît chaque jour, à mesure que l'on étudie davantage ce métal. Il n'engendre ni sous-azotate ni sous-acétate, mais son acétate distillé avec de l'acide arsénieux produit du cacodyle, comme l'acétate de potasse. Enfin le thallium jouit, avec les métaux alcalins, à l'exclusion de tous les autres métaux, de la propriété caractéristique de former les *alcools thalliques*.

A toutes ces propriétés, il faut en joindre d'autres d'une moindre importance, telles que la rapide altération à l'air du nouvel élément, son association dans certaines eaux minérales avec les métaux alcalins, ses relations d'atomicité avec ceux-ci l'insolubilité du chlorure double qu'il forme avec le platine, l'analogie observée entre ses sels organiques et les sels correspondants de potasse, etc. C'est en s'appuyant sur les considérations qui précèdent que M. Lamy persiste à maintenir le thallium au rang qu'il lui avait assigné primitivement dans la classification des métaux.

## RUBIDIUM ET CÆSIUM (1).

**ÉTAT NATUREL. DIFFUSION.** — C'est en examinant des résidus de lépidolithe dont on avait extrait la lithine et des sels résultant de l'évaporation de l'eau minérale de Dürckheim, que MM. Kirchhoff et Bunsen furent mis sur la trace des deux nouveaux métaux alcalins. Le lépidolithe de Roxena contient 0,24 pour 100 d'oxyde de rubidium accompagné de traces de cæsium. Dans les eaux-mères des sources salées de Dürckheim, le rubidium et le cæsium existent à l'état de chlorures.

Depuis ces premières recherches, les deux nouveaux corps simples ont été rencontrés dans un grand nombre de substances minérales, telles que le lépidolithe de Prague, le pétalite d'Uto, le mica de Zinnwald, la triphylline, etc. Toutes ces matières contiennent de la lithine en quantités souvent considérables ; mais l'existence du rubidium et du cæsium, dans une substance alcaline, n'est pas liée nécessairement à la présence du lithium, comme l'a reconnu M. Grandeau.

Parmi les eaux minérales, dont plusieurs accusent au spectroscope des traces des nouveaux métaux alcalins, celles de Bourbonne-les-Bains sont de beaucoup les plus riches en ces nouveaux corps. 1 litre d'eau de Bourbonne contiendrait :

Chlorure de potassium.....	0gr,034
Chlorure de cæsium.....	0gr,032
Chlorure de rubidium.....	0gr,019
En tout, chlorures alcalins.....	0gr,085

Les eaux de Vichy et celles du mont Dore, si différentes par leur température et leur composition chimique, renferment également du cæsium, du rubidium et de la lithine, bien qu'en proportions beaucoup plus faibles.

Dans toutes les eaux minérales, comme dans les minéraux eux-mêmes, la présence des nouveaux métaux est constamment liée à celle de la lithine.

L'eau de mer et l'eau de la mer Morte n'ont pas fourni à l'analyse spectrale les raies caractéristiques du rubidium et du cæsium.

Les sels gemmes, les eaux-mères des salines et des marais salants, ainsi que les produits secondaires des salines et quelques minéraux qui

(1) Les propriétés du rubidium et du cæsium ont déjà été décrites dans le tome II, page 458, de cet ouvrage, ainsi que la préparation des chlorures de ces deux métaux et les principaux caractères de ceux de leurs sels obtenus alors par MM. Kirchhoff et Bunsen. Nous croyons devoir compléter ici ces détails succincts, et mettre le lecteur au courant des travaux publiés depuis cette époque sur le même sujet.

accompagnent le sel gemme dans le sein de la terre ne paraissent pas contenir les nouveaux métaux, si ce n'est, cependant, les eaux mères des salines de Villefranche qui renferment des quantités très-appreciables de rubidium.

La découverte du rubidium dans les eaux mères de la fabrication des sels de potasse à l'aide des salins de betteraves a conduit à le rechercher dans les salins eux-mêmes, ainsi que dans les cendres d'un certain nombre de végétaux. D'après M. Grandeau, les salins de betteraves seraient une source abondante de chlorure de rubidium. En moyenne, les salins du nord de la France contiendraient plus de 1<sup>er</sup>,8 de chlorure de rubidium par kilogramme de salins. La betterave enlève donc au sol, par une action très-remarquable, le rubidium qu'il renferme en quantité si minime, que sa présence n'y peut être constatée, malgré l'extrême sensibilité du procédé d'analyse spectrale. Le poids de ce chlorure enlevé chaque année au sol par la betterave devrait être de 260 grammes par hectare cultivé. Les salins de betteraves ne contiennent aucune trace de lithium.

La présence du rubidium a encore été constatée dans les feuilles du tabac, dans le café, le thé, la coca, dans les tartres brûlés provenant du raisin; le café et le thé n'offrent pas de traces de lithine.

En résumé, jusqu'ici le rubidium et le cæsium n'ont été rencontrés que dans les matières minérales contenant de la lithine. Les cinq métaux alcalins : lithium, sodium, potassium, rubidium et cæsium, s'accompagnent généralement dans le sein de la terre et dans les eaux minérales; mais certains végétaux jouissent de la propriété de s'assimiler deux ou trois de ces métaux seulement, tandis qu'ils laissent les autres dans le sol.

(M. GRANDEAU.)

### COMPOSÉS DU RUBIDIUM ET DU CÆSIUM.

**CARACTÈRES DISTINCTIFS.** — Le cæsium et le rubidium ne sont précipités ni par l'acide sulfhydrique ni par le carbonate d'ammoniaque. Les composés de ces deux métaux doivent donc toujours être recherchés dans le groupe qui renferme la magnésie, la lithine, la soude et la potasse. Ils diffèrent de la magnésie, de la lithine et de la soude en ce que, comme la potasse, ils sont précipités par le chlorure de platine. Ni l'oxyde de rubidium ni l'oxyde de cæsium ne peuvent être distingués de la potasse par les réactifs qui décèlent les bases.

Ces trois oxydes donnent un précipité cristallin avec l'acide tartrique, une poudre opalescente et transparente avec l'acide hydrofluosilicique; par l'acide perchlorique, ils donnent tous trois un précipité cristallin et granuleux. Tous trois, quand ils ne sont pas combinés à des acides fixes, se volatilisent promptement sur le fil de platine en colorant la flamme en violet. Ce violet cependant est plus bleuâtre pour le potassium, plus rouge pour le rubidium et surtout pour le cæsium; mais ces petites dif-

férences de teinte ne sont appréciables que lorsque les trois flammes sont près l'une de l'autre, et que les sels qui se volatilisent sont parfaitement purs.

Quant à leur manière de se comporter vis-à-vis des réactifs, les deux nouveaux éléments ne peuvent pas, par conséquent, être distingués du potassium. Le seul moyen de les reconnaître lorsqu'ils se trouvent mélangés à ce dernier métal, est celui qu'offre l'analyse spectrale.

Les spectres du rubidium et du cæsium sont des plus caractéristiques et remarquables par leur grande beauté. Comme celui du potassium, ils donnent à leur partie moyenne un spectre continu s'affaiblissant peu à peu vers les bords, très-brillant pour le potassium, un peu moins pour le rubidium, et encore moins pour le cæsium; pour les trois métaux, on remarque encore des raies très-intenses placées vers les extrémités rouge et bleue.

Parmi les raies produites par le rubidium, on remarque surtout les raies  $Rb\alpha$ . et  $Rb\beta$ , qui possèdent une intensité tellement caractéristique, qu'elles peuvent servir à la détermination du métal. Les raies  $Rb\delta$  et  $Rb\gamma$ , quoique moins fortement accusées, se montrent encore d'une façon très-significative. Les positions de ces raies sont remarquables; elles tombent, en effet, toutes les deux au delà de la raie A de Fraunhofer. Les autres raies, qui tombent sur la partie continue du spectre, sont moins propres à servir de caractéristiques; car il faut, pour qu'elles apparaissent, employer une substance très-pure et donner à la lumière une très-grande intensité. C'est avec l'azotate, le chlorate et le perchlorate d'oxyde de rubidium, ainsi qu'avec le chlorure, qu'on donne aux raies leur plus grand éclat, à cause de l'instabilité de ces composés. Le sulfate d'oxyde de rubidium et les sels analogues donnent aussi un très-beau spectre. Même avec le silicate et le phosphate, ce spectre se montre encore avec netteté dans toutes ses parties.

Le spectre du cæsium est surtout caractérisé par deux raies bleues  $Cs\alpha$  et  $Cs\beta$ , qui se trouvent tout près de  $Sr\delta$ , et se font remarquer par une intensité d'un caractère tout spécial et des contours parfaitement tranchés. Près de celle-ci, on peut encore voir la raie  $Cs\gamma$  qui est la moins utile. Les raies jaunes et vertes du spectre du cæsium présentent une grande intensité lumineuse; elles ne peuvent servir à la recherche de petites quantités de cæsium combiné; mais elles peuvent être employées avec succès comme point de comparaison pour apprécier la pureté des composés de ce métal. Elles deviennent plus fortes et plus éclatantes que les raies de même couleur du spectre du potassium. Quant à la netteté des réactions, les divers composés du cæsium se comportent d'une façon parfaitement analogue aux combinaisons correspondantes du rubidium. Le chlorate, le phosphate et le silicate donnent des raies très-distinctes. Quant à leur *sensibilité*, les réactions des sels de cæsium sont plus prononcées, au contraire, que celles des composés correspondants du rubidium. Une goutte d'eau pesant à peine 4 milligrammes, et renfermant

seulement 0<sup>mm</sup>,0002 de chlorure de rubidium, produit encore d'une manière très-sensible les raies Rb $\alpha$  et Rb $\beta$ . Dans les mêmes conditions il suffit d'employer 0<sup>mm</sup>,00003 de chlorure de cæsium pour qu'on voie apparaître les raies Cs $\alpha$  et Cs $\beta$ . (MM. KIRCHHOFF ET BUNSEN.)

MM. Allen et Johnson ont remarqué dans le spectre du cæsium quatre raies rouges à gauche de celles qu'ont signalées MM. Kirchhoff et Bunsen; l'une de ces raies est aussi brillante que celle du lithium. Ils ont en outre trouvé une bellaïe jaune et deux raies très-faibles dans le vert. Le spectre du cæsium posséderait donc un ensemble de dix-huit raies, dont sept dans le rouge, une dans le jaune aussi caractéristique que la raie bleue, sept dans le vert et les autres dans le bleu.

#### SÉPARATION ET DOSAGE DU RUBIDIUM ET DU CÆSIUM (1).

**RUBIDIUM.** — La masse saline provenant des résidus du traitement des lépidolithes de Saxe consiste en sel marin, chlorure de potassium et chlorure de rubidium, associés à de petites quantités de chlorures de cæsium et à des traces de chlorure de strontium.

Pour déterminer la composition moyenne de cette masse saline un peu hétérogène, on la dissout dans l'eau et l'on précipite à l'état de chlorures les différents métaux qu'elle contient.

On peut obtenir la proportion de chlorure de potassium et de chlorure de rubidium, en les séparant ensemble à l'état de chloroplatinates par le bichlorure de platine, et en dosant le platine dans le précipité par la perte de poids de ce dernier après sa réduction par l'hydrogène.

Représentons par A le poids du précipité fourni par le chlorure de platine, par B le poids perdu par ce précipité après sa réduction par l'hydrogène; soient  $x$  le poids du chloroplatinate de potassium contenu dans A, et  $y$  celui du sel de rubidium correspondant; nous aurons :

$$x + y = A$$

$$\frac{2\text{Cl}}{\text{Pt} + \text{K} + 3\text{Cl}} x + \frac{2\text{Cl}}{\text{Pt} + \text{Rb} + 3\text{Cl}} y = B$$

équations qui feront connaître les valeurs de  $x$  et de  $y$ .

Cette méthode présente cependant un inconvénient qui vient de ce que le platine du commerce contient des impuretés qui peuvent rendre inexact de plusieurs centièmes l'équivalent de ce métal. Il est alors plus simple et plus exact de peser le mélange des chlorures de potassium et de rubidium provenant du lessivage des chloroplatinates réduits par l'hydrogène, et de déterminer à l'état de chlorure d'argent la quantité totale de chlore qu'ils renferment.

Si l'on désigne encore par  $x$  le poids du chlorure de potassium, par  $y$  le poids du chlorure de rubidium, par A le poids de leur mélange déter-

(1) Les détails suivants sont empruntés presque textuellement aux travaux publiés par MM. Kirchhoff et Bunsen sur ces nouveaux métaux.



miné par expérience, par B celui du chlorure d'argent fourni par A, on aura les deux relations suivantes :

$$\begin{aligned} x + y &= A \\ \frac{Ag + Cl}{K + Cl} x + \frac{Ag + Cl}{Rb + Cl} y &= B \end{aligned}$$

D'où l'on déduit :

$$(1) \quad x = \frac{bA - B}{b - a} \quad \text{et} \quad y = A - x$$

en posant

$$\frac{Ag + Cl}{K + Cl} = a, \quad \frac{Ag + Cl}{Rb + Cl} = b$$

Pour doser le chlorure de lithium, M. Bunsen a également préféré suivre une méthode indirecte, parce que la séparation de ce corps d'avec les autres alcalis par l'extraction à l'aide d'un mélange d'alcool et d'éther faite soit sur les chlorures, soit sur les sulfates, est tout aussi inexacte que le dosage par le phosphate de soude.

8<sup>gr</sup>,3300 de substance anhydre furent épuisés à quatre reprises successives par le mélange d'alcool et d'éther. Le sel obtenu par l'évaporation de la dissolution alcoolique fut encore une fois traité de la même manière et le résidu chauffé jusqu'à commencement de fusion. Il pesait alors 0<sup>gr</sup>,0628; dissous dans l'eau et précipité par l'azotate d'argent, il donna 0<sup>gr</sup>,1650 de chlorure d'argent.

La liqueur dans laquelle on avait précipité le chlorure d'argent fut débarrassée exactement de l'argent par l'acide chlorhydrique, puis traitée par le chlorure de platine; elle fournit 0<sup>gr</sup>,0278 de chloroplatinate de potassium, correspondant à 0<sup>gr</sup>,0088 de chlorure de potassium et 0<sup>gr</sup>,0163 de chlorure d'argent. La masse saline pesant 0<sup>gr</sup>,0628 consiste en  $y$  chlorure de sodium,  $x$  chlorure de lithium et 0<sup>gr</sup>,0088 chlorure de potassium. Si du poids total on retranche 0<sup>gr</sup>,0088, il reste  $A = 0<sup>gr</sup>,054$  pour la somme des poids de  $x$  et de  $y$ , et l'on a, pour le poids du chlorure d'argent B extrait de  $A : B = 0<sup>gr</sup>,1487$ .

Si maintenant dans les formules (1) on introduit les valeurs respectives de  $b$  et de  $a$  pour les chlorures de lithium et de sodium, on obtiendra  $x$  et  $y$ .  
(M. BUNSEN.)

COESIUM. — Les quantités des nouveaux métaux contenues dans les eaux mères des sources salées de Dürkheim ont été déterminées approximativement par MM. Kirchhoff et Bunsen de la manière suivante :

On traita les eaux mères par l'acide sulfurique dans un four à sulfates, et l'on fit bouillir pendant longtemps le sel obtenu avec de l'eau préalablement additionnée de chaux caustique. La chaux fut éliminée par l'oxalate de potasse, et la plus grande partie de l'acide sulfurique par l'azotate de baryte. On sépara le reste de cet acide et la magnésie qui se trouvait encore dans la liqueur par l'hydrate de baryte; après avoir filtré, on neutralisa cette liqueur par l'acide azotique, et après évaporation, on obtint une masse saline contenant les matières à doser.

L'extraction par l'alcool concentré laissa un résidu salin assez riche en cæsium et se composant en majeure partie de chlorure de potassium et de chlorure de sodium. Pour en extraire le rubidium et le cæsium qu'il pouvait contenir, on le fit dissoudre dans l'eau, et la dissolution bouillante fut traitée par le chlorure de platine. Après avoir, par décantation, séparé la partie liquide du précipité de platine, on lava quinze à vingt fois celui-ci avec de l'eau bouillante ; d'abord très-jaune, la couleur de la dissolution primitive perdit par l'ébullition une partie de son intensité, et il se déposa un second précipité de platine. On répéta cette opération jusqu'à ce que, par l'ébullition, le précipité de platine ne laissât plus de résidu jaune clair peu soluble. Tous les précipités de platine réunis et réduits par l'hydrogène furent traités ensuite par l'eau, et la dissolution aqueuse ainsi obtenue ne contenait plus alors qu'un mélange de chlorure de cæsium et de chlorure de rubidium. Ce mélange pesé et traité par l'azotate d'argent, permit de doser, par le chlorure d'argent qu'il fournit, les quantités respectives des chlorures alcalins.

En traitant la dissolution alcoolique par une solution aqueuse et concentrée de carbonate d'ammoniaque, on la débarrassa de la plus grande partie de la lithine qu'elle contenait ; après avoir séparé le précipité de lithine, on évapora le liquide dans un vase de fer, et on chauffa le résidu jusqu'à volatilisation complète des sels ammoniacaux. La matière brune obtenue fut traitée par l'eau, et la dissolution évaporée à sec. Le produit résultant, traité par le bichlorure de platine, donna un précipité jaune, dans lequel on détermina comme précédemment les proportions de chlorures de rubidium et de cæsium.

On versa dans l'extrait alcoolique du bichlorure de platine, qui détermina un précipité jaune. Ce précipité, sur lequel l'ébullition avec de l'eau n'avait déjà plus d'action, n'était presque composé que de chloroplatinate de rubidium et de chloroplatinate de cæsium. Par la réduction dans un courant d'hydrogène, on calcula les proportions de ces deux sels composant le mélange.

En réunissant les résultats de ces diverses expériences, MM. Kirchhoff et Bunsen obtinrent le degré de richesse des eaux de Dürkheim en rubidium et en cæsium.

#### EXTRACTION DU RUBIDIUM ET DU COESIUM.

**RUBIDIUM.** — Le meilleur mode d'extraction du chlorure de rubidium est le suivant. Il s'applique aux résidus salins provenant du traitement du lépidolithe de Saxe.

On dissout 1 kilogramme du mélange des sels dans 2,5 kilogrammes d'eau et l'on précipite à froid la liqueur par une dissolution de 30 grammes environ de platine dans l'eau régale. Dès que le précipité jaune s'est convenablement rassemblé, on décante la liqueur surnageante dans un grand vase et l'on met le précipité dans une grande capsule ; on le fait

bouillir vingt-cinq fois de suite, chaque fois avec une petite quantité d'eau. On emploie en tout, pour ce traitement, 1<sup>litre</sup>,5 d'eau ; on fait de préférence les lavages dans une grande capsule de platine, et l'on verse chaque fois l'eau de lavage encore bouillante dans la dissolution primitive dont on a séparé le chloroplatinate par décantation. Il en résulte un nouveau précipité qui se sépare de la liqueur, dont le poids total s'élève alors à 4 kilogrammes environ. On évapore le liquide séparé par décantation du nouveau précipité, de manière à le réduire à peu près au volume primitif. Le platine provenant de la réduction par l'hydrogène du chloroplatinate convenablement lavé, redissous dans l'eau régale, puis ajouté à la liqueur, fournit un nouveau précipité qui est, relativement à la dissolution, dans les mêmes proportions qu'au commencement de l'expérience. Le précipité et le liquide peuvent alors être traités de nouveau comme les premiers.

Après avoir répété sept ou huit fois cette opération, on a extrait la plus grande partie du chlorure de rubidium contenu dans 1 kilogramme de matière. Chacun des précipités ainsi obtenus est desséché au bain-marie dans la capsule qui a servi à faire les lavages, puis introduit dans un tube de verre et réduit par l'hydrogène à une température n'atteignant pas le rouge, c'est-à-dire inférieure à la température du point de fusion du chlorure de rubidium. On sépare facilement par l'eau chaude le chlorure de rubidium du platine métallique qu'on redissout dans l'eau régale et qui sert à opérer une seconde précipitation. On obtient par cette méthode, avec 30 grammes de platine qu'on retrouve en presque totalité, plus de 125 grammes de chlorure de rubidium mélangé à 3 ou 4 pour 100 seulement de chlorure de potassium, et contenant un peu de chlorure de cæsium. Pour enlever ces impuretés, on dissout séparément environ 36 grammes du mélange de chlorures et 30 grammes de chlorure de platine dans 1 litre d'eau, et l'on mêle les deux solutions bouillantes. Lorsque, par le refroidissement, la liqueur est descendue à 40° environ, il se dépose un précipité jaune, dense et sablonneux, qu'on peut laver aisément par décantation avec de l'eau à 40 ou 50°. On réduit ensuite par l'hydrogène, à une température aussi basse et aussi régulière que possible (M. PICCARD), le chloroplatinate convenablement lavé, et, pour enlever complètement le chlorure de potassium, on répète ce traitement jusqu'à ce que le précipité introduit dans la flamme du spectroscope ne donne plus trace de la raie rouge du potassium.

A ce moment, le sel ne contient plus comme impureté qu'un peu de chlorure de cæsium, dont le spectre, masqué d'abord par celui du potassium, n'apparaît que lorsque tout le chlorure de potassium a été enlevé.

Pour séparer le cæsium, on transforme les chlorures en sulfates ; on élimine l'excès d'acide sulfurique par l'addition, en léger excès, d'hydrate de baryte ; puis on évapore l'oxyde de rubidium hydraté en présence de carbonate d'ammoniaque dans une capsule d'argent. Le

carbonate de rubidium, débarrassé par filtration de la petite quantité de carbonate de baryte qu'il pouvait contenir, est évaporé à sec, déshydraté complètement, réduit en poudre et traité vingt à trente fois par l'alcool bouillant, qui dissout le carbonate de cæsium et laisse du carbonate pur d'oxyde de rubidium. Le sel est pur lorsqu'on n'aperçoit plus trace des raies du cæsium dans le spectroscopé.

La dissolution alcoolique contient quelques grammes de carbonate d'oxyde de cæsium qu'on peut en extraire.

Il serait inutile de séparer autant que possible, par cristallisation, de la matière première les chlorures de sodium et de potassium qu'elle renferme.

(M. BUNSEN.)

La méthode précédente suivie par M. Bunsen pour préparer le chlorure de rubidium demande du temps et des soins multipliés. M. Heintz pense arriver à un procédé plus expéditif en partant des faits suivants qui résultent de ses observations :

Si, dans la dissolution étendue d'un mélange formé de chlorures de sodium, de potassium et de rubidium, on verse plus de bichlorure de platine qu'il n'en faut pour transformer en chloroplatinate tout le chlorure de rubidium qu'elle contient, en faisant ensuite bouillir la dissolution et en la réduisant à un petit volume, le liquide surnageant ne retiendra plus qu'une trace de rubidium.

Si, pour opérer cette transformation, on n'emploie pas assez de chlorure de platine, mais que l'on maintienne le mélange à une température convenable pendant un temps suffisant, le précipité sera exclusivement formé de chloroplatinate de rubidium.

Les détails du procédé basé sur ces deux principes reviennent à ceux qui précèdent, indiqués par M. Bunsen.

**CÆSIUM.** — Dans l'extraction du cæsium, on a presque toujours affaire à un mélange de sels renfermant du potassium, du cæsium et du rubidium, du sodium et du lithium ; on sépare alors les trois premiers métaux des deux autres au moyen du chlorure de platine. Le précipité contenant les trois chlorures doubles est lavé une vingtaine de fois, et chaque fois avec une très-petite quantité d'eau bouillante ; grâce à la solubilité relativement grande du sel de potassium, ce dernier se trouve éliminé ainsi en grande partie. On réduit alors le précipité de platine renfermant encore un peu de potassium, par un courant d'hydrogène, à la température du rouge naissant, chaleur à laquelle les chlorures de rubidium et de cæsium ne fondent pas encore. On sépare par lixiviation les chlorures métalliques que l'on dissout ensuite dans environ 70 fois leur poids d'eau. Avec le platine des résidus, on prépare de nouveau chlorure de platine, et on en fait une dissolution d'une concentration à peu près égale à celle des chlorures alcalins ; on porte les deux liquides à l'ébullition et on les mélange. Quand, au bout de quelques instants et par le refroidissement de la liqueur, le précipité s'est rassemblé, on le jette sur un filtre, et on le dessèche. On répète ce traitement jusqu'à ce

que, soumis à l'appareil spectral, le produit ne donne plus la raie  $K\alpha$ , ou tout au moins jusqu'à ce qu'elle soit à peine perceptible. La matière ne consiste plus qu'en chlorure de rubidium et chlorure de cæsium. Pour enlever le premier, on se fonde sur la solubilité du carbonate d'oxyde de cæsium dans l'alcool absolu, liquide qui ne dissout pas le carbonate d'oxyde de rubidium.

La séparation du cæsium par le traitement répété des carbonates par l'alcool est cependant difficile, parce que les deux carbonates paraissent former un sel double qui n'est pas tout à fait insoluble dans l'alcool; il est donc préférable d'opérer comme il suit: On traite les sulfates des deux nouvelles bases par de l'eau de baryte afin de rendre les alcalis caustiques, puis on évapore ces alcalis dans une capsule d'argent avec du carbonate d'ammoniaque, de manière à carbonater le cinquième environ de leur masse. L'alcool enlève alors de ce mélange une certaine quantité d'oxyde de cæsium et laisse le carbonate d'oxyde de rubidium contenant encore du cæsium. Par ce traitement répété cinq ou six fois en ayant soin de n'employer chaque fois que le moins d'alcool possible, on obtient de l'hydrate d'oxyde de cæsium exempt d'oxyde de rubidium, comme on peut s'en assurer dans l'appareil spectral.

(MM. KIRCHHOFF ET BUNSEN.)

## RUBIDIUM.

**ÉQUIVALENT.** — L'équivalent du rubidium avait été fixé par M. Bunsen à 1067,00. Des travaux plus récents de M. Piccard ont conduit ce chimiste au nombre un peu plus élevé 1067,625.

**PRÉPARATION.** — Le défaut de matière première avait d'abord empêché M. Bunsen de tenter la réduction du carbonate de rubidium à une haute température. Il dut se contenter de réduire le chlorure par la pile, en faisant passer à travers ce corps fondu un courant électrique allant d'une tige de graphite à un fil de fer servant de pôle négatif; mais le métal, à mesure qu'il était isolé, montait à la surface du chlorure et brûlait avec une flamme rougeâtre.

En recouvrant le pôle fer avec une petite cloche de verre dans laquelle, pendant l'expérience, on fait passer un courant d'hydrogène pur et sec, la combustion cesse, mais le métal disparaît à mesure qu'il se produit; il se forme, par réduction, un sous-chlorure bleu qui se dissout dans le chlorure fondu.

Si l'on répète cette expérience en prenant un mélange à équivalents égaux de chlorure de rubidium et de chlorure de calcium, et en portant le tout à une température un peu inférieure au rouge, on obtient une masse fondue qui, jetée dans l'eau, donne lieu à un vif dégagement d'hydrogène; ce gaz entraîne avec lui de très-petits globules de métal qui viennent brûler à la surface de l'eau. Néanmoins, par ce moyen, on

n'obtient pas le rubidium en quantité suffisante pour pouvoir en étudier exactement les propriétés. On peut, au contraire, très-facilement produire l'amalgame de rubidium en se servant de mercure comme pôle négatif et d'un fil de platine comme électrode positive : la dissolution aqueuse du chlorure de rubidium doit être neutre et concentrée. Le mercure se transforme alors en s'échauffant en amalgame de rubidium qui, par le refroidissement, donne une masse solide, cristalline, d'un blanc d'argent et cassante. Cet amalgame décompose l'eau à la température ordinaire, s'empare de l'oxygène de l'air et se recouvre alors d'une couche d'hydrate d'oxyde de rubidium caustique.

Depuis ces premiers essais, M. Bunsen est arrivé à obtenir le rubidium à l'état métallique en traitant par la chaleur, dans un fourneau à potassium, le mélange suivant :

Bitartrate de rubidium.....	89,55
Tartrate neutre de chaux.....	8,46
Suie d'essence de térébenthine.....	1,99
	<hr/>
	100,00

Le métal fut recueilli dans un récipient contenant de l'huile de naphte. 75 grammes de bitartrate donnèrent 5 grammes de rubidium.

Ce métal fond à 38°,5; sa densité est égale à 1,516. Il brûle sur l'eau en surnageant, et présente du reste, par ses autres propriétés, les plus grandes analogies avec le potassium. (M. BUNSEN.)

#### HYDRATE D'OXYDE DE RUBIDIUM. $RbO,HO$ .

L'hydrate d'oxyde de rubidium se présente sous la forme d'une masse blanche, poreuse, à reflets légèrement grisâtres, qui fond déjà au-dessous du rouge, sans perdre son eau d'hydratation, et donne, par le refroidissement, une masse cassante, peu friable, possédant une cassure lamelleuse et dépourvue de texture cristalline.

Dans la flamme cette substance se volatilise facilement et en totalité; elle se dissout dans l'eau avec un fort dégagement de chaleur; elle est aussi caustique que la pierre à cautère. Exposée à l'air, elle est très-déliquescente et donne un liquide sirupeux, gras au toucher, corrodant la peau et qui se transforme peu à peu, sous l'influence de l'acide carbonique de l'air, en carbonate, puis en bicarbonate d'oxyde de rubidium.

L'hydrate d'oxyde de rubidium se dissout dans l'alcool comme la potasse caustique. Il ne peut pas être fondu dans des vases de platine, qu'il attaque comme la potasse.

Pour obtenir l'hydrate d'oxyde de rubidium, on dissout le sulfate dans 100 fois son poids d'eau, et on fait bouillir la dissolution pendant quelque temps, afin de la bien priver d'air; alors on y verse peu à peu de l'eau de baryte, tout en maintenant la température voisine du point d'ébullition; le précipité se dépose en quelques instants quand

on agite la liqueur. On évapore alors rapidement dans une cornue en argent et l'on obtient pour résidu l'hydrate d'oxyde de rubidium  $\text{RbO},\text{HO}$ .  
(MM. KIRCHHOFF ET BUNSEN.)

CHLORURE DE RUBIDIUM.  $\text{RbCl}$ .

Rb.....	1067,625	.....	70,66
Cl.....	443,200	.....	29,34
	<u>1510,825</u>		<u>100,00</u>

Le chlorure de rubidium donne des cristaux très-confus par le refroidissement ou par l'évaporation rapide de sa dissolution aqueuse. Ce n'est qu'en évaporant lentement la liqueur qu'on obtient des cubes doués de l'éclat vitreux et d'un clivage très-facile. Ces cristaux sont inaltérables à l'air ; ils décrépitent lorsqu'on les chauffe ; à une température plus élevée, au rouge naissant, ils entrent en fusion ; dans la flamme, sur un fil de platine, ils se volatilisent parfaitement et en totalité.

A la température de  $1^\circ$ , 100 parties d'eau dissolvent 76,38 parties de chlorure de rubidium ; à  $7^\circ$ , cette proportion s'élève jusqu'à 82,89 parties.  
(M. BUNSEN.)

CHLOROPLATINATE DE RUBIDIUM.  $\text{PtCl}_2,\text{RbCl}$ .

Les dissolutions de rubidium sont précipitées par le bichlorure de platine. Le dépôt est jaune clair, et se forme facilement par l'ébullition. Il présente l'aspect d'une poudre pesante qui, vue au microscope, consiste en octaèdres réguliers, transparents, brillants, de couleur jaune de miel.

Ce chlorure double est complètement insoluble dans l'alcool, et beaucoup moins soluble dans l'eau que le chloroplatinate de potassium.

A froid, le chlorure de platine que renferme le sel, perd déjà une partie de son chlore quand on le traite par l'hydrogène ; chauffé dans un courant du même gaz, il l'abandonne facilement en totalité, ce qui donne un mélange de platine et de chlorure de rubidium. (M. BUNSEN.)

L'iodure de rubidium,  $\text{RbI}$ , obtenu en traitant le carbonate de rubidium par l'acide iodhydrique, se présente en cubes modifiés par les faces de l'octaèdre régulier.

Le bromure,  $\text{RbBr}$ , offre la même forme que l'iodure ; on le prépare d'une manière analogue.

Le cyanure constitue de petits cristaux cubiques très-altérables.

(M. REISSIG.)

Le ferrocyanure,  $\text{Rb}^2\text{FeCy}_3, 2\text{HO}$ , se présente en beaux cristaux jaunes paraissant appartenir au type du prisme oblique dissymétrique.

(M. PICCARD.)

AZOTATE D'OXYDE DE RUBIDIUM.  $\text{RbO}, \text{AzO}^5$ .

L'azotate d'oxyde de rubidium est anhydre; il retient, comme le nitre, de l'eau interposée dans les cavités des cristaux; aussi, lorsqu'on le chauffe, décrépite-t-il violemment.

Au rouge naissant, il fond sans décomposition en donnant un liquide clair comme de l'eau, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline rayonnée; à une température plus élevée, il perd de l'oxygène et passe à l'état d'azotite mélangé à de l'oxyde de rubidium caustique; ce qui fait qu'il attaque fortement le platine.

L'azotate de rubidium est beaucoup plus soluble dans l'eau que le salpêtre; 100 parties d'eau à 10° en dissolvent 43,5 parties. Cette dissolution refroidie rapidement laisse déposer de longues aiguilles confuses. Par une cristallisation plus lente, il forme des prismes di-hexagonaux et des pyramides di-hexagonales moins bien déterminées.

Mis sur un fil de platine dans la flamme, l'azotate de rubidium disparaît sans résidu. (MM. KIRCHHOFF ET BUNSEN.)

PERCHLORATE D'OXYDE DE RUBIDIUM.  $\text{RbO}, \text{ClO}^7$ .

Pour préparer le perchlorate de rubidium, on transforme le chlorure en sulfate; on précipite par la baryte caustique et l'on fait passer l'oxyde de rubidium à l'état de carbonate à l'aide du carbonate d'ammoniaque. On décompose jusqu'à saturation ce dernier par l'acide perchlorique pur, et l'on obtient une poudre cristalline peu soluble dans l'eau, que l'on purifie par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante.

Le perchlorate d'oxyde de rubidium forme une poudre sablonneuse qui, sous le microscope, paraît composée de petits cristaux durs, brillants et confus. Les cristaux obtenus par l'évaporation de la solution sur l'acide sulfurique concentré appartiennent au système rhombique et paraissent isomorphes avec le perchlorate de potasse. Ils sont anhydres et inaltérables à l'air, moins solubles que le sel de potasse correspondant; leur saveur est désagréable et un peu salée. Ils fondent facilement quand on les chauffe, et se décomposent déjà au rouge sombre en oxygène et chlorure de rubidium. (M. LOUGUININE.)

CHLORATE D'OXYDE DE RUBIDIUM.  $\text{RbO}, \text{ClO}^5$ .

Le chlorate de rubidium forme de très-petits prismes blancs non mesurables. Il a la saveur du chlorate de potasse. Sa solubilité dans l'eau est assez faible; à 4°, 7, ce liquide n'en dissout que 2,8 pour 100, et 1 pour 100 à 19°, 5.

On obtient cette combinaison en mélangeant les solutions d'équivalents égaux de sulfate de rubidium et de chlorate de baryte.

(M. REISSIG.)



## SULFATES D'OXYDE DE RUBIDIUM.

Le bisulfate  $\text{RbO}, 2\text{SO}^3$ , fond au rouge naissant comme le sel correspondant de potasse; à une température plus élevée, il perd avec effervescence la moitié de son acide sulfurique et laisse un résidu solide, fusible au rouge blanc. Par l'évaporation lente de sa dissolution aqueuse, le sel neutre  $\text{RbO}, \text{SO}^3$ , se dépose facilement en beaux cristaux, volumineux, durs et doués de l'éclat vitreux, appartenant au système rhombique.

Le sulfate neutre de rubidium est anhydre et complètement inaltérable à l'air; il a une saveur particulière rappelant celle du sulfate de potasse avec lequel il est isomorphe. Il décrépite par la chaleur et perd sa transparence. 100 parties d'eau à  $70^\circ$  en dissolvent 42,4 parties.

Dans la flamme, sur un fil de platine, il se volatilise sans résidu.

Ce sel se combine avec le sulfate d'alumine, et donne un sel double, l'alun de rubidium ( $\text{RbO}, \text{SO}^3$ ), ( $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$ ),  $24\text{HO}$ , qui se sépare facilement en gros cristaux brillants, transparents, appartenant au système régulier. Ils sont inaltérables à l'air et se comportent pour le reste comme l'alun de potasse.

Avec les sulfates de protoxyde de nickel, de protoxyde de cobalt, de magnésie, etc., le sulfate de rubidium forme également des sels doubles appartenant au groupe remarquable du type  $(\text{KO}, \text{SO}^3)$ ,  $(\text{NiO}, \text{SO}^3)$ ,  $6\text{HO}$ , et qui sont isomorphes avec les sels doubles correspondants du potassium. Ces sels doubles sont moins solubles que le sulfate de rubidium et peuvent être aisément séparés en gros cristaux bien déterminés.

(MM. KIRCHHOFF ET BUNSEN.)

L'*hyposulfate de rubidium* est également isomorphe avec l'*hyposulfate de potasse*. Ils sont tous deux hexagonaux. Les cristaux sont très-beaux et terminés aux deux extrémités.

(M. PICCARD.)

CARBONATE D'OXYDE DE RUBIDIUM.  $\text{RbO}, \text{CO}^2$ .

Le meilleur procédé pour préparer le carbonate d'oxyde de rubidium consiste à prendre le sulfate et à le précipiter par l'eau de baryte; on traite, après l'avoir filtrée, la dissolution caustique par le carbonate d'ammoniaque et on évapore à sec. Pour enlever l'excès de baryte, on dissout la masse dans l'eau. La liqueur soumise à l'évaporation donne des cristaux confus et des croûtes cristallines de carbonate d'oxyde de rubidium hydraté qui, à une plus haute température, fondent dans leur eau de cristallisation et laissent ensuite une masse poreuse, pulvérulente, anhydre. Cette matière fond au rouge, et, par le refroidissement, donne une masse cristalline blanche et opaque.

Ce procédé est assez long et présente en outre l'inconvénient d'intro-

duire de la baryte dans les dissolutions. M. Grandeau propose de le simplifier de la manière suivante :

On fait bouillir le chlorure de rubidium avec un grand excès d'acide azotique pur, en ayant soin d'ajouter assez d'acide pour transformer la totalité du chlorure en azotate. Lorsque l'opération est terminée, on chauffe dans une capsule de platine l'azotate d'oxyde de rubidium avec un excès d'acide oxalique, en ayant soin d'ajouter à la fin de l'opération un petit fragment d'acide tartrique. La décomposition est complète à une température assez basse, et l'on obtient du carbonate qui présente toutes les propriétés que MM. Kirchhoff et Bunsen lui ont reconnues.

Le sel anhydre est déliquescent au plus haut degré et se dissout dans l'eau en donnant lieu à un notable dégagement de chaleur. Il agit sur la peau comme un corrodant et un caustique. Sa réaction alcaline est excessivement forte. Il est presque insoluble dans l'alcool absolu bouillant. Fondu dans un creuset de platine, il ne perd pas son acide carbonique, même à une température élevée, (MM. KIRCHHOFF ET BUNSEN.)

#### BICARBONATE D'OXYDE DE RUBIDIUM. $\text{RbO}, 2\text{CO}_2, \text{HO}$ .

Le bicarbonate de rubidium se produit facilement quand on place une dissolution aqueuse du sel neutre dans une atmosphère d'acide carbonique. Si l'on fait évaporer cette dissolution à la température ordinaire sur de l'acide sulfurique, il se dépose un sel en cristaux vitreux, inaltérables à l'air, dont la saveur fraîche et non caustique est analogue à celle du salpêtre. Ils possèdent une très-faible réaction alcaline.

Le bicarbonate d'oxyde de rubidium est très-soluble dans l'eau, la dissolution perd de l'acide carbonique quand on la fait bouillir, en donnant naissance probablement à du sesquicarbonate d'oxyde de rubidium. (MM. KIRCHHOFF ET BUNSEN.)

---

Le borate d'oxyde de rubidium,  $\text{RbO}, 2\text{BO}_3, 6\text{HO}$ , se présente en tables appartenant au système rhomboïdal. On l'obtient en mélangeant 1 équivalent de carbonate de rubidium et 2 équivalents d'acide borique en solution bouillante. (M. REISSIG.)

#### CHROMATES D'OXYDE DE RUBIDIUM.

On obtient aisément le chromate neutre  $\text{RbO}, \text{CrO}_3$ , soit en ajoutant du carbonate de rubidium à une dissolution de bichromate de rubidium, soit en fondant de l'azotate ou du carbonate avec de l'oxyde de chrome et reprenant par l'eau.

Ce sel a une réaction alcaline; sa dissolution est d'un beau jaune. Il se comporte en général comme le chromate neutre de potasse, son isomorphe.

Le bichromate de rubidium  $\text{RbO}, 2\text{CrO}_3$ , forme des cristaux assez volumineux, durs, rappelant tout à fait par l'aspect le bichromate de potasse.

On le prépare sans difficulté, soit en sursaturant à chaud par l'acide chromique une dissolution de carbonate d'oxyde de rubidium, soit en fondant le carbonate ou l'azotate de rubidium avec de l'oxyde de chrome, reprenant par l'eau et concentrant la dissolution. (M. GRANDEAU.)

Le chlorochromate de rubidium a aussi été préparé par M. Grandeau, aussi bien que le fluosilicate, l'arséniate, et des sels organiques tels que les oxalates, tartrates, citrate et benzoate.

Le tartrate double de fer et de rubidium est cristallisé.

## COESIUM.

ÉQUIVALENT : Cs = 1662,95.

PRÉPARATION. — Lorsqu'on fait passer le courant d'une pile puissante dans du chlorure de cæsium fondu, on voit se produire les mêmes phénomènes que pour le chlorure de potassium et le chlorure de rubidium.

L'amalgame de cæsium, au contraire, se forme plus difficilement dans une dissolution aqueuse de chlorure que l'amalgame de rubidium, toutes conditions égales d'ailleurs. On ne peut l'obtenir sous la forme solide et cristalline qu'à l'aide d'un courant très-puissant; cet amalgame est alors blanc d'argent, granuleux et cristallin. Il s'oxyde à l'air beaucoup plus rapidement que l'amalgame de rubidium, et décompose l'eau très-facilement.

A l'égard des amalgames de sodium, de potassium et de rubidium, en présence du chlorure de potassium comme liquide conducteur, il est électro-positif. On doit, d'après cela, considérer le cæsium comme le plus électro-positif de tous les corps simples connus.

(MM. KIRCHHOFF ET BUNSEN.)

### HYDRATE D'OXYDE DE COESIUM. CsO,HO.

L'oxyde de cæsium hydraté est en tous points analogue au composé correspondant du rubidium; on le prépare de la même manière. Il renferme 1 équivalent d'eau qu'on ne peut lui enlever par la chaleur. Il est extrêmement déliquescent; au contact de l'eau, il s'échauffe fortement; sa causticité est au moins aussi grande que celle de la potasse ou de l'hydrate d'oxyde de rubidium. L'alcool le dissout sans difficulté, en produisant un liquide sirupeux.

La manière dont se comporte le chlorure de cæsium fondu dans le circuit de la pile permet à peine de douter que ce métal, comme le potassium, forme un sous-oxyde. (MM. KIRCHHOFF ET BUNSEN.)

### CHLORURE DE COESIUM. CsCl.

Cs.....	1662,95	.....	78,96
Cl.....	443,20	.....	21,04
	<hr/>		<hr/>
	2106,15		100,00

Si l'on neutralise le carbonate d'oxyde de cœsium par l'acide chlorhydrique et que l'on évapore la dissolution, le chlorure de cœsium cristallise en petits cubes anhydres, groupés confusément. Par une cristallisation rapide, le sel donne des cristaux réunis en aigrettes, comme le sel ammoniac et le chlorure de potassium.

Le chlorure de cœsium fond déjà au rouge naissant et se volatilise à une température plus élevée en donnant des vapeurs blanches. Par le refroidissement, le sel fondu se prend en une masse blanche, opaque, qui attire vivement l'humidité de l'air et se liquéfie. Lorsqu'on le chauffe pendant longtemps au contact de l'air, il devient légèrement caustique.

(MM. KIRCHHOFF ET BUNSEN.)

#### CHLOROPLATINATE DE COESIUM. $\text{PtCl}_2, \text{CsCl}$ .

En traitant une solution aqueuse de chlorure de cœsium par du bichlorure de platine, il se produit un précipité jaune; la couleur de ce précipité est un peu plus claire que celle du chloroplatinate de potassium, parce qu'il est moins soluble que celui-ci et se dépose à un plus grand état de division. Ce corps est anhydre et, examiné au microscope, consiste en petits octaèdres réguliers, transparents, jaune de miel. 100 parties d'eau dissolvent de ce composé :

A	0° centigrades.....	0,021 parties
A	11° — .....	0,072 —
A	40° — .....	0,118 —
A	68° — .....	0,234 —
A	100° — .....	0,382 —

(MM. KIRCHHOFF ET BUNSEN.)

#### AZOTATE D'OXYDE DE COESIUM. $\text{CsO}, \text{AzO}^2$ .

Ce sel ne renferme pas d'eau de cristallisation; il est inaltérable à l'air, et se dépose de sa dissolution aqueuse en petits cristaux transparents ayant l'aspect prismatique.

L'azotate d'oxyde de cœsium possède une saveur salée, fraîche, amère, tout à fait analogue à celle du salpêtre. Il fond déjà au-dessous du rouge en un liquide mobile qui, à une température plus élevée, dégage de l'oxygène en se transformant d'abord en azolite d'oxyde de cœsium, puis, par l'action de l'eau contenue dans l'air, en hydrate d'oxyde de cœsium caustique, qui attaque le platine et le verre.

Il est très-peu soluble dans l'alcool absolu, un peu moins soluble dans l'eau que le sel de potasse correspondant.

(MM. KIRCHHOFF ET BUNSEN.)

#### SULFATE NEUTRE D'OXYDE DE COESIUM. $\text{CsO}, \text{SO}^2$ .

La dissolution aqueuse de ce sel possède une saveur fade d'abord, laissant un arrière-goût d'amertume. La solubilité dans l'eau de ce sulfate

est beaucoup plus grande que celle du sulfate de potasse : 100 parties d'eau à  $-2^{\circ}$  ne dissolvent pas moins de 158,7 parties du sel de cæsium. Par une évaporation lente sur l'acide sulfurique, la dissolution aqueuse laisse déposer de petits cristaux confus, durs, ayant l'aspect de prismes courts et aplatis, rayonnés et groupés en faisceaux. Ces cristaux sont anhydres, complètement inaltérables à l'air et insolubles dans l'alcool.

Le sulfate d'oxyde de cæsium donne avec les sulfates de protoxyde de cobalt, de protoxyde de nickel, de magnésie, etc., une série de sels doubles très-beaux, qui cristallisent facilement et contiennent 6 équivalents d'eau de cristallisation ; ils sont isomorphes avec les sels correspondants de potassium et de rubidium.

Avec le sulfate d'alumine, le sulfate d'oxyde de cæsium forme un sel double contenant 24 équivalents d'eau, qui cristallise dans le système régulier comme les aluns de potasse et d'oxyde de rubidium.

(MM. KIRCHHOFF ET BUNSEN.)

#### BISULFATE D'OXYDE DE COESIUM. $\text{CsO}, 2\text{SO}^3$ .

Si l'on traite du carbonate d'oxyde de cæsium par un excès d'acide sulfurique et qu'on chauffe ensuite progressivement le mélange, il se dégage de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que la température atteigne presque la chaleur rouge. La matière présente alors l'aspect d'un liquide limpide comme l'eau, qui, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline. Le sel acide ainsi obtenu, dissous dans l'eau, puis soumis à une évaporation lente, se dépose sous forme de petits prismes rhombiques.

Le bisulfate d'oxyde de cæsium présente une réaction et une saveur fortement acides ; il est cependant inaltérable à l'air. Au-dessous du rouge, il fond tranquillement ; à une température plus élevée, il dégage de l'acide sulfurique anhydre en se boursouffant, et il reste du sulfate neutre d'oxyde de cæsium solide, qui ne redevient liquide qu'au rouge jaune.

(MM. KIRCHHOFF ET BUNSEN.)

#### CARBONATE D'OXYDE DE COESIUM. $\text{CsO}, \text{CO}^2$ .

On prépare le carbonate d'oxyde de cæsium comme le sel de rubidium, en traitant une dissolution bouillante de sulfate d'oxyde de cæsium par l'eau de baryte, en évaporant à siccité le liquide alcalin en présence du carbonate d'ammoniaque et en enlevant par la filtration la petite quantité de carbonate de baryte qui s'est formée.

La dissolution sirupeuse du carbonate d'oxyde de cæsium donne des cristaux hydratés confus qui, à l'air, tombent facilement en déliquescence. Chauffés, ces cristaux fondent dans leur eau de cristallisation et abandonnent le sel anhydre sous la forme d'une masse blanche, sablonneuse, friable, qui absorbe avec avidité la vapeur d'eau de l'atmosphère et se liquéfie. Le sel anhydre fond déjà au rouge, et l'on peut le porter

au blanc, sans lui faire perdre son acide carbonique; chauffé sur un fil de platine, il se volatilise aisément et complètement. Sa dissolution aqueuse possède une réaction et une saveur fortement alcalines; elle produit au toucher la même impression qu'un corps gras, et corrode la peau au bout de quelque temps. De l'eau renfermant  $\frac{1}{10000}$  de sel réagit encore sensiblement sur le papier de tournesol.

Le carbonate d'oxyde de cœsium possède la propriété, remarquable pour un carbonate alcalin, d'être soluble dans l'alcool absolu.

(MM. KIRCHHOFF ET BUNSEN.)

BICARBONATE D'OXYDE DE COESIUM.  $\text{CsO}, 2\text{CO}_2, \text{HO}$ .

En plaçant une dissolution de carbonate d'oxyde de cœsium dans une atmosphère d'acide carbonique, on transforme le sel au bout de quelques jours en bicarbonate. La liqueur, évaporée dans l'air sur l'acide sulfurique à la température ordinaire, laisse déposer de gros cristaux, groupés confusément, striés, inaltérables à l'air, et qui ont un aspect prismatique. Ils ont une faible réaction alcaline; leur dissolution dégage de l'acide carbonique par l'ébullition.

(MM. KIRCHHOFF ET BUNSEN.)

## INDIUM.

---

**ÉQUIVALENT.** — MM. Reich et Richter ont fixé à 464,9 l'équivalent de l'indium. Ce nombre leur a été fourni par l'analyse du sulfure. M. Winkler a déterminé cet équivalent, en dissolvant dans l'acide azotique un poids connu de métal et pesant l'oxyde précipité de cette solution par l'ammoniaque. Ses expériences l'ont conduit à admettre le nombre moins élevé 448,99.

**HISTORIQUE.** — Ce nouveau métal a été découvert en 1863, par MM. Reich et Richter qui l'ont rencontré d'abord dans la blende de Freyberg. En examinant au spectroscope le chlorure de zinc retiré de ce minerai, dans le but d'y rechercher le thallium, ces deux chimistes n'obtinrent pas de raie verte, mais une raie *indigo*, non encore observée. Présument avoir rencontré un nouveau métal, ils cherchèrent à l'isoler et l'obtinrent, quoiqu'en très-petite quantité, à l'état de chlorure, d'hydrate d'oxyde et à l'état libre; la raie indigo se manifesta alors avec tant d'éclat et de persistance, qu'ils n'hésitèrent plus à croire à l'existence du nouveau métal auquel ils ont donné le nom d'*indium*.

**PROPRIÉTÉS.** — L'indium est d'un blanc d'argent, il conserve son éclat métallique dans l'air et dans l'eau bouillante, il est plus mou et plus malléable que le plomb, et fond à la même température que ce dernier métal. Chauffé au rouge blanc, il se volatilise. Au chalumeau, sur un charbon, il fond en présentant une surface métallique brillante, en même temps qu'il s'entoure d'un enduit jaune foncé qui devient plus pâle par le refroidissement. Avec le borax, il donne un émail gris, et avec le sel de phosphore une perle grise.

La densité de l'indium a été trouvée comprise entre 7,11 et 7,277 à la température de 20°,4, et de 7,362 à 15°.

Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus dissolvent l'indium avec dégagement d'hydrogène; l'acide sulfurique concentré le dissout avec production d'acide sulfureux.

La potasse et l'ammoniaque précipitent complètement l'indium de ses solutions acides à l'état d'oxyde hydraté. L'acide tartrique empêche cette précipitation d'avoir lieu.

L'hydrogène sulfuré se comporte envers les sels d'indium comme avec les sels de zinc; il donne dans l'acétate d'indium un précipité jaune ressemblant au sulfure de cadmium. Ce caractère permet de séparer le métal du fer et du manganèse.

Le caractère distinctif de l'indium réside dans les deux raies bleues

qu'il présente au spectroscope, notamment lorsqu'on fait usage du chlorure. Dans ce cas, le spectre est très-fugitif; il est plus persistant lorsqu'on emploie le sulfure. Des deux raies de l'indium, la plus accentuée est plus réfrangible que la raie bleue du strontium, la seconde est encore plus réfrangible et se rapproche de la raie bleue du potassium.

**EXTRACTION.** — MM. Reich et Richter recommandent la méthode suivante pour retirer l'indium de la blende : On dissout celle-ci dans l'eau régale et on précipite la solution par l'hydrogène sulfuré, afin d'en séparer le cuivre, le plomb, l'arsenic, l'étain, le cadmium et le molybdène ; on précipite la liqueur filtrée, débarrassée d'hydrogène sulfuré, par un grand excès d'ammoniaque, pour séparer la majeure partie du zinc. Le précipité, formé principalement de sesquioxyde de fer, étant dissous dans l'acide acétique et traité par l'hydrogène sulfuré, donne un précipité de sulfure d'indium qu'on purifie encore en répétant les mêmes opérations.

D'après M. Winkler, le zinc de Freyberg renfermerait 0,0448 pour 100 du nouveau métal, en même temps que des traces de fer, de plomb, d'arsenic et de cadmium. Pour en extraire l'indium, ce chimiste dissout le zinc dans l'acide sulfurique ou dans l'acide chlorhydrique étendu, en ayant soin que le zinc soit en excès ; lorsque tout dégagement de gaz a cessé, on obtient un résidu métallique spongieux composé de plomb, d'arsenic, d'étain, de cadmium et d'indium, métaux tous précipitables par le zinc ; la liqueur filtrée est entièrement exempte d'indium.

L'indium possède la propriété de former des sels basiques solubles. Pour le séparer d'une dissolution, on ajoute à celle-ci de l'acide sulfurique, on neutralise par le carbonate de soude jusqu'à ce qu'il se produise un léger trouble, puis on ajoute de l'acétate de soude et l'on fait bouillir. Il se précipite ainsi du sulfate basique d'indium, renfermant du fer et un peu de zinc ; la liqueur filtrée est exempte d'indium. Enfin, en troisième lieu, l'oxyde d'indium est précipité de ses dissolutions, déjà à froid, par le carbonate de baryte, et cette réaction peut être utilisée non-seulement pour l'extraction de l'indium, mais aussi pour la séparation exacte de ce métal.

Pour purifier l'indium brut qui constitue le résidu de l'attaque du zinc, M. Winkler le dissout dans l'acide azotique, précipite le plomb par l'acide sulfurique, puis le cuivre, le cadmium, l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, enfin la liqueur filtrée et débarrassée d'hydrogène sulfuré est précipitée par l'ammoniaque, après que le fer a été peroxydé ; l'oxyde d'indium se précipite ainsi, tandis que presque tout le zinc reste en dissolution. Pour achever de purifier l'indium, on redissout le dernier précipité et l'on traite la solution par du carbonate de baryte, après avoir ramené le fer au minimum. Au bout de douze à vingt-quatre heures, tout l'indium s'est déposé ; on le dissout dans l'acide sulfurique, et la solution filtrée, étant additionnée d'ammoniaque, donne un précipité d'oxyde d'indium pur.



La méthode suivante vient encore d'être proposée pour extraire l'indium des blendes de Freyberg. On traite ces blendes, après les avoir lavées et grillées, par 10 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide azotique; la liqueur, séparée de la silice et du soufre mis en liberté, est ensuite étendue d'eau et additionnée de carbonate de soude jusqu'à ce qu'il commence à se produire un précipité. On la porte ensuite à l'ébullition avec de l'hyposulfite de soude, tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux et jusqu'à ce que le précipité floconneux, d'abord jaunâtre, soit devenu noir. La liqueur renferme alors, outre la totalité du fer et du zinc, de petites quantités d'arsenic, de cuivre et une partie de l'indium; le précipité noir est formé de sulfures d'arsenic, de cuivre, de plomb, etc., et renferme, en outre, de l'indium.

Lorsque la liqueur est refroidie, on y ajoute, sans qu'il soit nécessaire de la filtrer, un excès de carbonate de baryte et on abandonne le tout pendant douze heures. Le dépôt renferme alors, outre les sulfures, tout l'indium et l'excès de carbonate de baryte; on le lave autant que possible à l'abri de l'air et on le traite par l'acide chlorhydrique étendu. Pour se débarrasser des sulfures entrés en dissolution, on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré et on précipite la baryte par l'acide sulfurique. On précipite ensuite l'oxyde d'indium par le carbonate de baryte. Il est ainsi séparé d'un peu de zinc et de fer.

(M. WESELSKY.)

L'indium métallique peut être obtenu par la méthode de MM. Reich et Richter, qui consiste à réduire son oxyde par l'hydrogène. Pour réunir les petits globules métalliques en culot, on les fond avec du cyanure de potassium. Dans cette réduction, une petite portion du métal est entraînée à l'état de vapeur et communique à la flamme de l'hydrogène une belle coloration bleue qui persiste même si on lave le gaz dans un acide étendu. L'hydrogène tenant ainsi en suspension des vapeurs d'indium, ne donne pas d'anneau lorsqu'on chauffe le tube qu'il traverse.

#### COMPOSÉS DE L'INDIUM.

*Oxyde d'indium*  $\text{InO}$ . — Cet oxyde paraît être le seul degré d'oxydation de l'indium; il est jaune, et lorsqu'on le chauffe, il devient momentanément d'un rouge brun. Chauffé avec du charbon ou dans un courant d'hydrogène, il se réduit à l'état métallique.

L'oxyde d'indium forme un hydrate blanc, en précipité volumineux, ressemblant à l'alumine; il est insoluble dans la potasse et dans l'ammoniaque.

*Chlorure d'indium*. — On obtient le chlorure d'indium en chauffant l'oxyde dans un courant de chlore en présence du charbon. Ce chlorure est volatil et se condense dans les parties froides de l'appareil en lamelles cristallines blanches faciles à sublimer. Il est éminemment hygrométrique; sa solution aqueuse se décompose par l'ébullition; il se dégage

de l'acide chlorhydrique, un peu de chlorure d'indium, et il se dépose de l'oxyde ou un oxychlorure.

*Sulfure d'indium.* — Le sulfure d'indium forme un précipité gélatineux, difficile à laver. Après la dessiccation, il est brun ; à chaud il est noir et fusible. Lorsqu'on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque à l'hydrate d'oxyde d'indium ou à une solution d'indium additionnée d'acide tartrique, puis d'ammoniaque, on obtient un précipité blanc qui constitue sans doute un sulfhydrate ; l'acide acétique transforme celui-ci en sulfure d'indium jaune, soluble dans les acides sulfurique et chlorhydrique.

Le *ferrocyanure d'indium* est un précipité blanc. Le ferricyanure rouge ne précipite pas l'indium ; il en est de même du sulfocyanate de potassium, de l'acide tannique et du chromate de potasse.

*Azotate d'indium.* — Il cristallise difficilement en prismes groupés en faisceaux.

*Sulfate d'indium.* — Ce sel cristallise difficilement en lamelles incolores ; il est plus soluble dans l'eau que le sulfate de zinc.

*Phosphate d'indium.* — Le phosphate est blanc et volumineux.

*Carbonate d'indium.* — Il forme un précipité blanc gélatineux ; le carbonate d'ammoniaque le dissout à froid, mais à chaud il se précipite de nouveau ; les carbonates de potasse et de soude ne le dissolvent pas.

(MM. REICH ET RICHTER, M. WINKLER.)

## PHOTOGRAPHIE (1)

GRAVURE HÉLIOGRAPHIQUE, LITHOPHOTOGRAPHIE, ETC.

---

**HISTORIQUE.** — C'est commettre une étrange confusion que de chercher, ainsi que l'ont fait certains auteurs, les origines de la photographie dans les travaux de quelques savants du seizième et même du dix-huitième siècle. Il importe peu, en effet, au point de vue de la découverte de cet art, de savoir si ce fut Fabricius en 1566 qui, le premier, reconnut à certains sels d'argent la faculté de noircir sous l'influence lumineuse, ou si ce fut Scheele qui, en 1765, fit connaître ce fait intéressant. Et de même, Léonard de Vinci et Porta, s'ils ont créé la chambre noire, ne doivent point, pour cela, être considérés comme les pères de la photographie. Les uns et les autres n'ont fait que découvrir les instruments nécessaires à la réalisation d'une invention moderne.

Tout au plus, dans l'ordre historique, convient-il de citer les essais tentés en France par le professeur Charles, en Angleterre par Davy et Wedgwood, pour fixer au moyen des sels d'argent noircis, tantôt des silhouettes découpées, tantôt des peintures sur verre, essais qui n'ont jamais conduit leurs auteurs qu'à l'obtention d'images aussi imparfaites qu'elles étaient éphémères.

La photographie est en réalité l'œuvre de deux inventeurs français, de Nicéphore Niepce et de Daguerre. C'est à Nicéphore Niepce que l'idée vint en premier; dès 1813 il poursuivait la solution de ce difficile problème que l'on a appelé depuis le *dessin par la lumière*, et il la poursuivait avec succès dans sa forme la plus compliquée et la plus désirée encore aujourd'hui, celle de la gravure. Dix ans plus tard, Daguerre abordait la même question, mais ses efforts paraissent n'avoir eu, tout d'abord, qu'un succès incomplet, et c'est seulement du jour où, après avoir réuni leurs intérêts dans une association commune, Niepce et Daguerre purent échanger leurs idées, joindre les faits acquis par leur mutuelle expérience, que ces deux inventeurs marchèrent à grands pas vers des solutions pratiques. L'association de Niepce et de Daguerre date du 14 décembre 1829, et le procédé permettant de reproduire les objets naturels par la seule action de la lumière fut rendu public le 7 janvier 1839.

(1) Nous devons à l'obligeance de M. Aimé Girard cet article dont nos lecteurs apprécieront facilement toute l'importance.

Il porta le nom de *Daguerréotypie*. Niepce, pauvre et modeste, avait, par son traité avec Daguerre, abandonné à celui-ci toutes les récompenses honorifiques dont le procédé pourrait être l'objet.

Le procédé primitif de Niepce avait d'ailleurs été modifié profondément depuis l'époque de son association avec Daguerre. Les premières épreuves qu'il avait obtenues l'avaient été en profitant de l'insolubilité que l'action lumineuse communique à certaines résines et notamment au bitume de Judée; après insolation sous une gravure, ou même à la chambre noire, la plaque métallique servant de subjectif était *fixée* au moyen d'essence de lavande qui, dissolvant les parties solubles, laissant au contraire sur la plaque les parties que la lumière avait frappées, formait sur celle-ci une image visible. Daguerre avait dirigé ses recherches dans un autre ordre d'idées: le noircissement des sels d'argent sous l'action de la lumière avait fixé son attention, et c'est l'observation de ce fait qui avait servi de point de départ à ses travaux. Il serait difficile de préciser à quel degré de succès Daguerre était déjà parvenu au moment de son association avec Niepce; il est permis cependant de préjuger que s'il avait dès lors obtenu des images, tout au moins ignorait-il le moyen de les fixer.

Quoi qu'il en soit, la daguerréotypie, c'est-à-dire la photographie sur plaque d'argent ioduré, vit le jour au commencement de l'année 1839.

Cependant Niepce et Daguerre n'avaient pas marché seuls à la recherche des procédés photographiques, et dans cette circonstance, comme dans tant d'autres, on vit le même problème résolu presque à la même heure par des expérimentateurs divers et inconnus les uns aux autres. Dès qu'Arago eut fait connaître à l'Académie des sciences le procédé de Daguerre, deux autres inventeurs, M. Talbot en Angleterre, M. Bayard en France, revendiquèrent l'honneur d'avoir, par des moyens analogues, reproduit avec fixité les images de la chambre noire. Mal accueillies au moment du premier enthousiasme causé par la publication du procédé de Daguerre, les revendications de M. Bayard et de M. Talbot sont aujourd'hui acquises à l'histoire de la science. Si, en effet, leurs procédés n'ont été rendus publics en France qu'après celui de Daguerre, leurs épreuves avaient été exposées en public plusieurs mois avant que ce procédé fût connu.

M. Talbot opérait sur papier; chaque feuille était recouverte d'une couche d'iodure d'argent mélangé d'acide gallique et exposée dans la chambre noire; développée ensuite et fixée, elle portait une image inverse de celle que formaient les objets naturels, ou *négative*, et pouvait, par le contact avec des feuilles préparées de même, fournir un nombre indéfini d'images inverses de la première, c'est-à-dire *positives*. Nous ne saurions négliger de faire remarquer l'excessive analogie de ce procédé avec ceux que l'on suit aujourd'hui.

M. Bayard opérait d'une manière différente, et n'obtenait qu'une seule épreuve. Le papier couvert d'iodure d'argent était d'abord insolé en pleine lumière, puis placé dans la chambre noire, où par une solarisa-

tion partielle correspondant aux parties lumineuses, une image positive se dessinait à la surface noircie du papier.

Telle est l'histoire des premiers pas de l'art photographique; sa course devait bientôt devenir rapide dans la voie du progrès.

Le procédé sur plaques, ou daguerréotypie, eut d'abord seul l'honneur de la popularité; cependant, malgré les séductions qu'il présentait, ce procédé était encore incomplet. L'iodure d'argent ne s'impressionnait qu'avec lenteur, et l'image manquait de fixité; tels étaient les principaux inconvénients. M. Fizeau sut remédier à l'un et à l'autre par l'emploi du brome pour activer l'impression, et du chlorure d'or pour fixer les images. Après lui d'autres savants entrèrent dans la même voie, et bientôt la photographie sur plaques acquit une perfection presque complète. C'est à cette phase de l'histoire de la photographie que se rattachent les remarquables travaux de M. Edmond Becquerel sur la reproduction des couleurs naturelles.

Grâce à ces perfectionnements, la daguerréotypie prit rapidement un grand développement, et se répandit à l'exclusion de tout autre procédé photographique. Mais, dès 1847, un changement notable commença à se produire dans l'esprit des personnes vouées à l'étude de l'art nouveau; frappées des deux graves défauts que l'on peut reprocher au daguerréotype, le miroitement de l'image et la nécessité d'une exposition spéciale à la chambre noire pour obtenir chaque épreuve, quelques-unes dirigèrent des recherches suivies dans une autre voie et l'attention se trouva rappelée vers les procédés sur papier, et notamment sur celui qu'avait fait connaître, en 1839, M. Talbot, et qui permettait de tirer d'une négative unique, une série indéterminée de positives.

M. Blanquart-Évrard entra le premier dans cette voie et, simplifiant le procédé primitif de M. Talbot, remit en honneur la photographie sur papier. Bientôt M. Humbert de Molard, en employant des feuilles de papier rendues transparentes par l'addition de résines dissoutes dans les essences, découvrit le moyen de donner aux négatives fournies par le procédé Talbot une finesse de dessin égale à celle des daguerréotypes, et enfin M. Legray, en conseillant, dans le même but, l'incorporation préalable de la cire d'abeilles à la feuille de papier, mit entre les mains des photographes un procédé simple, facile, certain, dont la pratique se généralisa rapidement, et qui dès ce moment fut employé d'une manière exclusive pour l'obtention des paysages, tandis que les portraits seuls étaient réservés aux procédés sur plaques. Aux noms que nous venons de citer, d'autres vinrent se joindre, et d'importantes modifications furent apportées au procédé primitif. C'est ainsi que l'acide pyrogallique fut introduit par M. Regnault, dans le développement de l'image latente formée par l'action de la lumière sur l'iodure d'argent, et que M. Baldus conseilla la substitution d'un enduit de gélatine à l'incorporation de la cire.

Pendant plusieurs années les méthodes sur plaques et sur papier ciré se

développèrent parallèlement et avec un égal succès, chacune répondant à un besoin spécial. Cependant, c'est dans un autre ordre d'idées que l'art photographique devait trouver ses procédés définitifs. A la plaque de Daguerre, au papier de Talbot, de Bayard et de Legray, M. Niepce de Saint-Victor, neveu et continuateur de Nicéphore Niepce, devait bientôt substituer un support nouveau, le verre, et poser ainsi la base de deux méthodes destinées à remplacer toutes les autres, et caractérisées par la formation des composés argentiques sensibles au sein d'une couche d'albumine ou de collodion étendue sur glace.

Les premiers essais de M. Niepce de Saint-Victor remontent à la fin de 1847. C'est vers cette époque, que, par l'organe de M. Chevreul, il fit connaître à l'Académie des sciences son nouveau procédé. Celui-ci consistait essentiellement dans l'étente d'une couche albuminée iodurée à la surface d'une glace nettoyée avec soin, dans la sensibilisation de cette couche au moyen d'un bain d'acéto-nitrate d'argent, et enfin, dans une série d'opérations sensiblement identiques à celles qu'exige la production des épreuves sur papier. Quelques personnes adoptèrent dès l'origine le procédé que M. Niepce venait de faire connaître; mais les difficultés pratiques de ce procédé, et par-dessus tout la difficulté de former une couche homogène d'albumine, en arrêtaient plus d'une. Aussi le procédé, malgré la beauté exceptionnelle des épreuves qu'il fournit, est-il resté monopolisé jusqu'aujourd'hui en un très-petit nombre de mains.

D'ailleurs une substance nouvelle devait, peu de temps après la publication du procédé de M. Niepce de Saint-Victor, remplacer l'albumine avec des avantages tels, que son emploi ne pouvait manquer de se généraliser rapidement à l'exclusion de tout autre; nous voulons parler du *collodion*.

C'est à M. Legray qu'est due l'introduction du collodion dans les opérations photographiques; une brochure publiée par cet habile photographe, vers la fin de 1850, fait mention de cette substance, que MM. Bingham et Cundell essayaient de leur côté de substituer à l'albumine quelques mois plus tard (janvier 1851). Peu de temps après ces publications, Scott Archer, en Angleterre, faisait de l'emploi du collodion la base d'un procédé négatif remarquable par sa netteté et sa perfection. C'est ce procédé qui, depuis plus de dix années, enrichi de perfectionnements divers, est devenu le point de départ de presque tous les travaux photographiques. Le principe en est simple du reste: dans un mélange d'alcool et d'éther, on dissout du pyroxylyle en quantité convenable et le collodion ainsi obtenu, additionné d'iodures et quelquefois de bromures solubles, est versé sur une glace. Aussitôt que, par une évaporation partielle, il a fait prise, on plonge la glace dans un bain d'azotate d'argent, de manière à l'imprégner d'iodure et de bromure d'argent. Chargée de ces composés insolubles, couverte encore d'azotate libre, la glace est exposée au foyer de la chambre noire pendant quelques secondes. Rentrée ensuite dans une pièce obscure, elle est soumise à l'action d'agents réducteurs susceptibles d'achever la décomposition que la lu-

mière a commencée et de transformer l'image latente en une image visible et négative. Le sulfate de fer, l'acide pyrogallique sont principalement employés pour obtenir cet effet. Après ce *développement* enfin, l'image est *fixée*, c'est-à-dire débarrassée des sels encore impressionnables, au moyen de l'hyposulfite de soude ou du cyanure de potassium. Préparé de cette façon, le *cliché* peut, superposé à des feuilles de papier recouvertes de composés argentiques, fournir autant d'épreuves positives que l'opérateur le désire.

Le procédé au collodion, tel que nous venons de le décrire, est aujourd'hui le seul employé pour la production des portraits et des vues prises dans l'atelier, mais pour l'adapter à la reproduction des paysages, pour l'employer dans les excursions, dans les voyages, les photographes ont dû lui faire subir une dernière transformation et découvrir les collodions secs ou conservés. En effet, préparée comme nous venons de le dire, la glace nitrée humide ne conserve que pendant un temps très-court sa sensibilité; abandonnée à la dessiccation, elle devient bientôt impropre à la production d'une épreuve, aussi plus d'un inventeur s'est-il ingénié à la découverte de tentes, d'ateliers portatifs, de laboratoires de voyages, etc., permettant d'opérer en campagne et en pleine lumière sur le collodion humide. Mais, si perfectionnés que soient ces divers appareils, ils ne laissent pas néanmoins d'être encombrants, difficiles souvent à manier et sujets à maint accident. C'est pour en éviter l'emploi que les procédés conservateurs ont été cherchés.

Ces procédés conservateurs sont de deux sortes : tantôt la couche nitrée a été additionnée d'une substance incristallisable ou déliquescence au sortir du bain, et maintenue ainsi dans un état d'humidité capable de lui conserver sa sensibilité; tantôt, au contraire, on s'est attaché à enlever de la couche tout le nitrate d'argent soluble, et à étendre sur celle-ci une matière inerte en apparence, mais qui, d'après les expériences de M. Poitevin et de M. Vogel, semble jouer vis-à-vis de l'iodure et du bromure argentique un rôle sensibilisateur analogue à celui du nitrate d'argent en excès dans le procédé humide.

Dans le premier ordre d'idées, il faut citer l'emploi des azotates déliquescents de chaux, de magnésie et de zinc, celui du sirop de sucre (Mansell, Bayard), du miel (Maxwell Lyte), de l'oxymel (Llewelyn), de la glycérine (Llewelyn, Pollock, etc.); dans le second, l'emploi de l'albumine (Taupenot), de la gélatine (Hill Norris), de la métagélatine (Maxwell Lyte), et enfin du tannin (major Russell).

Des procédés que nous venons de passer en revue, un petit nombre seulement sont aujourd'hui d'un usage général; la daguerréotypie est abandonnée, le papier ciré ne compte plus comme adeptes que quelques voyageurs, redoutant pour leurs longues et pénibles excursions le transport de glaces lourdes et fragiles; l'albumine n'est pas sortie des quelques mains habiles qui avaient su, dès l'origine, s'en faire une spécialité; les procédés sur collodion conservé humide, sont peu suivis, et en

résumé c'est, d'une part au collodion humide pour les travaux de l'atelier et rarement pour ceux du dehors, c'est d'une autre au collodion sec recouvert d'albumine ou de tannin pour la production des paysages que la photographie s'adresse aujourd'hui.

Elle obtient ainsi des clichés qu'elle transforme ensuite en épreuves positives, au moyen de procédés entièrement différents de ceux que nous venons de rappeler et basés sur l'action qu'exerce la lumière sur un mélange de chlorure d'argent, d'azotate du même métal et de matière organique.

Au procédé ordinaire de tirage des positives sont venus se joindre, il y a quelques années, des procédés tout nouveaux au moyen desquels le photographe peut, sur le papier, former son dessin de noir de fumée ou d'encre d'imprimerie. (POITEVIN, FARGIER, etc.)

Enfin la gravure photographique découverte par Nicéphore Niepce, dès 1827, a fait entre les mains de M. Niepce de Saint-Victor, de M. Charles Nègre, etc., des progrès admirables, et la lithophotographie, inaugurée par MM. Barreswill, Lerebours, Lemerrier et Davanne, est arrivée de nos jours, grâce aux découvertes de M. Poitevin et à leur mise en œuvre par M. Lemerrier, à une perfection presque absolue.

## § I. PHOTOGRAPHIE SUR PLAQUES.

### PROCÉDÉ PRIMITIF DE NICÉPHORE NIEPCE.

Le procédé de Niepce est fondé sur la facilité avec laquelle le bitume de Judée s'altère quand on l'expose à la lumière.

On fait dissoudre du bitume de Judée dans de l'huile de lavande et on applique par tamponnement ce vernis sur une lame de plaqué d'argent. Cette lame est ensuite placée dans une chambre obscure et reçoit l'image formée au foyer de la lentille de l'instrument. Dix heures environ suffissent pour que la lumière ait agi convenablement sur la couche de bitume. On plonge alors la plaque métallique dans de l'huile de lavande : les parties du bitume qui ont reçu l'impression de la lumière restent intactes, tandis que les autres se dissolvent.

Il se produit ainsi un dessin dans lequel les *clairs* sont représentés par les couches de bitume altérées, et les ombres par les parties du métal mises à nu.

Afin de donner du ton à ce dessin, on noircit les parties métalliques mises à nu en exposant la plaque à l'influence des vapeurs d'iode ou à l'action de l'hydrogène sulfuré.

### PROCÉDÉ DE DAGUERRE (DAGUERRÉOTYPE).

Lorsqu'on expose une lame d'argent ou de plaqué d'argent, décapée



et bien polie, à l'influence des vapeurs d'iode, il se forme à la surface de cette lame une couche très-mince d'iodure d'argent.

Si l'on place ensuite, pendant vingt minutes environ, cette lame au foyer d'une chambre noire, où se forme l'image que l'on veut reproduire, l'iodure d'argent se modifie plus ou moins profondément, suivant l'intensité des rayons lumineux.

Dans les parties frappées par la lumière la plus vive, l'iodure d'argent est décomposé et, dans les ombres les plus noires, l'iodure d'argent n'est pas attaqué ou ne l'est que faiblement ; dans les demi-teintes, la décomposition est en rapport avec l'intensité de la lumière.

Ce sont ces altérations inégales de la couche d'iodure d'argent qui donnent lieu à la reproduction de l'image sur la plaque. Seulement, comme les parties de l'iodure d'argent qui sont frappées par la lumière la plus vive sont justement celles qui noircissent le plus, l'empreinte qu'on obtient représente précisément l'inverse de l'image à reproduire. De plus, cette empreinte est à peine visible à cause du peu d'épaisseur de la couche impressionnable ; pour la faire paraître, on expose la plaque à l'influence de la vapeur de mercure, qui vient se condenser en globules sur les parties altérées par la lumière et former un amalgame d'argent d'un blanc mat, qui, se détachant sur le fond bruni argenté de la plaque, forme les blancs du dessin.

Cette exposition à la vapeur de mercure a donc le double avantage de faire paraître l'image et de la rétablir dans son véritable sens.

Cette image, une fois produite, ne tarderait pas à disparaître, si l'on n'enlevait pas la couche d'iodure d'argent dont la plaque est encore imprégnée, et qui noircirait à la lumière.

Cette opération s'exécute simplement en plongeant la plaque dans une dissolution étendue d'hyposulfite de soude qui dissout l'iodure d'argent non altéré.

*Perfectionnements successifs apportés au procédé de Daguerre.* — Presque toutes les modifications apportées au *daguerréotype* ont eu pour but de diminuer la durée de l'exposition dans la chambre obscure.

Les premières ont porté sur la construction même de la chambre obscure : on est parvenu, en remplaçant la lentille par un objectif achromatique double, à faire arriver sur la plaque une image très-vivement éclairée ; grâce à cette disposition, la durée de l'exposition a été considérablement réduite.

(M. CHEVALIER.)

On est arrivé aussi à augmenter la sensibilité de la couche impressionnable, ce qui permet d'obtenir les images dans un temps encore plus court.

*Substances accélératrices.* — On donne le nom de *substances accélératrices* à certains composés qui ont la propriété de modifier la couche d'iodure d'argent, de manière à augmenter sa sensibilité à la lumière.

Les substances accélératrices consistent généralement en dissolutions de brome ou de chlore libres ou combinés avec l'iode ; on s'est servi

également de bromoforme et de chlorure de soufre. Ces différents composés sont employés de la manière suivante. La plaque étant couverte de la couche d'iodure d'argent, on la place pendant quelques instants au-dessus de la liqueur qui contient la substance accélératrice ; les dissolutions émettent des vapeurs qui vont se condenser sur la plaque en donnant sans doute naissance à de petites quantités de chlorure ou de bromure d'argent.

L'augmentation de sensibilité qu'on peut ainsi obtenir est considérable. Les plaques soumises, par exemple, pendant un temps convenable, à la vapeur d'une dissolution de brôme dans l'eau, acquièrent une sensibilité telle, que la durée de l'exposition dans la chambre obscure est réduite à un soixantième de ce qu'elle était avec la couche d'iodure d'argent simple. (M. FIZEAU.)

Le chlore employé de la même manière réduit ce temps à un quinzième. Les autres préparations ne paraissent agir que par le brôme ou le chlore qui entre dans leur composition.

En employant l'action de certains verres colorés en rouge ou en jaune, on continue l'action produite pendant un temps très-court lors de l'exposition à la chambre obscure, et l'on atteint le même but qu'en faisant usage des substances accélératrices. Dans certains cas l'image apparaît même immédiatement, sans avoir besoin de présenter la plaque à la vapeur de mercure. (M. EDMOND BECQUEREL.)

La découverte des substances accélératrices a permis d'appliquer le daguerréotype à l'exécution des portraits.

*Dorure des images.* — La dorure des images est une opération destinée à donner plus de solidité et d'éclat au dessin ; on obtient ce résultat en traitant la plaque à chaud par une dissolution d'hyposulfite double de soude et d'or.

Cette dissolution, on l'emploie à chaud ; elle laisse déposer de l'or sur toute la surface de l'image qu'on a préalablement lavée. L'argent qui forme le fond du tableau est comme bruni par le vernis d'or qui le recouvre, tandis que les globules de mercure qui forment les *clairs* s'amalgament avec l'or et augmentent de volume, de solidité et d'éclat.

Les *blancs* du dessin deviennent aussi plus brillants, et les *noirs*, plus obscurs. (M. FIZEAU.)

Les opérations qu'on doit exécuter pour obtenir les épreuves photographiques sur plaques sont au nombre de six :

- 1° Exposition de la plaque aux vapeurs d'iode ;
- 2° Exposition de la plaque aux vapeurs de la substance accélératrice ;
- 3° Exposition de la plaque dans la chambre obscure pour obtenir l'impression chimique ;
- 4° Exposition aux vapeurs mercurielles pour faire paraître l'image ;
- 5° Lavage de l'épreuve dans une dissolution d'hyposulfite de soude ;
- 6° Fixation de l'image au moyen de l'hyposulfite de soude et d'or.

*Apprêt de la plaque.* — Avant toute autre opération, il faut abattre les arêtes vives de la plaque, ce qui s'exécute de la manière suivante :

La plaque est fixée sur une planchette dont l'une des extrémités est garnie d'une règle de fer taillée en biseau ; on passe alors avec force un morceau de fer rond sur chacun de ses côtés ; on recourbe ensuite légèrement les quatre angles de la plaque, de façon à pouvoir les faire entrer sous les boutons de la planchette qui sert de support.

*Nettoyage de la plaque.* — Ce nettoyage se fait avec du tripoli réduit en poudre assez fine pour ne pas rayer la plaque. On place ordinairement cette poudre dans un flacon dont l'ouverture est formée par un morceau de gaze, ce qui permet de la répandre plus uniformément sur la surface métallique.

La plaque étant fixée horizontalement sur la planchette, on en saupoudre la surface avec du tripoli, puis on la frotte en tous sens avec un tampon de coton imbibé d'alcool à 33°. Au bout d'un certain temps, on nettoie la plaque avec du coton sec et on examine l'état dans lequel elle se trouve. Une plaque bien nettoyée se ternit d'une manière uniforme par l'action de l'haleine, et le blanc mat qui se produit ainsi disparaît régulièrement sans former ni laisser de taches.

Dans le cas où la plaque ne remplit pas ces conditions, il faut recommencer le nettoyage.

*Polissage de la plaque.* — Cette opération s'exécute à l'aide d'un polissoir de peau de daim sur lequel on a jeté du rouge à polir de première qualité.

Le polissoir doit être long et muni d'une poignée, pour plus de commodité. Cet instrument exige du soin. Quand on s'en sert habituellement, il faut le saupoudrer de rouge chaque jour, et le renfermer dans une boîte spéciale, dès qu'on en a fait usage.

Il suffit, pour polir la plaque, de la frotter quelque temps avec le polissoir, et de terminer cette opération en donnant quelques coups perpendiculairement au sens de l'épreuve.

Si la plaque ne doit pas être employée immédiatement, il faut l'enfermer dans une boîte à rainures disposée pour cet usage.

*Formation de la couche sensible.* — Cette préparation nécessite deux boîtes à cuvette, ou une boîte jumelle. Dans l'une on met de l'iode, et l'on recouvre ce corps avec une feuille de papier buvard, pour régulariser l'évaporation. Dans l'autre on met la substance accélératrice.

Les cuvettes de ces boîtes sont généralement de faïence ou de porcelaine, et fermées par une plaque de verre dépoli parfaitement rodée.

Après avoir introduit la plaque dans la boîte qui contient l'iode, on découvre doucement la cuvette, et on regarde l'heure à une montre afin de ne pas dépasser le temps nécessaire pour la formation de la couche sensible.

Si l'on examine de temps en temps la plaque, en la regardant à contre-jour devant une feuille de papier blanc, on la voit se colorer successive-

ment en jaune clair, jaune foncé, rougeâtre, rouge cuivre, violet, bleu et vert.

Lorsque la plaque est destinée au portrait, il faut arrêter l'action de l'iode dès que la teinte passe du jaune au rouge, et faire agir la substance accélératrice. On suit de nouveau les différentes colorations qui se manifestent jusqu'à ce que la teinte soit d'un rouge légèrement violacé. A ce moment, la plaque est reportée sur l'iode et y reste pendant un temps égal au tiers de celui qu'on a employé dans la première exposition.

Si la plaque doit servir à la reproduction d'un paysage, il faut suspendre la première exposition dès qu'on aura obtenu une coloration d'un jaune clair; faire agir alors la substance accélératrice jusqu'à ce que la teinte soit passée au jaune foncé; puis reporter la plaque sur l'iode pendant quelques temps.

Une fois préparée, la plaque doit être mise dans le châssis avec les précautions nécessaires pour qu'elle soit à l'abri de la lumière.

*Exposition dans la chambre noire.* — Il n'est pas indispensable d'opérer immédiatement après la formation de la couche sensible, car une épreuve peut être conservée quelques heures avant et après l'exposition sans éprouver aucune altération. Il est même préférable de mettre un intervalle de vingt minutes entre les deux opérations, pour laisser volatiliser l'excès de brôme ou d'iode qui se trouve sur la plaque, et qui nuirait à la netteté de l'épreuve.

La durée du temps de l'exposition dépasse rarement vingt minutes; mais ce temps varie avec la saison, le jour sous lequel on opère, la construction de la chambre et la nature des objets à reproduire.

*Production de l'image.* — La production de l'image par l'action de la vapeur de mercure nécessite encore une boîte spéciale. Cette boîte porte un thermomètre à mercure qui permet d'apprécier la température intérieure et doit pouvoir être chauffée facilement à 70° sans se détériorer.

On opère de la manière suivante : Après avoir mis du mercure dans la boîte, on la place, tout ouverte, au-dessus de la flamme d'une lampe à alcool. Lorsque la température s'est élevée à 70°, la plaque est introduite dans la boîte, et reste, pendant une minute environ, exposée aux vapeurs mercurielles. Il faut avoir le soin d'examiner souvent l'effet du mercure, pour ne pas outre-passer le point convenable au développement parfait de l'image. Tant que la plaque n'est pas suffisamment mercurée, les blancs du dessin ont un reflet bleu; si, au contraire, elle est trop mercurée, les blancs s'effacent et les noirs se voilent. On dit alors que l'épreuve est *solarisée*.

On peut aviver l'image en introduisant dans la boîte à mercure une baguette de verre trempée dans de l'éther.

*Fixage et lavage de l'épreuve.* — Au sortir de la boîte à mercure, la plaque est plongée d'un seul coup dans une solution formée de 20 grammes d'hyposulfite de soude pour 100 d'eau; là, elle est agitée pendant quelques secondes, puis quand on juge que l'iodure et le bromure d'argent

sont dissous, elle est plongée dans une cuvette d'eau distillée; il faut éviter autant que possible le plus léger trouble dans la dissolution d'hyposulfite de soude, et ne se servir que d'une eau distillée bien claire, car la moindre particule étrangère produirait une tache dans l'épreuve.

*Dorure de l'épreuve.* — La plaque, bien lavée, est fixée horizontalement sur le pied à chlorurer, et on verse à sa surface une couche d'hyposulfite de soude et d'or (sel de Fordos et Gélis), suffisante pour la couvrir entièrement.

Ceci étant fait, on la chauffe rapidement par-dessous, à l'aide d'une lampe à alcool pouvant donner une flamme très-large, et dès qu'on voit des bulles arriver à la surface du liquide, on saisit promptement la plaque avec des pinces et on la plonge dans l'eau distillée.

Après l'avoir rincée à plusieurs eaux, on la sèche de la manière suivante :

Tenant la plaque avec une pince dans une position verticale, on en chauffe le derrière avec la lampe à alcool, tout en soufflant légèrement avec la bouche du côté de l'épreuve.

Lorsqu'un avivage au sel d'or a été bien exécuté, l'épreuve a acquis assez de solidité pour pouvoir être frottée avec du coton ou touchée avec la main sans s'altérer sensiblement.

Disons en terminant que, toutes les fois qu'on fait usage des sels d'argent, il faut opérer à la lueur d'une bougie, ou mieux encore, dans une chambre dont les fenêtres ont été garnies de papier jaune, parce que les rayons les moins réfrangibles n'ont pas sensiblement d'action sur les sels d'argent.

Une épreuve solarisée ne doit pas être considérée comme perdue. Il suffit, pour la ramener à une teinte convenable, d'ajouter au sel d'or qui sert à fixer l'image une quantité de sel marin qu'on peut évaluer à 1 décigramme pour 20 centimètres cubes. (M. COLAS.)

*Ravivage des vieilles épreuves.* — Les vieilles épreuves peuvent être ravivées avec facilité.

Il suffit de les laver avec de l'alcool, puis de verser à leur surface une liqueur formée de :

Cyanure de potassium.....	3,1
Eau distillée.....	60,0

L'épreuve est ensuite rincée à grande eau, et séchée comme à l'ordinaire.

#### IMAGES PHOTOCHROMATIQUES.

M. Edmond Becquerel, dans le cours de ses recherches sur l'action chimique de la lumière, a été conduit à la préparation d'une matière chimiquement impressionnable, recevant les impressions colorées de toutes les parties du rayonnement lumineux : ces impressions colorées ont une teinte semblable à celle des rayons lumineux qui les ont produites. Ainsi le spectre solaire se peint sur une surface enduite de cette

matière avec ses nuances diverses. De plus, si on la dépose au foyer d'une chambre obscure, à la place d'une plaque daguerrienne, l'image des objets extérieurs vient se peindre avec ses nuances diverses, au lieu de se reproduire sans couleurs comme dans le daguerréotype.

Le corps impressionnable est un chlorure d'argent obtenu dans des circonstances particulières, et les résultats que l'on observe, et qui sont tout à fait différents de ceux que présente le chlorure d'argent précipité blanc, montrent combien l'arrangement moléculaire influe sur les modifications qui peuvent se produire sous l'action des rayons lumineux.

On obtient ce chlorure de différentes manières. On peut le préparer en attaquant dans certaines conditions par du chlore humide une lame d'argent poli, ou bien en plongeant, pendant quelques instants, une lame de plaqué d'argent dans des chlorures au maximum (bichlorure de cuivre, perchlorure de fer, etc.), ou dans des hypochlorites (hypochlorites de soude, de chaux, etc.); mais la méthode de préparation qui donne les meilleurs effets est celle qui consiste à mettre la lame d'argent ou de plaqué en relation avec le pôle positif d'une pile, et à la plonger dans de l'acide chlorhydrique étendu d'eau. Le pôle négatif de la pile, dans ce mode de préparation, doit être une lame de platine plongeant également dans l'eau acidulée, à une faible distance de la surface que l'on prépare. La décomposition de l'acide chlorhydrique par le courant électrique transporte du chlore sur la lame d'argent et l'attaque de manière à lui donner la propriété de recevoir les impressions colorées de la lumière.

Les surfaces étant ainsi préparées, on les recuit à une température de 80° environ avant de les placer au foyer de la chambre obscure. Dans ce recuit, le chlorure éprouve un changement moléculaire qui est tel, que les teintes produites sur la surface sont plus claires qu'elles ne l'auraient été sans cette opération. Si l'on se sert d'une surface impressionnable ainsi préparée pour recevoir pendant quelque temps l'impression du spectre solaire, ou des images un peu vives de la chambre obscure, on trouve, au bout d'un certain temps, que le spectre ou que les images sont reproduites avec leurs teintes.

Ces impressions, une fois obtenues, se conservent indéfiniment à l'obscurité, mais s'altèrent quand elles sont exposées à la lumière. Jusqu'ici il n'a pas été possible d'empêcher cette altération ultérieure des images colorées. Cependant, des progrès sérieux ont été réalisés dans la voie de leur conservation par M. Niepce de Saint-Victor qui, dans ces dernières années, a repris les travaux de M. Edmond Becquerel.

Une autre amélioration encore est due au même expérimentateur; au fond noir sur lequel se détachaient les épreuves primitives de M. Becquerel, M. Niepce est parvenu à substituer un fond blanc sur lequel les couleurs se détachent avec une vivacité plus grande.

C'est au moyen d'un vernis protecteur de chlorure de plomb mélangé

de dextrine que M. Niepce de Saint-Victor est parvenu à donner aux images photochromatiques plus de vigueur et plus de stabilité à la fois. L'opération est conduite de la manière suivante :

On prépare le vernis en dissolvant dans l'eau, jusqu'à la saturation, du chlorure de plomb fondu et ajoutant à la solution de la dextrine en quantité suffisante pour donner au mélange une consistance mucilagineuse. Après avoir laissé reposer le vernis vingt-quatre heures, on coule la partie claire sur la plaque préalablement chlorurée et recuite, puis on sèche avec une lampe à alcool. L'exposition à la lumière a lieu ensuite de la façon indiquée par M. Edmond Becquerel, et l'on obtient ainsi, surtout si l'on recuit encore la plaque après la pose, des images où les couleurs se détachent sur un fond clair avec une grande vivacité, dont la stabilité à la lumière diffuse est très-considérable, et peut, à la lumière solaire même, se prolonger pendant près de douze heures.

## § II. PHOTOGRAPHIE SUR PAPIER.

Nous n'exposerons sous ce titre que les procédés destinés à fournir sur papier une épreuve à la chambre noire ; l'obtention des positives dans le châssis-presse sera l'objet d'un paragraphe spécial.

Tous les procédés de photographie sur papier ont eu pour point de départ ceux de M. Talbot et de M. Bayard ; aussi, quoique ces procédés ne soient plus aujourd'hui en usage, croyons-nous devoir, au point de vue historique, en rappeler rapidement les points principaux.

### PROCÉDÉ DE M. TALBOT.

Ce procédé repose sur la décomposition qu'éprouvent sous l'action lumineuse les sels d'argent recouvrant une feuille de papier placée dans la chambre noire, au foyer de la lentille, et sur la propriété que possèdent ensuite les parties décomposées de noircir sous l'influence de l'acide gallique. Il fournit nécessairement une image inverse de l'image naturelle, c'est-à-dire négative. Voici comment Talbot le décrit :

« La préparation du papier calotype (c'est le nom que je lui donne) se divise en deux parties distinctes.

« *Première partie.* — On dissout 100 grains (6<sup>gr</sup>,47) de nitrate d'argent cristallisé dans 6 onces (186<sup>cc</sup>) d'eau pure ; on lave avec cette dissolution une feuille de papier à écrire sur l'un de ses côtés, que l'on a le soin de marquer pour pouvoir le reconnaître ensuite. On le fait sécher doucement. Alors on le plonge pendant deux minutes dans une dissolution faite ainsi :

Eau.....	1 pinte (0 <sup>l</sup> ,567).
Iodure de potassium.....	500 grains (32 <sup>gr</sup> ,35).

« Après cela on lave le papier dans l'eau, puis on le sèche, et, quoique dans cet état il soit peu sensible à la lumière, on a soin de le tenir en-

fermé dans un portefeuille. Avec cette précaution, le papier peut se conserver pendant un temps indéfini. Dans cet état de préparation, je l'appelle *papier ioduré*, puisqu'il est recouvert d'une couche d'iodure d'argent.

« *Deuxième partie.* — On prend une feuille de papier ioduré et on la lave avec une dissolution d'argent ainsi préparée :

A. On dissout 100 grains (6<sup>gr</sup>,47) de nitrate d'argent dans 2 onces (62<sup>cc</sup>,2) d'eau pure; on y ajoute la dixième partie de son volume d'acide acétique un peu fort.

B. Solution d'acide gallique cristallisé dans l'eau froide: la quantité ainsi dissoute est assez faible.

« On mélange des volumes égaux de ces deux dissolutions; ce mélange doit être fait sur de petites quantités à la fois, parce qu'il se décompose en peu de temps. J'appelle ce mélange le *gallo-nitrate d'argent*. C'est avec ce gallo-nitrate d'argent qu'il faut laver le papier ioduré, et pour cela on se sert de la lumière d'une bougie.

« On laisse le papier ainsi humecté pendant une demi-minute, alors on le plonge dans l'eau, on le sèche avec du papier brouillard en le tenant avec précaution devant le feu.

« C'est là la préparation du papier calotype. On garde ce papier en-fermé dans une presse jusqu'au moment où l'on veut s'en servir; cependant, si l'on s'en sert tout de suite, on peut s'épargner la peine de le sécher, puisqu'il réussit également bien lorsqu'il est encore humide.

« *Usage du papier.* — On le met au foyer de la chambre obscure qu'on dirige vers l'objet qu'on veut peindre. L'exposition doit durer une minute pour un édifice vivement éclairé par le soleil. Si l'on retire alors le papier et si on l'examine à la lueur d'une bougie, on n'y verra probablement rien; mais l'image y existe cependant dans un état invisible. Pour la faire paraître, voici ce qu'il faut faire: il faut laver le papier encore une fois avec le gallo-nitrate d'argent, et puis le chauffer doucement devant le feu. On verra alors sortir comme par enchantement tous les détails du tableau. Une ou deux minutes suffisent ordinairement pour faire acquérir au tableau sa plus grande perfection. Il faut alors le fixer d'une manière permanente.

« *Fixage.* — Après avoir lavé le tableau, on l'humecte avec une dissolution ainsi faite :

Eau distillée.....	8 à 10 onces (250 à 300 <sup>cc</sup> ).
Bromure de potassium.....	100 grains (6 <sup>gr</sup> ,47).

« Après une ou deux minutes, on doit le laver encore et le sécher.

« Les tableaux ainsi fixés offrent le grand avantage de rester transparents; c'est ce qu'il faut pour pouvoir en tirer de belles copies.

« Pour faire la copie, on peut se servir d'une deuxième feuille de papier calotype qu'on presse fortement contre le tableau, et qu'on expose à la lumière. Mais la propriété la plus extraordinaire qu'ont les tableaux



calotypes, c'est qu'on peut les rajeunir et leur donner leur beauté primitive; pour cela, on n'a qu'à les laver encore avec le gallo-nitrate d'argent et les faire chauffer doucement. »

#### PROCÉDÉ DE M. BAYARD.

Le procédé suivi par M. Bayard dès 1839 diffère de celui de Talbot dans la pratique et dans les résultats. Tandis, en effet, que celui-ci préparait des épreuves négatives, M. Bayard obtenait du premier coup la reproduction positive des objets. Son procédé consistait à recouvrir une feuille de papier avec du chlorure d'argent, et à exposer ce papier à la lumière pour le faire noircir jusqu'à un certain point que la pratique lui avait fait connaître.

Lorsqu'il voulait obtenir la reproduction d'un objet quelconque, il imbibaient cette feuille d'une dissolution d'iodure de potassium faite dans les proportions suivantes : 1 partie d'iodure pour 15 parties d'eau; puis il appliquait ce papier sur une ardoise dressée au gros sable et préalablement mouillée, il exposait ensuite le tout pendant vingt ou trente minutes au foyer d'une chambre obscure.

Les parties du papier qui recevaient l'impression de la lumière jaunissaient et formaient les *clairs* du tableau; celles qui étaient dans l'ombre restaient noires.

L'image obtenue était lavée à plusieurs eaux, puis fixée au moyen d'une dissolution de bromure de potassium ou d'hyposulfite de soude.

#### PROCÉDÉ DE M. BLANQUART-ÉVRARD.

Les premiers perfectionnements apportés à la méthode de Talbot sont dus à M. Blanquart-Évrard. Ils consistent :

1° A plonger le papier dans les liquides impressionnables, au lieu de déposer les dissolutions sur le papier à l'aide d'un pinceau;

2° A serrer entre deux glaces le papier qu'on expose dans la chambre obscure au lieu de l'appliquer contre une ardoise.

*Choix du papier.* — La qualité du papier ayant une grande influence sur la réussite des épreuves, nous allons indiquer les caractères d'un bon papier.

Le papier doit être légèrement glacé, d'une texture bien égale, et ne doit présenter aucune tache. Il faut préférer le plus mince pour le portrait, et réserver le plus épais pour le monument.

Ce papier doit être convenablement ébarbé et d'une dimension plus considérable que celle de l'épreuve qu'on veut obtenir.

*Préparation du papier négatif.* — La préparation du papier négatif se compose de deux opérations bien distinctes : la première a pour but d'obstruer autant que possible les pores du papier; la seconde a pour objet de donner de la sensibilité à ce papier.

*Première opération.* — On plonge le papier dans une liqueur qui a été préparée de la manière suivante :

On a fait cuire ensemble, dans 3 litres d'eau distillée, 200 grammes de riz et 20 grammes de colle de poisson en feuilles. Cette liqueur a été filtrée sur un linge fin, puis on y a ajouté 45 grammes de sucre de lait, 15 grammes d'iodure de potassium, 80 centigrammes de cyanure de potassium et 50 centigrammes de fluorure de potassium.

Quand le papier est resté dans ce bain, de trente à soixante minutes, selon son épaisseur, il faut le faire sécher en le suspendant au moyen d'une épingle recourbée en forme d'S à une ficelle tendue horizontalement en l'air, puis l'enfermer dans un portefeuille jusqu'au moment où il doit servir.

*Deuxième opération.* — Le papier, ainsi préparé, est plongé pendant cinq ou six minutes dans une dissolution formée de 100 grammes d'eau distillée, 6 grammes d'azotate d'argent et 12 grammes d'acide acétique. Cette liqueur, qu'on a coutume d'appeler *acéto-nitrate d'argent*, doit être préparée dans l'obscurité, et conservée dans un flacon recouvert de papier noir afin d'éviter qu'elle ne se décompose par l'action de la lumière. Pendant que la feuille de papier plonge dans l'acéto-nitrate d'argent, on en coupe une seconde, on l'imbibe d'eau distillée et on l'applique sur la glace qui est dans le châssis de la chambre noire. C'est sur cette feuille de papier humide, dit papier de *doublure*, qu'on place la feuille qui a été plongée dans l'acéto-nitrate d'argent.

Ce papier peut être employé à sec. Dans ce cas, après l'avoir plongé dans le bain d'acéto-nitrate d'argent, on l'enferme dans un cahier de papier buvard. Seulement, il faut avoir le soin, quand on l'expose au foyer de la chambre obscure, de le maintenir entre deux glaces.

Ce papier est surtout employé en voyage, parce qu'il peut être préparé plusieurs jours à l'avance, et qu'il épargne ainsi à l'opérateur tous les embarras d'une préparation sur lieu.

*Exposition dans la chambre obscure.* — Avant d'exposer le papier au foyer de la chambre noire, il faut s'assurer que l'objectif est au point convenable, ce dont on est sûr lorsque l'image ressort dans ses plus petits détails sur la glace dépolie qui forme la partie postérieure de l'appareil.

La durée de l'exposition ne peut pas être fixée avec précision ; elle varie selon l'objectif, le jour sous lequel on opère, et la nature des objets à reproduire. Cependant on peut dire que ce temps dépasse rarement huit minutes pour le paysage et une minute pour le portrait.

Une fois que l'image est formée, il faut la faire apparaître. Cette opération porte le nom de *mise au développement de l'image*, ou *mise à l'acide gallique*.

*Mise à l'acide gallique.* — Cette opération s'exécute de la manière suivante : on verse dans un vase à fond plat une couche de quelques millimètres d'épaisseur d'une dissolution d'acide gallique saturée à 20° envi-

ron. L'épreuve sortant de la chambre obscure est plongée dans cette dissolution d'acide gallique, retirée au bout de quelques minutes, puis exposée à la lumière. Bientôt après, les contours de l'objet qu'on voulait reproduire se dessinent et finissent par acquérir la plus grande netteté.

Il peut arriver quelquefois que l'image manque de ton. Pour remédier à cet inconvénient, il faut ajouter quelques gouttes d'acéto-nitrate d'argent dans la dissolution d'acide gallique et plonger de nouveau l'épreuve dans cette liqueur. Mais, en général, l'épreuve qui a subi cette seconde opération n'est pas aussi bonne qu'elle pourrait l'être par la mise au développement simple.

*Fixage de l'épreuve.* — Si l'on exposait l'épreuve négative ainsi produite à la lumière, elle ne tarderait pas à noircir complètement. Il faut donc la débarrasser de l'excès de sel d'argent dont elle est imprégnée. Dans ce but, après l'avoir lavée à plusieurs reprises dans de l'eau distillée, on la plonge pendant trois quarts d'heure dans un bain d'hyposulfite de soude ou de bromure de potassium.

Le premier de ces bains est formé de 100 grammes d'eau distillée et de 8 grammes d'hyposulfite de soude.

Le second bain contient 3 grammes de bromure de potassium pour 100 grammes d'eau distillée.

L'épreuve est ensuite lavée à l'eau distillée, puis séchée comme nous l'avons dit en parlant de la préparation du papier négatif.

On a proposé aussi de laver les épreuves dans un bain de chlorure de sodium; mais cette méthode, qui est bonne dans certains cas, n'est pas d'un emploi général, et ne peut s'appliquer qu'aux portraits. Une fois ce lavage terminé, on saupoudre l'épreuve avec de la cire vierge, et l'on étend cette cire avec un fer à repasser modérément chaud. Cette dernière opération a pour but de donner à l'épreuve négative la transparence nécessaire pour la reproduction des épreuves positives.

#### PROCÉDÉ DE M. HUBERT DE MOLARD.

Dans le procédé imaginé par M. Blanquart-Évrard et que nous venons de décrire, l'auteur a cherché à donner à l'image une translucidité suffisante, en l'imprégnant de cire à la suite des dernières opérations. M. Humbert de Molard, le premier, a fait connaître un procédé basé sur une opération inverse et dans lequel il est fait usage de papier rendu translucide préalablement à toute manipulation photographique.

Le procédé de M. Humbert de Molard, présenté à la Société d'encouragement le 27 février 1850, est peu connu, du moins dans sa première partie, on sait seulement que les opérations ont lieu sur « un papier sans colle, purifié d'abord par les acides pour en dénaturer la pâte, et rendu translucide par une solution alcoolique de diverses gommés, élémi, copahu, camphre, etc. »

Le papier est ensuite plongé rapidement dans un bain formé de :

Iodhydrate d'ammoniaque.....	20 grammes.
Eau distillée.....	500

Le papier est séché au sortir de ce bain et peut être conservé, ainsi préparé, jusqu'au moment où il doit servir.

Pour le rendre sensible, on met la face qu'on veut impressionner en contact avec un second bain formé de :

Azotate d'argent.....	16 grammes.
Azotate de zinc.....	8
Acide acétique.....	8
Eau.....	250

La feuille reste peu de temps en contact avec ce bain ; elle est ensuite égouttée, puis séchée dans un buvard.

Ce papier est très-sensible ; il suffit de l'exposer une seconde dans la chambre noire pour obtenir la reproduction d'un paysage vivement éclairé par le soleil. Si le paysage est dans l'ombre, le temps de l'exposition dépasse rarement cinq secondes.

On obtient les portraits dans l'espace de quinze secondes à une minute.

Pour développer l'image, on verse sur la surface impressionnée une dissolution saturée d'acide gallique, contenant pour 180 grammes de liquide 50 gouttes d'une dissolution saturée d'acétate d'ammoniaque.

L'image apparaît immédiatement ; on lave l'épreuve à grande eau, et on la fixe par les moyens ordinaires.

PAPIER NÉGATIF GÉLATINÉ.

*Pour paysages et monuments.* — Ce papier, dont le mode de préparation est dû à M. Baldus (27 mai 1852), s'obtient par le procédé suivant : on fait fondre au bain-marie 10 grammes de gélatine blanche dans 500 grammes d'eau distillée. On ajoute dans cette liqueur, par petites portions, 5 grammes d'iode de potassium et 25 grammes d'acéto-nitrate d'argent, en agitant continuellement la masse avec une baguette de verre. Cette liqueur est encore chauffée pendant dix minutes, et peut alors servir à la préparation du papier.

On verse une partie du mélange dans un vase à fond plat qui est chauffé au bain-marie ; on étend à la surface de la liqueur une feuille de papier en évitant l'interposition des bulles d'air. Au bout de dix minutes, on enlève cette feuille, et on la fait sécher. Quand la dessiccation est complète, on trempe le papier dans une dissolution formée de 1 gramme d'iode de potassium pour 100 grammes d'eau distillée, en commençant par le côté qui a subi la première préparation. On fait sécher de nouveau ce papier et on l'enferme dans un portefeuille. Cette seule précaution suffit pour le conserver pendant longtemps.

*Pour portraits.* — Si ce papier gélatiné est destiné à l'obtention des portraits, on peut le préparer de la manière suivante : on plonge la

feuille dans une dissolution formée de 100 grammes d'eau distillée, de 1 décigramme de bromhydrate d'ammoniaque et de 1 gramme d'iodhydrate d'ammoniaque.

Le papier est ensuite soumis à la dessiccation et enfermé dans un portefeuille. Lorsqu'on veut se servir de ce papier, il suffit de le soumettre aux différentes préparations que nous avons indiquées plus haut.

#### PROCÉDÉ SUR PAPIER CIRÉ SEC.

Les procédés que nous venons de décrire ont été en général peu employés par les photographes, et, malgré leurs qualités, ne sont guère sortis des mains de leurs auteurs qui, du reste, en ont tiré d'excellents résultats.

Il n'en est pas de même du procédé sur papier ciré sec, imaginé par M. Legray. Celui-ci s'est rapidement popularisé, et c'est, en réalité, le seul dont la photographie paysagiste ait fait un usage régulier. Aujourd'hui encore, et malgré les avantages des procédés sur collodion humide ou sec, plus d'un voyageur a conservé la préférence au papier ciré.

Pour mettre en pratique le procédé de M. Legray, il faut d'abord préparer le papier ciré ; cette préparation exige une certaine habileté.

Le papier doit être choisi avec soin, il faut qu'il soit d'une pâte homogène, corsé, ni trop mince ni trop épais ; regardé par transparence, il doit laisser passer la lumière avec autant d'uniformité que possible, et surtout être exempt de taches opaques et de trous. Il doit avoir été fortement encollé à la fécule ; les papiers anglais encollés à la gélatine ne se prêtent pas au cirage ; les papiers de Saxe sont en général préférés pour la régularité des résultats qu'ils fournissent ; quelques personnes cependant attribuent aux papiers français une rapidité plus grande.

Pour cirer le papier, on fait usage d'une surface horizontale à laquelle on puisse communiquer une douce chaleur. M. Davanne conseille une plaque de tôle bien propre, disposée au-dessus d'un feu doux entretenu dans un réchaud ; M. Paul Gaillard, après s'être primitivement servi d'une plaque de verre fermant un bain-marie horizontal, s'est arrêté à l'emploi d'une plaque de marbre poli, reposant sur un trépied et chauffée par-dessous au moyen d'un gril à gaz dont on modère la flamme.

Quoi qu'il en soit, sur la plaque chauffée, on dispose d'abord deux feuilles de papier buvard. Sur cette sorte de matelas, on étend la feuille à cirer, et on promène à sa surface un pain de cire très-blanche. La cire fond et imprègne le papier. Lorsque dans la pâte de celui-ci on n'aperçoit plus un seul point que la cire n'ait touché, on l'enlève, on substitue une autre feuille, on répète l'opération précédente, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'on ait imprégné la moitié des feuilles que l'on veut cirer. Ce résultat obtenu, on reporte une à une chaque feuille cirée sur la plaque, en la plaçant entre deux feuilles encore vierges, puis, la main armée d'un tampon de papier Joseph bien propre, on presse les trois

feuilles ensemble. La cire fond de nouveau et l'excès que porte la feuille préparée est abandonné dans ces conditions et se porte sur les deux autres. On obtient de cette façon un cirage très-régulier et sans perte de matière. On achève la préparation en épongeant la feuille chau fféau moyen de nouveaux tampons de papier joseph. L'opération doit être poursuivie jusqu'à ce que la feuille offre une surface parfaitement lisse, ait une transparence bien égale dans toute sa pâte, et ne soit en aucun point recouverte d'une couche luisante de cire en excès.

Ainsi préparé, le papier est prêt à être ioduré ; pour cela, on remplit une cuvette horizontale de la solution suivante :

Eau, ou mieux eau de riz.....	500 <sup>cc</sup> (1)
Sucre de lait.....	20 <sup>gr</sup> ,0
Iodure de potassium.....	7 <sup>gr</sup> ,5
Bromure de potassium.....	2 <sup>gr</sup> ,0

On couche doucement la feuille à la surface de ce bain, en évitant les bulles d'air, on l'immerge ensuite, en l'enfonçant au moyen d'un pinceau bien propre, et on la laisse séjourner dans le liquide pendant un temps qui peut impunément varier de trois quarts d'heure à deux heures. Plusieurs feuilles peuvent être iodurées à la fois.

Sortie du bain, suspendue au moyen de pinces de bois, la feuille est abandonnée à la dessiccation ; elle prend alors une coloration rougeâtre due à la mise en liberté d'une certaine proportion d'iode. En même temps, la cire, éprouvant un retrait le long des fibres du papier, donne à la feuille une texture grenue qu'il est indispensable de faire disparaître, aussi a-t-on l'habitude, soit lorsque les opérations sont terminées, soit mieux avant de passer au bain d'argent, de *revivifier* la cire en passant la feuille au-dessus d'un feu doux, ou bien en promenant un fer chaud à sa surface.

Pour communiquer au papier la sensibilité photographique, on le soumet à l'action des sels d'argent ; le bain sensibilisateur est ainsi composé :

Eau distillée.....	500 <sup>cc</sup>
Nitrate d'argent.....	35 <sup>gr</sup> ,0
Acide acétique cristallisé.....	50 <sup>gr</sup> ,0

On l'améliore en lui ajoutant quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium, agitant pour redissoudre la majeure partie de l'iodure d'argent précipité et filtrant pour en séparer l'excès.

Le séjour de chaque feuille dans le bain d'argent doit être de deux à cinq minutes.

On procède ensuite au lavage, car le principe essentiel du procédé Legray est d'enlever tout l'excès de sels d'argent solubles que renferme la feuille. Dans ce but chaque feuille, au sortir du bain d'argent, est im-

(1) L'addition d'une matière amylacée et du sucre de lait a pour but de donner à la solution une certaine viscosité qui facilite l'immersion du papier.

mergée dans une première cuvette d'eau distillée ou d'eau de pluie, dans laquelle on la laisse séjourner quelques minutes, puis dans une deuxième cuvette où elle séjourne de même.

Il ne reste plus alors qu'à sécher, ce que l'on fait en plaçant la feuille entre deux buvards et pressant le tout à la main.

Préparées de cette façon, les feuilles cirées peuvent se conserver sensibles pendant quatre ou cinq jours, mais il est préférable de les employer dès le lendemain de leur préparation. Si l'on tarde davantage, il se produit dans la pâte même du papier des décompositions encore peu connues, et l'iodure d'argent devient impuissant à reproduire dans la chambre noire les objets naturels.

La durée de l'exposition qu'exige le papier ciré varie nécessairement avec la nature du sujet, mais on peut dire d'une manière générale que, par une bonne lumière, la pose doit être de dix minutes à un quart d'heure pour un bâtiment, d'une demi-heure environ pour un paysage avec des feuillages verts.

Lorsque la pose est terminée, la feuille, à moins que l'action lumineuse n'ait été trop énergique, ne porte aucune indication du dessin qu'elle doit reproduire; l'image est latente, et il faut la *développer*. L'acide gallique additionné d'une petite quantité d'azotate d'argent est le révélateur qu'emploient les opérateurs sur papier.

On place dans une cuvette horizontale la solution suivante :

Eau.....	500 grammes.
Acide gallique.....	2

et on immerge l'épreuve; au bout d'un temps variable en général de dix à vingt minutes, on voit l'image *sortir* lentement et peu à peu. Lorsqu'elle est franchement accusée dans presque tous ses détails, mais encore très-pâle et à peine visible si l'on regarde par transparence, on enlève la feuille, et on ajoute au bain de cinq à dix gouttes du bain d'acéto-nitrate d'argent. Immédiatement, le développement prend un autre caractère, l'image se colore, *monte*, suivant l'expression technique, et quelquefois une demi-heure suffit à lui donner une intensité assez grande pour qu'elle puisse ensuite fournir des épreuves positives vigoureuses. D'autres fois, au contraire, le développement est beaucoup plus lent; trois heures, dix heures même peuvent être nécessaires pour le compléter. Sa marche d'ailleurs ne doit être ni trop rapide ni trop lente; dans le premier cas (et c'est ce qui arrive surtout lorsqu'on ajoute l'acéto-nitrate d'argent trop vite ou en trop grande quantité), l'image vient dure et heurtée. Dans le second, elle est pâle et souvent les blancs se salissent avant que les noirs soient suffisamment colorés.

Lorsque le développement paraît terminé, on l'arrête en plongeant la feuille dans une cuvette d'eau filtrée où on la laisse séjourner quelques minutes, puis dans une deuxième cuvette semblable, où elle est abandonnée deux ou trois heures. Ainsi dégorgée, l'épreuve n'est plus sensi-

blement altérable ; cependant il serait imprudent de l'employer en cet état au tirage des positives, et il est préférable d'enlever l'iodure d'argent non insolé, de la *fixer*, en un mot.

Pour cela on la plonge dans un bain de :

Hyposulfite de soude.....	125 grammes.
Eau.....	1 litre.

où elle doit rester immergée pendant une demi-heure. On reconnaît que le fixage est complet lorsque toute teinte jaune a disparu. Il ne reste plus alors qu'à la passer à deux ou trois eaux pour enlever l'hyposulfite, à la suspendre pour sécher et au besoin à la passer sur un feu doux pour faire disparaître l'aspect grenu que les bains successifs ont pu lui communiquer.

Dans le procédé que nous venons de décrire on peut, comme l'a conseillé M. Civiale fils, substituer à la cire un mélange de 1 partie de cire et de 4 parties de paraffine.

On peut également, suivant les indications de M. Stéphane Geoffroy, imprégner le papier de céroléine, en l'immergeant dans un bain d'alcool qu'on a laissé bouillir plusieurs heures au contact du cinquième de son poids de cire.

Un dernier procédé qui, malgré tout l'intérêt qu'il présente, n'a pu encore pénétrer complètement dans la pratique, est celui qui est basé sur l'étente d'une couche de collodion à la surface du papier ; c'est seulement après avoir décrit les méthodes de collodion sur verre que nous étudierons ce procédé.

### § III. PROCÉDÉS SUR GLACES ALBUMINÉES.

C'est à M. Niepce de Saint-Victor que la photographie est redevable de la découverte du procédé sur verre. Frappé des résultats imparfaits de la photographie sur papier, cet infatigable chercheur imagina, dès 1847, de substituer aux feuilles préparées un support d'une transparence absolue, le verre, sur lequel il fût facile d'étendre une couche homogène transparente comme le support, et renfermant les composés argentiques nécessaires à l'obtention de l'image photographique. Les premiers essais de M. Niepce de Saint-Victor eurent lieu avec de l'empois d'amidon, mais bientôt il substitua à cette substance l'albumine qu'il est facile de faire adhérer énergiquement au verre en l'insolubilisant au contact du nitrate d'argent.

Le procédé sur albumine s'est peu répandu, mais si la difficulté assez grande des préparations rend son emploi peu fréquent, on ne peut que le regretter, car il n'est aucune substance, parmi celles dont les photographes font usage, qui fournisse des épreuves aussi douces et aussi fines à la fois.

Nous ne nous arrêterons pas à décrire le procédé tel que le fit d'abord connaître M. Niepce de Saint-Victor ; nous emprunterons à M. Fortier,



l'un des matras en cette méthode, les détails suivants qui font connaître les perfectionnements les plus modernes :

*Préparation de l'albumine.* — On verse du blanc d'œuf bien frais dans une éprouvette graduée et on ajoute au liquide 1 gramme d'iodure de potassium par 100 centimètres cubes. Cet iodure doit avoir été enfermé dans un flacon où ont été préalablement ajoutées quelques parcelles d'iode. On transvase ensuite les blancs d'œufs dans une capsule de porcelaine et on les bat en neige très-consistante. Pendant vingt-quatre heures on laisse reposer, puis après ce temps on décante la liqueur claire sous-jacente à la couche d'écume et on l'emploie immédiatement.

*Nettoyage des glaces.* — On fait une pâte de blanc d'Espagne et d'eau, assez épaisse, on en recouvre la glace et on laisse sécher. Quand la dessiccation est complète, on frotte avec un linge propre et du papier de soie, jusqu'à ce que tout le blanc ait disparu.

*Albuminage de la glace.* — On peut étendre l'albumine sur la glace de diverses façons; quelques opérateurs la versent par l'un des coins, et la répandent sur la glace entière en inclinant celle-ci dans tous les sens et laissant finalement écouler l'excès du liquide par le coin opposé; d'autres versent l'albumine au centre de la glace, puis donnent à celle-ci un mouvement de rotation horizontal, de telle sorte que sous l'action de la force centrifuge le liquide s'étale aussi également que possible; mais le procédé de M. Fortier donne des résultats beaucoup plus sûrs.

La glace est posée, légèrement inclinée, sur une feuille de papier blanc. D'un coup de blaireau, on enlève les particules de poussière qui peuvent la ternir, puis on procède à l'albuminage. Dans ce but, on puise, au moyen d'une pipette que l'on emplit aux trois quarts, la quantité de liquide à peu près suffisante pour couvrir la glace, et l'on vide cette pipette en la promenant sur la glace, de droite à gauche, puis de gauche à droite, parallèlement à l'un des grands côtés, comme si, la main armée d'un pinceau, on voulait y produire une teinte plate. On recouvre ainsi la glace jusqu'aux trois quarts de son étendue; on achève en étalant sur le dernier quart, au moyen d'une spatule de verre, l'albumine déjà versée, dont l'épaisseur serait trop grande.

L'opération terminée, et après avoir pris soin d'enlever, à l'aide d'une petite pipette, le bourrelet d'albumine qui se forme toujours à la partie inférieure de la glace, on dispose celle-ci, avec soin, sur un pied à caler d'une horizontalité parfaite, et on laisse sécher à l'abri des poussières de l'air.

*Nitratage.* — On place dans une cuvette bien propre le bain suivant :

Eau distillée.....	100 grammes.
Azotate d'argent.....	10 —
Acide acétique.....	10 —

La glace posée d'abord verticalement à l'une des extrémités de la cuvette est ensuite inclinée doucement et couchée, l'albumine en dessous, sur ce bain; un petit crochet ou des rebords disposés dans la cuvette

l'empêchent de toucher contre le fond. Le séjour sur le bain doit être d'une minute environ.

Il faut alors procéder au lavage pour enlever tout le nitrate libre ; pour cela on commence par plonger la glace nitratée dans une cuvette d'eau distillée ou de pluie, où on la laisse séjourner une à deux minutes, puis on achève le lavage en la plaçant sur un pied à caler et l'arrosant d'eau distillée. Ainsi préparées, les glaces peuvent se conserver sensibles pendant quinze jours environ.

*Exposition.* — Le temps de pose qu'exigent les glaces albuminées est toujours considérable ; M. Fortier l'évalue empiriquement à une minute environ au soleil, et deux minutes à l'ombre par 3 centimètres de longueur de foyer. Aussi n'est-il pas rare de voir l'opérateur qui fait usage de glaces ainsi préparées, poser en face d'un paysage vingt, trente et même quelquefois soixante minutes.

*Développement.* — Après l'exposition, la glace, rentrée dans un cabinet obscur, est soumise au développement. On la recouvre d'abord d'une solution concentrée d'acide gallique que l'on rejette aussitôt que l'image commence à apparaître. On remplace alors ce liquide par une dissolution nouvelle à laquelle on a ajouté un peu d'azotate d'argent, mais pas d'acide acétique. Dans ces conditions, une demi-heure, si la pose a été bonne, suffit pour obtenir un développement complet.

*Fixage.* — Cette opération doit être précédée d'un lavage à l'eau ordinaire ; on l'accomplit ensuite en lavant simplement la glace dans un bain d'hyposulfite de soude à 10 p. 100, et on termine par deux ou trois lavages à l'eau ordinaire.

#### PROCÉDÉ RAPIDE SUR ALBUMINE PAR M. H. DE MOLARD.

La méthode que nous venons de décrire a le grave inconvénient d'exiger une exposition prolongée ; M. Humbert de Molard a cherché à parer à cet inconvénient, et il est parvenu à combiner un procédé sur glace albuminée assez rapide pour fournir des groupes et des portraits. Nous résumerons facilement ce procédé d'après les communications faites en 1850 à la Société d'encouragement par M. Humbert de Molard.

L'albumine est iodurée de la manière suivante : on pèse 5 grammes d'iodure d'amidon soluble en poudre que l'on dissout dans 100 grammes d'eau. D'un autre côté, on mesure 100 cent. cubes de blancs d'œufs et l'on ajoute à ce volume 30 cent. cubes de la liqueur ci-dessus, puis on bat en neige comme dans les méthodes ordinaires.

La glace étant ensuite albuminée et posée sur un pied horizontal, on la chauffe légèrement en dessous avec une lampe à esprit-de-vin à large flamme de manière à coaguler les parties d'albumine iodurée placées au contact de la glace ; l'excès du liquide (non coagulé) est ensuite rejeté rapidement dans un vase spécial. La chaleur que conserve alors la glace en active la dessiccation.

Avant de sensibiliser, il y a avantage à exposer la couche d'albumine aux vapeurs d'une boîte à iode; la couche prend dans ce cas une teinte violacée.

La sensibilisation a lieu sur un bain ordinaire d'acéto-nitrate d'argent. Lorsqu'elle est terminée, la glace est introduite dans la chambre noire. La pose avec un objectif simple ne doit jamais dépasser deux minutes en face d'un paysage.

Pour développer l'image, on dépose la glace au fond d'une cuvette très-propre, l'albumine en dessus, et on la recouvre du bain suivant :

Eau distillée.....	1,000 grammes.
Acide gallique.....	4 —
Acétate de chaux.....	2 —
Acide acétique.....	10 —

Lorsqu'on juge que la couche est complètement imprégnée de ce liquide, on ajoute quelques gouttes d'acéto-nitrate d'argent, et l'on voit bientôt le développement marcher avec rapidité.

On achève, en fixant l'épreuve lavée au moyen de l'hyposulfite de soude.

#### § IV. PROCÉDÉ SUR COLLODION HUMIDE.

Les procédés sur collodion ont subi de nombreuses modifications depuis le jour où, en 1850, Legray fut pour la première fois conduit à en proposer l'emploi, depuis le jour où MM. Bingham et Cundell, et surtout Archer, en firent connaître les premières données. Il serait à peu près impossible d'estimer combien de formules différentes ont été proposées; c'est par milliers à coup sûr qu'il faudrait les compter. Mais on ne saurait s'empêcher de remarquer que c'est toujours à des points de détail que ces formules se sont adressées, et que le fond de la méthode est jusqu'ici resté le même.

Celle-ci consiste encore à étendre sur une glace une solution de pyroxyline dans l'alcool et l'éther, additionnée d'iodure ou de bromure soluble, à sensibiliser la couche ainsi obtenue par immersion dans un bain d'azotate d'argent, à exposer la glace humide, chargée d'azotate en excès, dans la chambre noire, à révéler l'image latente par l'action d'un réducteur des sels d'argent, et enfin à fixer cette image par un dissolvant quelconque des composés argentiques non insolés. Nous examinerons successivement les différentes manipulations que comporte la mise en pratique de ce procédé.

*Préparation de la pyroxyline.* — Le choix de la pyroxyline est de la plus haute importance; il faut qu'après l'évaporation de l'alcool et de l'éther le collodion se dépose en une couche solide, qui ne soit ni cornée ni pulvérulente, et que les liquides puissent encore imprégner. On trouve aujourd'hui dans le commerce des échantillons de pyroxyline qui répondent parfaitement à ces conditions; néanmoins nous croyons

devoir indiquer ici quelques-unes des méthodes proposées par divers auteurs pour la préparation de la pyroxyline photographique :

1° On mélange dans une capsule ou un verre mince :

Acide sulfurique à 66° .....	500 <sup>cc</sup>
Acide azotique à 42° .....	400 <sup>cc</sup>

puis on ajoute peu à peu de petites quantités d'eau ; de temps en temps on plonge dans ce mélange de petites touffes de coton, et lorsqu'on voit celui-ci se contracter et se dissoudre par l'immersion, on arrête l'addition de l'eau, et on ajoute :

Acide sulfurique à 66° .....	250 <sup>cc</sup>
------------------------------	-------------------

On plonge alors petit à petit dans le liquide autant de coton qu'il peut en contenir, on laisse dix minutes en contact, puis on lave avec soin jusqu'à disparition de toute saveur acide. (M. HADOW.)

2° On mélange :

Acide azotique à 45° .....	170 grammes.
Acide sulfurique à 66° .....	518 —
Eau .....	130 —

On laisse le mélange se refroidir jusqu'à 60° centigrades, puis on y plonge peu à peu :

Coton cardé .....	25 grammes.
-------------------	-------------

Le contact est également de dix minutes, les lavages sont les mêmes. (M. HARDWICH.)

3° On mélange intimement, jusqu'à ce que le mélange forme une masse sirupeuse :

Azotate de potasse en poudre .....	100 grammes.
Acide sulfurique .....	200 —

et l'on plonge peu à peu dans le mélange :

Coton cardé .....	5 grammes.
-------------------	------------

Lorsque le coton a été immergé, on laisse en repos cinq minutes, puis on projette la masse entière dans l'eau et l'on procède aux lavages.

(M. A. MARTIN.)

4° On mélange comme précédemment :

Azotate de potasse en poudre .....	15 <sup>gr</sup> ,5
Acide azotique à 40° .....	200 <sup>cc</sup>
Acide sulfurique à 66° .....	500 <sup>cc</sup>

On laisse la température descendre à 54°, puis on plonge dans le liquide non pas du coton, mais du papier à cigarettes qu'on ajoute feuille à feuille et qu'on laisse séjourner d'une demi-heure à une heure. On lave ensuite de la même façon que dans la méthode précédente.

(M. MAXWELL LYTE.)

*Préparation du collodion.* — Les formules ne sont pas moins nom-

breuses pour la préparation du collodion que pour celle de la pyroxyline. Les différences portent, du reste, bien plus sur la nature et la proportion des sels destinés à former plus tard des sels d'argent impressionnables et insolubles, que sur la proportion relative d'alcool, d'éther et de pyroxyline. Les variations dans ces proportions ne sont déterminées en effet que par le désir d'obtenir un collodion plus liquide, d'une étente plus facile, cas auquel on augmente la proportion de dissolvant, ou d'une dessiccation plus lente (ainsi que cela a lieu surtout pour les glaces de grandes dimensions), cas auquel il faut forcer la proportion d'alcool et diminuer les quantités d'éther.

Dans tous les cas et quelle que soit la formule employée, on sépare en général la préparation en deux phases successives : d'une part, on dissout la pyroxyline dans un mélange formé de la totalité de l'éther à employer et d'une partie de l'alcool, on laisse reposer la solution vingt-quatre heures, puis on la décante pour la mélanger avec la solution faite d'autre part des sels (iodure, bromure, etc.) dans la dernière portion d'alcool à employer. Le mélange terminé, on laisse déposer de nouveau, et, avant d'employer le collodion, on le décante et au besoin on le filtre au moyen d'appareils spéciaux qui permettent d'éviter l'évaporation de l'éther.

Voici quelques bonnes formules de collodion :

1°	Éther rectifié.....	200 <sup>cc</sup>	
	Alcool à 95° cent.....	200 <sup>cc</sup>	
	Pyroxyline.....		5 grammes.
	Iodure de potassium.....	1	—
	Iodure d'ammonium.....	1 <sup>gr</sup> ,75	
	Iodure de cadmium.....	1 <sup>gr</sup> ,75	
	Bromure de potassium.....	0 <sup>gr</sup> ,25	
	Bromure d'ammonium.....	0 <sup>gr</sup> ,50	
	Bromure de cadmium.....	0 <sup>gr</sup> ,50	
	Iode en paillettes (traces, jusqu'à coloration d'eau-de-vie.)		
			(M. le comte AGUADO.)
2°	Éther rectifié à 62° B.....	350 <sup>cc</sup>	
	Alcool à 95° cent.....	150 <sup>cc</sup>	
	Pyroxyline.....		5 grammes.
	Iodure de cadmium.....	5	—
	Bromure de cadmium.....	0 <sup>gr</sup> ,4	
	Iode en paillettes.....		traces.
			(M. A. MARTIN.)

3° On prépare d'abord un collodion normal composé de :

Alcool à 80° cent.....	450 <sup>cc</sup>
Éther à 62° B.....	225
Pyroxyline.....	12

puis on ajoute à 100 centimètres cubes de ce collodion normal 33 centimètres cubes de l'une quelconque des trois solutions iodurantes ci-dessous :

A.	Alcool à 82° cent.....	70 <sup>cc</sup>
	Iodure de potassium.....	2 grammes.

B.	Alcool à 82° cent.....	70 <sup>cc</sup>
	Iodure de cadmium.....	2 <sup>gr</sup> ,4
C.	Alcool à 82° cent.....	70 <sup>cc</sup>
	Iodure d'ammonium.....	1 <sup>gr</sup> ,2
	Iodure de cadmium.....	1 <sup>gr</sup> ,5
	Bromure d'ammonium.....	0 <sup>gr</sup> ,7

(M. HARDWICH.)

4° On prépare d'abord un collodion normal en mélangeant :

Éther rectifié à 62° B.....	100 <sup>cc</sup>
Pyroxyline de papier.....	0 <sup>gr</sup> ,75

et ajoutant ensuite peu à peu de l'alcool absolu jusqu'à solution complète; on achève la préparation en mélangeant 100 centimètres cubes de collodion normal avec 33 centimètres cubes d'une liqueur iodurante obtenue en dissolvant :

Alcool à 95° cent.....	275 <sup>cc</sup>
Iodure de sodium.....	2 <sup>gr</sup> ,75
Iodure de cadmium.....	5 grammes.
Bromure de cadmium.....	1 <sup>gr</sup> ,75

(M. MAXWELL LYTE.)

*Nettoyage de la glace.* — Le support sur lequel doit s'étendre le collodion peut être ou bien de verre double ou bien de glace polie. Il est inutile de faire remarquer les avantages que présentent les glaces par suite de leur planimétrie; malheureusement leur prix relativement élevé empêche trop souvent les photographes d'en faire usage. Mais, quel que soit ce support, il est nécessaire, tout d'abord, de lui faire subir un nettoyage très-soigné, afin d'enlever les impuretés de toute nature et surtout les matières grasses qui en souillent la surface.

Les procédés employés pour nettoyer les glaces sont très-nombreux, et, en général, tous réussissent assez bien soit par l'action chimique, soit par l'action mécanique des substances employées.

Déjà, en parlant de la photographie sur glace albuminée, nous avons décrit un premier moyen qui consiste simplement dans l'emploi du blanc d'Espagne délayé dans l'eau.

On emploie souvent, dans le même but, les liqueurs alcalines, par exemple celle-ci :

Eau.....	100 <sup>cc</sup>
Cyanure de potassium.....	20 grammes.
Carbonate de potasse.....	50 —

dans laquelle on laisse la glace immergée pendant quelques minutes. Au sortir de cette solution, chaque glace est lavée isolément sous un courant d'eau, puis poncée légèrement avec un mélange d'eau et de tripoli que l'on enlève lorsqu'il est sec au moyen d'un linge bien propre, ou mieux de tampons de papier joseph.

Un grand nombre d'opérateurs négligent le bain alcalin et cyanuré que

nous venons d'indiquer et se contentent de frotter les glaces avec le mélange suivant :

Eau.....	100 <sup>cc</sup>
Terre pourrie.....	25
Acide nitrique.....	5

de laisser presque sécher le mélange et de l'enlever comme ci-dessus par le frottement.

Dans tous les cas, pour opérer le nettoyage des glaces, on dispose la glace dans une presse horizontale à vis, où elle se trouve maintenue par ses deux petits côtés, et c'est dans cette position qu'on la recouvre du mélange destiné à la polir et qu'on la soumet au frottement pour enlever ce mélange.

*Collodionnage de la glace.* — Le verre étant bien propre et bien décapé, on le recouvre de collodion, pour cela on prend la glace de la main gauche et le flacon de collodion de la main droite. Si la glace est petite, il suffit d'en pincer l'un des coins inférieurs entre le pouce et l'index ; si elle est de grande dimension, on la soutient au moyen d'une ventouse en caoutchouc qu'on fait soigneusement adhérer au centre de la face inférieure.

De quelque façon qu'elle soit soutenue, la glace est mise non pas horizontalement, mais dans une position très-légèrement inclinée vers l'opérateur ; et on verse doucement, un peu au-dessus de son centre, une quantité de collodion légèrement plus forte que celle nécessaire pour la recouvrir. Aussitôt que tout le collodion est versé, en quantité suffisante, on fait osciller doucement la glace, en lui donnant un mouvement circulaire qu'on ne saurait mieux comparer qu'au mouvement imprimé aux instruments géodésiques par les montures dites *à genou*. On doit prendre les précautions les plus sévères pour empêcher que jamais le collodion ne retourne sur lui-même. Grâce à cette disposition, le liquide se répand sur toute la surface que l'on redresse peu à peu, et va s'écoulant régulièrement vers l'opérateur, et si la préparation a été bien faite, l'excès vient se présenter de lui-même à l'un des coins, par lequel on le laisse écouler pour le recevoir dans un flacon spécial. Au moment où s'écoule cet excès, on a soin de donner à la glace, tenue alors verticalement, un léger mouvement d'oscillation autour de la diagonale aboutissant au coin par lequel a lieu l'écoulement.

Le collodion fait prise rapidement, par suite de l'évaporation partielle de l'éther et de l'alcool, et bientôt il forme une couche solide mais encore molle et pâteuse ; c'est à ce point, que l'on atteint en une minute environ, qu'il faut procéder à la sensibilisation, sans attendre que la couche se dessèche complètement.

A partir de ce moment, toutes les opérations doivent avoir lieu dans un cabinet obscur ou simplement éclairé par une faible lumière jaune.

*Nitratage de la glace.* — La sensibilisation de la glace s'opère en met-

tant la couche iodurée en contact avec une solution d'azotate d'argent. Plusieurs moyens peuvent être employés pour réaliser ce contact ; le plus simple et le plus usité consiste dans l'emploi de cuvettes horizontales légèrement inclinées en avant. On met dans ces cuvettes une petite quantité de bain et on couche doucement, sans temps d'arrêt, la surface collodionnée sur le liquide. Un petit crochet d'argent dont l'opérateur fait usage pour incliner lentement la glace a également pour but d'empêcher le contact de la couche avec le fond de la cuvette.

On se sert également de cuvettes dites à recouvrement ; le bain est, dans ce cas, placé dans une sorte de petit réservoir formé par un recouvrement partiel de la cuvette qui, à ce moment, doit être verticale ; la glace est posée sur le fond de la cuvette, le collodion en dessus, et on la recouvre en rabattant tout le système et l'amenant à la position horizontale. Dans ce mouvement le bain de nitrate se répand doucement à la surface du collodion et la glace se trouve complètement immergée.

Les cuvettes verticales sont moins employées aujourd'hui qu'autrefois. Leur nom suffit à indiquer leur disposition ; la glace est, dans ces cuvettes, immergée verticalement et d'un seul coup.

Quel que soit l'appareil employé, la glace doit d'abord être laissée quelques instants (une minute environ) sur le bain ; elle devient alors opaline, par suite de la formation des sels insolubles d'argent ; au bout de ce temps, on la relève doucement, et on observe à la surface des stries d'apparence huileuse qui sont le résultat de la difficulté avec laquelle la couche chargée d'éther se laisse pénétrer par la solution aqueuse. Ces stries doivent être soigneusement évitées, aussi a-t-on soin de remuer doucement la glace dans ou sur le bain en répétant cette opération d'instant en instant jusqu'à ce que tout aspect de ce genre se soit effacé, et que la couche se montre parfaitement nette et unie.

Lorsque ce résultat est atteint, on sort la glace du bain, on la laisse légèrement égoutter, on en essuie le dos avec du papier joseph, et on l'introduit dans le châssis de la chambre noire.

Le bain d'argent dont on fait usage le plus habituellement est composé de :

Eau distillée.....	100 <sup>cc</sup>
Azotate d'argent.....	7 <sup>gr</sup> ,5

Ce bain peut être employé neutre ou légèrement acide, mais, dans aucun cas, il ne doit être alcalin, car il ne fournirait que des épreuves voilées. La neutralité paraît être la condition la meilleure ; une acidité très-légère donne peut-être des épreuves plus propres et plus nettes, mais la sensibilité est alors diminuée.

Il faudrait bien se garder d'employer soit pour le collodion humide, soit pour tout autre procédé négatif, un bain neuf correspondant à la formule que nous venons d'indiquer. Si l'on agissait ainsi, en effet, on ne manquerait pas de voir la couche de collodion se piquer de petits trous



transparents et absolument insensibles. Cet effet serait dû à l'action dissolvante qu'exerce le nitrate d'argent sur l'iodure du même métal ; pour l'éviter, il suffit de saturer, *à priori*, le bain d'iodure ; dans ce but, on ajoute dans le bain d'argent quelques gouttes d'une solution concentrée d'iodure de potassium ; un précipité jaune d'iodure d'argent apparaît, on agite, de manière à redissoudre autant que possible ce précipité, puis la liqueur se trouvant saturée d'iodure d'argent, on la filtre pour l'employer.

Lorsque les bains sont vieux, cet accident n'est plus à craindre, mais un autre inconvénient se manifeste alors ; la liqueur, étant sursaturée, laisse déposer sur la couche de petits cristaux d'iodure d'argent. Un bain ainsi altéré ne peut plus servir sans être purifié, ce que l'on réalise aisément en l'étendant d'eau de manière à précipiter la plus grande partie de l'iodure d'argent, filtrant et concentrant la liqueur à sa richesse primitive.

*Exposition à la chambre noire.* — Il est impossible de préciser *à priori* le temps nécessaire à l'obtention d'une épreuve sur collodion, ce temps peut varier entre une petite fraction de seconde et une minute. Les épreuves dites instantanées et qui permettent de saisir une foule en mouvement ne sont dues, en réalité, à aucun procédé extraordinaire, et les praticiens les plus éminents s'accordent tous à reconnaître qu'avec un bel éclairage, un objectif de bonne qualité et à court foyer, un collodion bien fait, ni alcalin ni acide, mais à peine teinté par l'iode, et un bain d'argent parfaitement neutre, on peut obtenir des épreuves en un temps aussi court qu'on peut le désirer. C'est ce que chacun sait faire aujourd'hui pour les vues prises en plein air ; quant aux portraits qui, faits dans l'atelier, ne peuvent profiter que d'une lumière douce et diffuse, dix à trente secondes représentent le temps de pose ordinaire. Les reproductions de tableaux exigent un temps beaucoup plus considérable, aussi dans ce cas, pour éviter que le collodion ne se dessèche sur la glace, faut-il avoir soin de le mélanger de substances plus ou moins hygrométriques et avoir recours aux procédés que nous désignons sous le nom de collodions conservés humides (Voy. page 1463).

*Développement de l'image.* — L'image latente que porte le collodion au sortir de la chambre noire peut être révélée de deux manières, ou bien instantanément, ou bien par une opération qui exige quelques minutes.

La première manière n'est presque plus employée aujourd'hui, elle ne laisse pas le photographe maître du développement, l'effet en est brutal, incomplet, et elle expose d'ailleurs à maint et maint accident. Elle consiste dans l'emploi d'une solution saturée à froid de sulfate de protoxyde de fer, solution que l'on répand d'un seul coup à la surface de la glace, ou dans laquelle on plonge celle-ci brusquement.

On préfère de beaucoup, aujourd'hui, opérer d'abord un premier développement qui donne des images faibles par transparence, mais en

général très-fouillées et que l'on renforce ensuite par un dépôt additionnel d'argent.

Le premier développement s'opère au moyen de solutions étendues de protosulfate de fer ou d'acide pyrogallique. En général, on se contente de verser ces solutions sur la couche impressionnée, la glace étant soit tenue à la main par l'un de ses coins, soit placée horizontalement sur un pied à vis calantes ; la première manière de faire est préférable, en ce qu'elle permet de promener le liquide révélateur à la surface du cliché, et d'en mieux surveiller l'effet. Voici les solutions que l'on emploie habituellement.

1°	Solution saturée de sulfate de protoxyde de fer.....	100 <sup>cc</sup>
	Eau ordinaire.....	900 <sup>cc</sup>
	Acide acétique cristallisable.....	20
	Alcool à 85° cent.....	20
2°	Eau.....	1000 <sup>cc</sup>
	Acide acétique cristallisable.....	50
	Alcool à 85° cent.....	25
	Sulfate double de fer et d'ammoniaq. proposé par M. Meynier.....	50 grammes.
3°	Eau.....	500 <sup>cc</sup>
	Acide pyrogallique.....	2 grammes.
	Acide acétique cristallisable.....	20 <sup>cc</sup>
4°	Eau.....	200 <sup>cc</sup> .
	Acide formique à 8° B.....	25
	Acide pyrogallique.....	16 <sup>r</sup> ,25
	Alcool à 85° cent.....	20 <sup>cc</sup>

La glace étant recouverte de l'un quelconque de ces révélateurs, on voit au bout d'une minute ou deux l'image apparaître, se manifester lentement d'abord, puis monter rapidement de ton jusqu'à acquérir une intensité suffisante lorsqu'on la regarde par réflexion. On laisse le révélateur sur la glace jusqu'à ce que son action paraisse épuisée; on le rejette alors.

Quelquefois sous cette première action l'épreuve acquiert une intensité suffisante pour servir au tirage des positives, mais ce cas est rare, et en général, si on la regarde par transparence, elle se montre légère et sans vigueur, il faut la renforcer, en déterminant sur les parties déjà réduites un nouveau dépôt d'argent.

Dans ce but, on prépare une solution d'azotate d'argent à 2 pour 100, et l'on mélange ensemble un tiers de cette solution avec deux tiers de la solution pyrogallique indiquée ci-dessus; on lave la glace vivement sous le courant d'eau d'une pissette, et on la recouvre du mélange que l'on vient de préparer. On promène constamment la solution sur la couche, (tout temps d'arrêt est nuisible) et l'on voit la partie colorée de l'épreuve noircir peu à peu et prendre l'intensité voulue sous l'influence de ce renforcement. Quelquefois l'opération marche trop vite, les noirs s'empâtent

et l'image devient charbonneuse ; dans ce cas il faut se hâter de rejeter le liquide et de le remplacer par une solution moins forte. D'autres fois, au contraire, l'action est lente, et l'image ne monte que très-peu sous l'action de la première solution employée ; dans ce cas, aussitôt que l'on voit cette solution se troubler, on la décante, on lave la glace et on la recouvre d'une nouvelle quantité de liquide. On peut répéter deux ou trois fois cette opération sans inconvénients, mais, en général, les clichés qui nécessitent des renforcements trop multipliés sont inférieurs à ceux qui se développent avec facilité.

*Fixage de l'épreuve.* — L'image ayant acquis une intensité suffisante, il ne reste plus qu'à la fixer, c'est-à-dire à la débarrasser des sels d'argent non insolés. Dans ce but, on la lave d'abord avec soin, puis on la traite par l'un des bains fixateurs suivants :

1° Eau. ....	1000 <sup>cc</sup>
Cyanure de potassium. ....	25 grammes.

Cette solution doit être versée sur la glace et surveillée avec soin ; aussitôt que la couche laiteuse d'iodure d'argent a disparu, le liquide doit être rejeté et la glace lavée à l'eau ordinaire. Sans cette précaution, on courrait risque de voir les parties délicates du dessin altérées par l'action dissolvante du cyanure sur l'argent métallique.

2° Eau. ....	1000 <sup>cc</sup>
Hyposulfite de soude. ....	400 grammes.

Cette solution n'offre aucun danger, aussi, peut-on immerger l'épreuve dans le bain d'hyposulfite jusqu'à disparition de la couche laiteuse, ce qui exige quelques minutes ; on achève toujours par des lavages très-soignés à l'eau ordinaire.

3° Eau. ....	100 <sup>cc</sup>
Sulfocyanure d'ammonium. ....	600 grammes.

Ce bain fixateur, récemment proposé par M. Meynier, réussit très-bien ; il a le grand avantage de n'être point vénéneux comme le cyanure, et de ne point être comme l'hyposulfite de soude sujet à des décompositions capables d'altérer la solidité des épreuves. On l'emploie en en recouvrant d'abord la glace jusqu'à ce que la couche jaunâtre ait complètement blanchi, rejetant alors le liquide et le remplaçant par une quantité nouvelle qui éclaircit rapidement l'épreuve. Les lavages sont les mêmes que précédemment.

*Vernissage.* — L'épreuve fixée et lavée est abandonnée à la dessiccation spontanée, puis vernie. Cette précaution est nécessaire, si l'on veut éviter de voir la surface du cliché se déchirer, s'érailler au moindre contact. On vernit aisément les glaces en les posant sur un pied à caler, le collodion en dessus, les chauffant très-légèrement par-dessous au moyen d'une lampe à alcool et les couvrant de la solution suivante :

Gomme laque blanche.....	8 grammes.
Alcool à 80° cent.....	100 grammes.
Essence de lavande.....	16 —

dont on laisse écouler l'excès par un des coins de la glace.

On peut aussi employer avantageusement le vernis ci-après :

Alcool à 95° cent. ....	100 <sup>cc</sup>
Gomme laque en grains.....	10 grammes.
Élemi.....	3 —

Ce vernis comme le précédent doit être versé sur la glace légèrement chauffée.

### § V. PROCÉDÉS SUR COLLODION CONSERVÉ HUMIDE.

Les opérations sur collodion humide ne peuvent s'appliquer à la photographie en plein air, qu'à la condition d'être faites sous des tentes portatives ou dans des appareils spéciaux auxquels on applique en général le nom de laboratoires. Les tentes de Smartt et de Rough, en Angleterre, les laboratoires portatifs de MM. Marinier, Sabattier-Blot, Titus-Albittès, etc., en France, sont les appareils les plus répandus ; mais nous croyons inutile de décrire ici tous ces appareils, et nous renvoyons ceux de nos lecteurs qui désireraient les connaître aux différents traités spéciaux ainsi qu'au *Bulletin de la société française de photographie*.

Cependant et quelque parfaites que soient les dispositions de ces appareils, la plupart des photographes préfèrent de beaucoup opérer sur des couches de collodion composées de telle façon qu'après avoir été sensibilisées dans l'atelier, elles puissent, sans perdre leurs propriétés photographiques, se conserver pendant plusieurs heures, plusieurs jours et même plusieurs mois. Les glaces ainsi préparées sont disposées à l'avance dans des châssis mobiles dont l'opérateur emporte, pour son excursion, un nombre égal à celui des vues qu'il désire prendre, et qu'il peut, en pleine lumière, adapter à sa chambre noire et présenter à l'action des rayons lumineux.

Deux méthodes différentes peuvent être suivies pour obtenir des couches de collodion convenables à ce but. La première consiste dans l'emploi de substances cristallisables ou déliquescentes, qui conservent à la couche, pendant un temps plus ou moins long, son humidité et s'opposent à la cristallisation de l'azotate d'argent en excès, de manière à maintenir le collodion humide. La seconde, au contraire, consiste à enlever, après sensibilisation, tout le nitrate d'argent libre et à recouvrir le collodion d'une substance dite conservatrice ; quelquefois cette substance est ajoutée *a priori* au collodion, et le lavage du nitrate en excès n'est suivi d'aucune autre opération. Les collodions ainsi préparés sont dits *collodions secs*.

Nous nous occuperons d'abord des collodions conservés humides, nous contentant de décrire les procédés les plus connus, car ceux-ci

même ne sont plus guère pratiqués aujourd'hui, on leur préfère de beaucoup, et avec juste raison, les collodions secs.

Nous ne parlerons pas des préparations consistant à ajouter au bain d'azotate d'argent, des azotates déliquescents de magnésie, de chaux, de zinc, etc., ces préparations ne sont plus du tout suivies aujourd'hui ; c'est aux matières organiques, surtout au miel et à la glycérine, que l'on demande la base du sirop préparateur.

PROCÉDÉ AU SIROP DE MIEL, PAR M. MANSELL.

L'idée première de l'application du sirop de miel est due à M. Schadbolt ; M. Mansell a perfectionné la manipulation.

La glace étant collodionnée et sensibilisée à la manière ordinaire, on la débarrasse par le lavage d'une partie du nitrate libre qui la recouvre ; pour cela, après l'avoir laissée égoutter un instant, on la plonge pendant une ou deux minutes au plus dans un bain vertical d'eau distillée.

Au sortir de ce bain on verse sur la glace tenue à la main, comme s'il s'agissait de la collodionner, une quantité suffisante pour la couvrir, d'un sirop composé de :

Eau distillée.....	100 <sup>cc</sup>
Miel pur.....	100 grammes.

On fait osciller la glace de manière à obtenir une étente parfaite, on laisse le sirop pénétrer la couche par un séjour de deux minutes, on le rejette et on le remplace par une nouvelle quantité qu'on laisse séjourner encore deux minutes, et qu'on fait ensuite écouler par un coin.

Ainsi préparées, les glaces restent humides et conservent leurs propriétés pendant un mois ou six semaines.

Il est indispensable, avant de procéder au développement, après l'exposition, de laver très-soigneusement la couche de manière à la débarrasser complètement du miel qui la recouvre. Le reste des opérations est le même que dans le procédé humide.

PROCÉDÉ AU SIROP DE MIEL, PAR M. MAXWELL LYTE.

M. Maxwell Lyte a modifié légèrement le procédé ci-dessus.

Le sirop préservateur dont il fait usage est composé de :

Eau.....	300 grammes.
Gomme arabique.....	50 —
Alcool.....	50 —
Miel.....	5 —

La glace ayant été lavée deux ou trois fois à l'eau distillée, il la recouvre d'une solution de :

Sirop préservateur ci-dessus.....	1 partie.
Eau distillée.....	2 —

En renouvelant deux ou trois fois cette opération, le sirop de M. Lyte

a le grand avantage qu'après l'exposition, il suffit de faire subir à la glace un seul lavage à l'eau distillée, avant de la recouvrir de l'agent révélateur.

PROCÉDÉ A LA GLYCÉRINE DE M. LLEWELYN.

M. Llewelyn et après lui M. Pollock ont employé avec succès la glycérine pour conserver le collodion; dans le procédé qu'ils ont imaginé, le préservateur n'est pas employé à l'état de sirop c'est-à-dire étendu sur la couche sensibilisée, mais il est directement mélangé au collodion lui-même et au bain d'argent. Voici la formule de M. Pollock :

Au collodion ordinaire on ajoute 20 gouttes de glycérine pure (obtenue par distillation) pour 100 cent. cubes de liquide.

D'autre part le bain sensibilisateur est préparé en dissolvant le nitrate d'argent non pas dans l'eau pure, mais dans un mélange de :

Eau distillée.....	100 <sup>cc</sup>
Glycérine pure.....	20

Au sortir de ce bain, la glace doit être plongée dans un deuxième bain argentique formé de :

Eau distillée.....	85 <sup>cc</sup>
Glycérine pure.....	15
Nitrate d'argent.....	1 <sup>gr</sup> ,5

Là, elle ne doit rester qu'une minute; ainsi préparée, elle peut se conserver au moins une semaine. Après l'exposition on lave légèrement à l'eau distillée, puis on lave à la manière ordinaire.

PROCÉDÉ AU SUCRE DE MM. BAYARD ET FIERLANTS.

Sans chercher à donner aux couches de collodion la faculté de se conserver plusieurs jours ou plusieurs semaines, on peut se proposer de les mettre dans des conditions telles qu'elles puissent supporter des poses d'une heure et même de deux heures sans se dessécher et par suite sans cesser d'être sensibles. Il est nécessaire d'agir ainsi, surtout lorsqu'on se propose de reproduire des tableaux de coloration foncée, ou des intérieurs très-peu éclairés.

M. Bayard obtient ce résultat en ajoutant simplement au bain de 6 à 10 pour 100 de sucre blanc et opérant, du reste, comme d'habitude.

M. Fierlants emploie le bain sensibilisateur suivant :

Eau distillée.....	100 <sup>cc</sup>
Azotate d'argent.....	9 grammes.
Sucre blanc.....	9 —

La glace doit séjourner au moins un quart d'heure sur ce bain.

§ VI. PROCÉDÉS SUR COLLODION SEC.

Dans les procédés sur collodion sec, le nitrate d'argent libre, dont la

couche est imprégnée au sortir du bain sensibilisateur, doit être complètement enlevé par des lavages très-soignés, et remplacé par une substance organique dont le rôle chimique est jusqu'ici peu connu, mais dont la présence a pour résultat de conserver, aux iodure et bromure d'argent, leur sensibilité photographique pendant un temps assez long. Tantôt, cette matière organique (résines, camphre, etc.) est directement incorporée au collodion, tantôt elle est appliquée (albumine, gélatine, tannin) à l'état de dissolution aqueuse sur le collodion déjà complètement lavé.

#### PROCÉDÉS SECS AUX RÉSINES, AU CAMPHRE, ETC.

MM. Robiquet et Duboscq ont proposé les formules suivantes pour un collodion à l'ambre qui réussit très-bien.

Le collodion est composé de :

Éther à 62°.....	100 grammes.
Alcool à 40°.....	80 —
Pyroxyline.....	6 —
Iodure d'ammonium.....	4 —
Vernis à l'ambre.....	25 —

Le vernis à l'ambre dont il vient d'être parlé a dû être préparé à l'avance en dissolvant ensemble :

Ambre jaune porphyrisé.....	40 grammes.
Chloroforme.....	150 —
Éther sulfurique.....	150 —

La couche collodionnée étendue à la manière ordinaire est sensibilisée dans

Eau distillée.....	100 grammes.
Nitrate d'argent.....	10 —
Acide acétique cristallisé.....	10 —

On lave ensuite à l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par le chlorure de sodium, et on abandonne à la dessiccation spontanée.

Le temps de pose est, en général, double de celui qu'exige le collodion humide. Avant de développer, on immerge pendant quelques instants, dans un bain de nitrate à 2 ou 3 p. 100, pour rendre à la couche sa perméabilité, on laisse sécher quatre ou cinq minutes, puis on fait apparaître l'image par le procédé ordinaire. Les glaces préparées au collodion à l'ambre conservent plusieurs mois leur sensibilité.

Voici un autre procédé à la résine dû à M. Peschard. Le collodion est préparé en mélangeant :

Éther.....	620 grammes.
Alcool.....	460 —
Pyroxyline.....	4 —
Iodure de cadmium.....	3 —
Bromure de cadmium.....	1 —
Résine pure.....	3 —

Quand le mélange est complet, on lui ajoute 30 gouttes de la solution suivante :

Alcool.....	20 grammes.
Baume du Pérou.....	10 —

Le bain sensibilisateur est fait à 7 p. 100 de nitrate ; le lavage, le développement et le fixage ont lieu par le procédé ordinaire ; la glace doit seulement être mouillée avec soin avant de subir l'action du mélange révélateur.

M. Humbert de Molard a, depuis longtemps, conseillé l'emploi du mucilage de graine de lin pour conserver sensible le collodion sec. On prépare un mucilage convenable, en mélangeant :

Eau distillée.....	200 grammes.
Acide acétique.....	30 —
Graine de lin.....	20 —

laissant macérer douze heures et filtrant. La glace, au sortir du bain d'argent, est lavée avec soin, puis recouverte du mucilage ci-dessus à plusieurs reprises, et jusqu'à ce que celui-ci coule librement à la surface. La sensibilité se conserve pendant une huitaine de jours.

Enfin, terminons en signalant le procédé récemment imaginé par M. Kaiser. La glace, au sortir du bain d'argent, est lavée soigneusement à l'eau distillée, puis recouverte du mélange suivant que l'on verse par un coin et qu'on laisse écouler doucement, afin qu'autant que possible, chassant l'eau devant lui, il recouvre toute la glace en une seule fois.

Alcool absolu.....	100 <sup>cc</sup>
Éther acétique.....	2
Camphre.....	0 <sup>gr</sup> ,500

Si, dès le premier coup, toute l'eau n'a pas été chassée, on renouvelle l'opération, en appliquant, de la même façon, une deuxième couche du préservateur. On laisse sécher, puis on expose et on développe à la manière ordinaire.

Un grand nombre de substances autres que celles dont nous venons d'indiquer l'emploi ont été conseillées tour à tour par divers auteurs pour la conservation du collodion sec, mais il serait superflu d'aborder la description de ces procédés qui tous, de près ou de loin, ressemblent à ceux qui précèdent ; nous nous contenterons d'énumérer quelques-unes des substances proposées ; ce sont : le lait (M. Legray) ; la bière (MM. Clifford, Macnair et Taylor) ; la glycyrrhizine (M. Duchochois) ; la gomme arabe (M. Paterson) ; la teinture du curcuma (M. Sanders) ; les sels de morphine (M. Bartholomew) ; la teinture de cachou (M. Craig) ; les pâtes gommeuses (M. de Brebisson), etc., etc.

PROCÉDÉ SUR COLLODION ALBUMINÉ, GÉLATINÉ, ETC.

Un professeur distingué du Prytanée Impérial de la Flèche, Taupenot, enlevé prématurément aux sciences, a fait connaître, en 1855, un procédé



nouveau extrêmement remarquable qui s'est rapidement vulgarisé, et est devenu, en réalité, le procédé régulier suivi par les photographes en voyage. Ce procédé consiste essentiellement dans la superposition de deux couches successives, sensibles toutes deux, l'une de collodion, l'autre d'albumine; aussi le désigne-t-on souvent sous le nom de collodion albuminé.

Ce procédé a été, depuis sa découverte, modifié dans quelques détails; MM. Gaumé, Lebreton, Bayard, Davanne, etc., ont contribué à l'améliorer, et à rendre plus grandes encore les chances de succès qui le caractérisent; mais depuis l'origine jusque aujourd'hui son principe est constamment resté le même. Nous décrirons successivement les diverses opérations que ce procédé comporte, dans son état le plus parfait.

*Nettoyage de la glace.* — Il est fait par les méthodes ordinaires, mais il exige des soins tout particuliers; ici, plus qu'en aucun autre procédé, les impuretés de la glace sont à craindre; il est bon de l'exécuter aussi bien sur le côté de la glace qui ne doit pas servir, que sur celui qui doit recevoir la couche sensible.

*Collodionnage et premier nitratage.* — Le collodion doit être plus fluide que dans les autres procédés; MM. Barreswil et Davanne indiquent la formule ci-dessous :

Éther.....	600 grammes.
Alcool à 40°.....	400 —
Pyroxyline.....	7 à 8 —
Iodure de potassium.....	2 —
Iodure d'ammonium.....	2 —
Iodure de cadmium.....	4 —
Bromure de cadmium.....	2 <sup>gr</sup> ,50
Iode en paillettes.....	traces.

Aussitôt que ce collodion a fait prise, on sensibilise la couche dans un bain de nitrate d'argent riche à 7 ou 8 p. 100; puis, la sensibilisation faite, on plonge la glace dans une première cuvette d'eau distillée où on la laisse séjourner une minute ou deux. On répète cette immersion dans une deuxième cuvette, puis on rince la glace, de manière à enlever tout le nitrate d'argent, en la maintenant quelques minutes sous le robinet d'une fontaine qui laisse écouler doucement de l'eau ordinaire. Cela fait, et sans laisser sécher la glace, on la recouvre d'albumine de la même façon qu'on l'a primitivement recouverte de collodion :

*Albuminage de la glace.* — On prépare l'albumine en mélangeant :

Albumine.....	240 <sup>cc</sup>
Eau distillée.....	50
Iodure d'ammonium.....	2 <sup>gr</sup> ,5
Bromure d'ammonium.....	0 <sup>gr</sup> ,75
Ammoniaque pure.....	20 <sup>cc</sup>
Sucre candi blanc.....	6 grammes.

(MM. BARRESWIL ET DAVANNE.)

Le tout est battu en neige aussi consistante que possible et on laisse

déposer vingt-quatre heures. La partie claire que l'on décante alors est propre à être versée sur la glace. A cet effet, l'opérateur saisit la glace par le coin opposé à celui qu'il tenait lors de l'application du collodion, il verse l'albumine avec précaution et, inclinant la glace, fait écouler doucement la solution de son côté; il opère ensuite un mouvement en sens inverse, de telle sorte que toutes les parties de la glace soient recouvertes de nouveau; une autre fois enfin il ramène vers lui le liquide dont il laisse écouler l'excès dans un flacon spécial. Les glaces sont ensuite abandonnées à la dessiccation; préparées de cette façon, elles peuvent se conserver indéfiniment, mais elles ne sont pas encore aptes à fournir une épreuve et, pour les rendre impressionables à la lumière, une deuxième sensibilisation est nécessaire.

*Sensibilisation.* — Cette opération s'exécute en général deux ou trois jours avant l'emploi de la glace; mais elle peut avoir lieu plus longtemps à l'avance; les glaces sensibilisées se conservent très-bien huit et quinze jours, dans des conditions convenables. Le bain sensibilisateur est formé de :

Eau distillée. ....	100 <sup>cc</sup>
Nitrate d'argent. ....	8 grammes.
Acide acétique.....	8 —

Au sortir de ce bain la glace est lavée deux fois par immersion, puis rincée sous le courant d'eau d'une pissette; on achève quelquefois le lavage avec de l'eau contenant 2 p. 100 de chlorure de sodium.

*Exposition.* — Après dessiccation, la glace collodio-albuminée est bonne à employer; introduite dans la chambre noire, elle produit des épreuves presque aussi belles que celles formées sur albumine pure, en un temps beaucoup moindre, mais cependant cinq à six fois supérieur au temps de pose qu'exigerait le collodion humide.

*Développement.* — Au sortir de la chambre noire, ou même, ainsi que l'expérience l'a montré dans ces derniers temps, quelques jours après l'exposition, on procède au développement de l'image. Pour cela, la glace est couchée la face en dessous et comme s'il s'agissait de la sensibiliser sur un bain de

Eau. ....	1000 <sup>cc</sup>
Acide gallique.....	3 grammes.
Acide pyrogallique.....	1 —
Alcool. ....	20 <sup>cc</sup>
Acide acétique.....	5

Aussitôt que la glace a été bien mouillée par ce bain, on la relève, on ajoute au liquide quelques gouttes d'un bain faible d'argent, à 2 p. 100 par exemple, et on la couche de nouveau à la surface de la dissolution révélatrice.

Le développement se produit alors avec une grande régularité. Quelquefois il est rapide, une demi-heure suffit à son entier achèvement; d'autres fois, au contraire, il est long et peut exiger jusqu'à vingt-quatre

heures. Dans tous les cas, c'est un tort de chercher à l'activer en augmentant la proportion de nitrate d'argent que le bain renferme; l'épreuve acquiert dans ce cas une dureté excessive.

*Fixage.* — L'épreuve développée est lavée sous un filet d'eau, puis fixée dans un bain d'hyposulfite de soude à 10 p. 100. Elle n'a pas besoin d'être vernie; dans le cas cependant où l'on désirerait lui faire subir cette préparation, les vernis que nous avons indiqués en parlant du collodion humide conviendraient parfaitement.

M. Fothergill a apporté au procédé Taupenot une modification intéressante et dont quelques opérateurs se sont très-bien trouvés. Après la sensibilisation et le lavage, on verse simplement sur la glace de l'albumine renfermant 25 p. 100 d'eau distillée; puis, après avoir laissé cette albumine une minute en contact avec le collodion, on la décante et on fait passer sur la glace un courant d'eau distillée qui en enlève la plus grande partie. La faible portion d'albumine qui reste incorporée au collodion suffit à lui conserver pendant longtemps sa sensibilité.

M. Hill Norris a proposé en 1856 de remplacer l'albumine par la gélatine; M. Bayant, qui a fait usage du même procédé, conseille de dissoudre dans ce but 25 parties de gélatine dans 1,000 parties d'eau distillée; la solution de gélatine doit être appliquée un peu tiède; elle se comporte exactement comme l'albumine.

#### PROCÉDÉ AU TANIN.

Ce procédé, dont les qualités sont chaque jour plus appréciées, et qui semble même devoir détrôner le procédé Taupenot, a été découvert il y a peu d'années par M. le major Russell. Il consiste dans l'emploi d'une solution de tanin par-dessus la couche de collodion sensibilisée et lavée. Il a, sur le procédé Taupenot, le grand avantage de n'exiger qu'une seule sensibilisation. Comme d'ailleurs les facultés de conservation des glaces tannées sont très-grandes, comme déjà l'on a des exemples de glaces exposées six mois après leur préparation, et développées six mois encore plus tard, le procédé au tanin semble, mieux qu'aucun autre, devoir s'adapter aux besoins des voyages, des excursions, etc.

Depuis la découverte de ce procédé, nombre de modifications ont été proposées, et il n'est guère de questions photographiques sur lesquelles la sagacité des inventeurs se soit autant exercée. Nous nous garderons bien cependant d'aborder l'étude de toutes ces modifications, elles ne sont pas encore assez anciennes pour que l'expérience leur ait donné sa sanction. Nous nous contenterons de résumer les points principaux de la description donnée par M. le major Russell, nous réservant, pour les détails, de renvoyer le lecteur à la brochure qu'a publiée, sur ce sujet, le consciencieux auteur du procédé.

La glace, nettoyée avec le plus grand soin, est d'abord recouverte d'une couche de gélatine qui n'a aucune action photographique, mais dont le

but est de déterminer l'adhésion du collodion tanné et d'empêcher la dilatation exceptionnelle que peut prendre cette substance. Sans cette précaution, on voit quelquefois le collodion s'enlever complètement de la glace pendant les opérations.

Cependant, on peut, au moyen de quelques soins qu'indique M. le major Russell, supprimer l'emploi de la couche préalable de gélatine.

Cet enduit de gélaline s'obtient en versant légèrement chaude, sur la glace, la solution suivante :

Eau. ....	250 <sup>cc</sup>
Gélatine blanche.....	1 <sup>gr</sup> ,50
Alcool .....	5 à 6 <sup>cc</sup>
Acide acétique.....	8

Sur cette couche desséchée spontanément on étend un collodion quelconque, que l'on sensibilise à la manière ordinaire sur un bain riche de 7 à 8 p. 100 de nitrate. On procède ensuite à des lavages très-soignés ; c'est de l'abondance de ces lavages que dépend le succès des opérations. Quelques opérateurs se contentent d'immerger la glace dans deux cuvettes d'eau distillée, et de la rincer ensuite sous un filet d'eau ; quelques autres préfèrent répéter jusqu'à six et huit fois l'immersion de la glace dans l'eau distillée.

C'est lorsque le lavage paraît bien complet que l'on recouvre la couche encore humide de la solution de tanin ; celle-ci peut varier dans sa concentration depuis 1 jusqu'à 6 de tanin p. 100 d'eau distillée.

On peut indifféremment laisser la couche de tanin sécher sur le collodion, ou l'enlever, partiellement au moins, par un léger lavage ; ces deux manières de faire n'amènent aucun changement dans les résultats.

Le temps de pose des glaces tannées varie avec la composition du collodion, du bain d'argent, etc., mais, en général, on peut la considérer comme inférieure à celle du collodion albuminé.

Le développement peut avoir lieu de façons très-diverses ; le moyen le plus simple consiste à mouiller d'abord la glace avec un mélange à parties égales d'eau et d'alcool, ce qui donne à la couche une grande solidité, à la recouvrir du révélateur suivant :

Eau. ....	250 <sup>cc</sup>
Acide pyrogallique.....	0 <sup>gr</sup> ,50
Acide acétique.....	7 <sup>cc</sup> ,50
Alcool. ....	5 <sup>cc</sup>

à promener quelques instants le liquide sur la glace pour le rejeter ensuite dans un verre et le verser à nouveau sur la glace, après l'avoir additionné de quelques gouttes de bain d'argent. Dans ce procédé, d'ailleurs, comme dans tous les autres, il est facile à l'opérateur de diriger le développement en forçant soit la dose d'argent, soit celle d'acide pyrogallique.

Les clichés fournis par le procédé au tanin sont en général plus rouges

que les clichés fournis par les autres procédés ; leur finesse est égale à celle des images obtenues sur collodion humide.

On les fixe à l'hyposulfite de soude ou au sulfocyanure d'ammonium, et on les vernit à la manière ordinaire.

### § VII. ÉPREUVES POSITIVES.

L'obtention des épreuves positives a lieu par des voies différentes de celles que nous venons de décrire ; l'impression n'a plus lieu dans la chambre noire, mais par le simple contact du cliché avec la surface positive sensibilisée, et l'image, au lieu de sortir de l'appareil à l'état latent pour être ensuite développée au contact des agents réducteurs, est conduite, du premier coup, à l'intensité de coloration qu'elle doit posséder.

Réduite à son expression la plus simple, la photographie consiste à imprégner de chlorure d'argent, mélangé de nitrate et de matière organique (albumine, amidon, etc.), une feuille de papier, à placer cette feuille séchée, dans un châssis-pressé, au contact du cliché, l'image touchant la face préparée, et à soumettre le tout, maintenu en place par un volet postérieur, à l'action directe du soleil.

Sous l'influence des rayons lumineux, la couche argentique se colore ; partout où le cliché renferme des parties opaques, ces rayons sont arrêtés et la feuille conserve sa blancheur, partout au contraire où le cliché est transparent, l'action photographique s'exerce et la feuille se teint avec une intensité proportionnelle à la transparence de l'image négative. La disposition des châssis permet de suivre la marche de l'opération ; au bout de cinq à dix minutes, au soleil, elle est en général terminée ; la feuille qu'on enlève du châssis pour la remplacer par une feuille nouvelle, porte alors une image inverse de la négative, c'est-à-dire positive, ou représentant exactement les objets naturels.

Mais l'épreuve ainsi obtenue ne saurait voir le jour sans s'altérer ; elle renferme encore de grandes quantités de sels impressionnables, et elle ne tarderait pas à se colorer sur toute sa surface, si l'on ne prenait soin de faire disparaître ces sels au moyen des fixateurs : hyposulfite de soude, ammoniacque ou sulfocyanure d'ammonium. Ce n'est pas tout encore ; au contact des bains fixateurs, l'image prend une coloration rouge, désagréable, et, pour donner à l'épreuve un aspect satisfaisant, il faut la mettre en contact avec un agent susceptible d'en modifier la coloration ; quelquefois cette opération, que l'on désigne sous le nom de *virage*, a lieu avant le fixage.

En décrivant les divers procédés de photographie négative, nous nous sommes gardé d'aborder le côté théorique de la question ; la théorie de la formation du cliché par une image latente qui se développe ensuite au contact des agents réducteurs, est aujourd'hui encore absolument inconnue. Diverses hypothèses basées, les unes sur des considérations

physiques, les autres sur des considérations chimiques ont été mises en avant, mais ces hypothèses sont insuffisantes. Il n'en est pas de même de la photographie positive; un travail considérable poursuivi pendant plusieurs années, par MM. Davanne et Girard, sur cette question, en a élucidé tous les points, et a permis de faire rentrer dans les lois générales de la chimie les phénomènes extraordinairement complexes, et en apparence inexplicables que présente la photographie positive. Nous rappellerons seulement les points principaux de ce travail, renvoyant, pour les détails, au mémoire publié par les auteurs sur ce sujet.

On ne se préoccupait autrefois, lors de la préparation du papier positif, que de la formation du chlorure d'argent; MM. Davanne et Girard ont montré que c'était là un tort, ils ont fait voir que les encollages naturels du papier et surtout les matières organiques (gélatine, albumine, etc.), dont on revêt la surface du papier ont sur la production de l'épreuve l'influence la plus énergique. Ils ont établi par leurs recherches que la feuille positive, après avoir été mise en contact avec les solutions argentiques, emporte non-seulement du chlorure et du nitrate d'argent, mais encore une laque argenticco-organique susceptible de se colorer sous l'action lumineuse.

Sous cette action, le chlorure d'argent est réduit à l'état métallique, et non pas à l'état de sous-chlorure, car l'image, soluble aisément dans l'acide azotique, est en outre soluble dans le mercure; le nitrate d'argent libre est transformé en une nouvelle proportion de chlorure au fur et à mesure que le chlore mis en liberté par la lumière se dégage, et la profondeur du dessin naît de la superposition des couches successives de chlorure ainsi formé. Quand à la laque argenticco-organique, blanche au moment de sa formation, elle se colore et se transforme en une laque rouge dans laquelle l'argent paraît être à l'état métallique.

L'action des fixateurs sur l'épreuve a été soigneusement étudiée par MM. Davanne et Girard; ils ont fait voir que non-seulement ces corps exercent sur les composés non isolés leur influence dissolvante, mais qu'en outre ils peuvent modifier d'une façon fâcheuse les parties colorées du dessin; l'ammoniaque peut les dissoudre en partie; l'hyposulfite de soude, s'il est acidulé, s'il renferme déjà beaucoup de sel d'argent, etc., peut leur abandonner aisément du soufre et transformer ces parties en une laque sulfurée argenticque dont la coloration jaune est la cause unique de l'altération, du *passage* des épreuves.

Le virage, c'est-à-dire la coloration, s'obtient aujourd'hui exclusivement au moyen des sels d'or; l'expérience a démontré aux auteurs du Mémoire que nous analysons que, dans ces conditions, il se produit une substitution atomique de l'or à l'argent, et que l'épreuve se transforme peu à peu et jusqu'à une certaine limite, en une surface d'or et de laque auro-organique, en perdant la plus grande partie de l'argent qui, primitivement, la recouvrait.

Les manipulations de la photographie positive sont les suivantes :

*Albuminage du papier.* — Il est rare aujourd'hui que le photographe exécute lui-même cette préparation, car le papier albuminé est devenu dans ces dernières années un objet de commerce extrêmement important. L'albuminage a pour but de créer à la surface du papier une couche homogène et unie qui, renfermant, comme l'a montré M. Terreil, l'image presque tout entière, rende celle-ci indépendante des défauts physiques du papier. L'albumine est préparée de telle sorte que le papier se trouve en même temps chargé d'un chlorure soluble propre à former plus tard le chlorure d'argent.

L'albumine est battue en neige; tantôt on l'emploie pure, tantôt on l'additionne d'un quart ou d'un tiers de son volume d'eau suivant qu'on veut avoir une surface plus ou moins brillante; mais, quel que soit l'état de dilution, on ajoute toujours au liquide 5 p. 100 en poids d'un chlorure soluble, généralement celui de sodium ou celui d'ammonium. Lorsque l'albumine est bien battue, on la laisse reposer douze heures, puis on décante la partie claire dans une cuvette horizontale.

On couche ensuite doucement chaque feuille de papier sur ce bain et on l'y abandonne quelques instants jusqu'à ce que la surface de contact paraisse bien pénétrée. On l'enlève alors doucement, et on la suspend par un coin pour la laisser sécher.

En Angleterre, on remplace souvent l'albumine par une solution tiède de gélatine, mais l'emploi de cette substance est peu usité en France; elle a l'inconvénient d'altérer promptement les bains d'argent.

*Sensibilisation.* — Quelques heures avant d'employer le papier, on le sensibilise. Dans ce but, on verse dans une cuvette horizontale un bain formé de :

Eau.....	100 <sup>cs</sup>
Nitrate d'argent neutre.....	15 grammes.

et l'on couche chaque feuille de papier la face albuminée en dessous, sur ce bain, sans l'immerger. Le contact est prolongé pendant un temps variant de deux à cinq minutes suivant la force du papier et l'épaisseur de la couche d'albumine.

On s'occupe beaucoup depuis quelque temps de diminuer la richesse du bain positif qui constitue l'une des principales dépenses des manipulations photographiques. Des essais faits en additionnant le bain de nitrates alcalins semblent avoir donné de bons résultats; nous croyons donc devoir donner ici une des formules proposées :

Eau.....	100 grammes.
Nitrate de soude.....	16 —
Nitrate d'argent.....	8 —
Acide nitrique.....	2 gouttes.

Au sortir du bain d'argent, les feuilles positives sont suspendues et abandonnées à la dessiccation; au coin inférieur de chaque feuille, on

a soin de coller une petite bandelette de buvard pour faciliter l'écoulement du liquide en excès.

*Exposition.* — Le cliché étant placé dans le châssis positif, on applique contre l'image les feuilles préparées, on ferme le châssis et on le soumet aux rayons solaires. Si la lumière est vive, dix minutes suffisent en général avec un cliché ordinaire, si la lumière est faible, voilée, plusieurs heures peuvent être nécessaires, pour atteindre un ton convenable. L'image se dessine d'abord en gris, puis en violet, et enfin elle prend, dans les grands noirs, un beau ton mordoré; c'est à ce point qu'il convient d'arrêter l'impression. Mieux vaut du reste tirer trop fort que trop faible, car il est toujours facile de réduire une épreuve trop venue avec quelques gouttes d'une solution de cyanure de potassium ioduré, employé après fixage, tandis qu'il est impossible de remonter une épreuve positive trop faible.

*Virage et fixage.* — Les photographes ont aujourd'hui l'habitude de soumettre les épreuves au virage avant de les fixer; cette méthode est, d'ailleurs, très-rationnelle, elle permet de donner, dans le châssis, à l'épreuve positive, à peu près le ton qu'on désire lui conserver, et de la fixer après le virage sans crainte de lui voir perdre sa coloration et sa fraîcheur. Voici les manipulations successives que comporte cette partie du travail.

L'épreuve est d'abord traitée de manière à la débarrasser de tout le nitrate d'argent en excès et de l'acide nitrique libre formé par l'action lumineuse. Pour cela, on l'immerge d'abord dans une cuvette d'eau distillée, où on l'abandonne quelques minutes, on la passe un instant dans une deuxième eau, puis dans la solution alcaline ci-dessous :

Bicarbonate de soude.....	10 grammes.
Chlorure de sodium.....	50 —
Eau.....	1000 —

Le chlorure de sodium a pour but de transformer en chlorure d'argent les dernières traces de nitrate d'argent contenues dans le papier et d'éviter tout contact entre ce sel et l'hyposulfite de soude employé plus tard au fixage.

C'est après ces lavages que l'on procède à l'opération du fixage; celle-ci s'exécute toujours au moyen de solutions auriques. Ces solutions peuvent être acides, neutres ou alcalines. Mais, ainsi que l'ont récemment démontré MM. Davanne et Girard, les résultats sont au point de vue chimique, comme au point de vue artistique, totalement différents: si le bain de virage est acide, l'épreuve prend des tons qui deviennent rougeâtres au contact du fixateur, et perd en même temps une partie de ses demi-teintes; si le bain est alcalin, la coloration tirera sur le noir d'encre; enfin, si le bain est neutre, elle sera d'un beau noir violacé. Cette dernière coloration est de beaucoup la plus chaude, la plus agréable, et c'est évidemment celle qui doit être recherchée.



On employait autrefois pour le virage des solutions de chlorure d'or du commerce, mais les résultats obtenus laissent toujours à désirer, par suite de l'excessive acidité de ce sel, qui est, en réalité, un chlorhydrate de chlorure d'or. (M. FORDOS.) Pour avoir un sel moins acide, on a proposé les chlorures doubles d'or et de métaux alcalins :  $\text{Au}^2\text{Cl}^3$ ,  $\text{KCl}$ , ou  $\text{Au}^2\text{Cl}^3$ ,  $\text{NaCl}$ , dont l'emploi s'est beaucoup généralisé dans ces derniers temps.

On peut aussi employer le sel d'or de MM. FORDOS et GELIS (hyposulfite double d'or et de soude), mais ce sel ne réussit bien qu'en présence d'un assez grand excès d'hyposulfite alcalin.

Quoi qu'il en soit, nous donnerons ici les formules de bains de virage appartenant aux trois catégories que nous venons de citer :

1° *Virage acide* :

Eau.....	1000 <sup>cc</sup>
Chlorure double d'or et de potassium.	1 gramme.

On sature les dernières traces d'acide chlorhydrique que peut contenir le sel double, par de la craie, on filtre et on acidule par quelques gouttes d'acide acétique ; le virage est d'autant plus lent, et le ton d'autant plus rouge, que la liqueur est plus acide.

2° *Virage neutre* : on verse dans un flacon :

Chlorure double d'or et de potassium.	1 gramme.
Eau distillée.....	1000 <sup>cc</sup> .
Craie en poudre.....	4 à 5 grammes.

On agite de manière à neutraliser, on filtre et on emploie dès le lendemain le bain, qui d'abord coloré en jaune, s'est rapidement décoloré. Ce bain se conserve indéfiniment, il n'est pas nécessaire de le jeter aux résidus après une ou deux opérations comme cela a lieu pour les bains ordinairement employés. Il suffit, lorsqu'on veut procéder à un nouveau virage, d'ajouter dans le flacon (renfermant toujours la craie) une quantité de sel d'or correspondant à celle qu'ont enlevée les épreuves déjà passées dans le bain.

(MM. DAVANNE ET GIRARD.)

3° *Virages alcalins*. — Un très-grand nombre de substances ont été conseillées pour donner au bain de virage une réaction légèrement alcaline ; toutes réussissent également bien, ce sont les acétate, bicarbonate, carbonate, phosphate, borate, etc., de soude. Nous nous contenterons d'indiquer la plus suivie de ces formules :

Eau.....	1000 grammes.
Acétate de soude fondu.....	30 —
Chlorure d'or.....	1 —

(M. l'abbé LABORDE.)

Quel que soit le bain employé, on y plonge l'épreuve encore mouillée au sortir du bain de bicarbonate de soude, et on en surveille le virage. Au contact du sel d'or, sa coloration se modifie rapidement ; si le bain est en bon état, quelques minutes suffisent à rendre cette modification

complète. On ne saurait indiquer, *à priori*, ni le temps pendant lequel l'opération doit être prolongée, ni le point auquel on doit arrêter la coloration ; c'est au photographe à décider lui-même, suivant son goût, le ton qu'il doit préférer. En général, cependant, on arrête l'opération lorsque, dans le bain, les grands noirs présentent une coloration bleue ; le contact du fixateur les transformera ensuite en tons noir violacés.

Au sortir du bain de virage, l'épreuve est immergée dans l'un des bains fixateurs suivants :

1° Eau.....	1000 <sup>cc</sup>
Hyposulfite de soude.....	250 grammes.
2° Eau.....	1000 <sup>cc</sup>
Sulfocyanure d'ammonium.....	400 grammes.

Si l'on emploie le premier bain, on y laisse séjourner les épreuves pendant dix minutes environ, puis on les lave soit par des immersions successives et nombreuses dans l'eau ordinaire, soit en les soumettant pendant plusieurs heures à un courant d'eau. La prolongation du lavage des positives est un des points les plus importants sur lesquels le photographe doit porter son attention ; les lavages imparfaits, en abandonnant au sein du papier des composés sulfurants, amènent promptement l'altération de l'épreuve.

C'est en se plaçant au même point de vue, que l'on doit rejeter d'une manière absolue les solutions d'hyposulfite de soude ayant servi à de précédents fixages, et n'opérer jamais qu'avec des liqueurs fraîchement préparées.

Dans le cas où l'on fait usage du sulfocyanure d'ammonium (et l'on se met ainsi entièrement à l'abri des causes ordinaires d'altération des épreuves), il faut, après avoir laissé séjourner la feuille dix minutes dans le bain, l'en sortir, la laver quelques instants à l'eau, ce qui détermine la formation d'un précipité blanc de sulfocyanure d'argent, la passer dans un deuxième bain de sulfocyanure, et enfin la laver à deux ou trois reprises dans l'eau ordinaire.

Lorsque l'épreuve a été ainsi bien lavée, il ne reste plus qu'à la laisser sécher spontanément, puis à la monter sur carton bristol, ce que l'on fait d'habitude en la collant sur ce support avec une petite quantité de colle de farine très-claire.

#### ÉPREUVES POSITIVES AU CHARBON.

Ces dernières années ont vu naître des procédés photographiques entièrement nouveaux, destinés à produire des épreuves d'une inaltérabilité absolue, d'une stabilité évidente et dont l'image est formée par de la poudre de charbon ou d'autres matières colorantes susceptibles de résister à l'action du temps.

1° *Premier procédé de M. Poitevin.* — M. Poitevin a pris comme point de départ une remarquable réaction indiquée dès 1840 par M. Mungo

Ponton, en Angleterre : lorsqu'on soumet à l'action des rayons solaires un mélange de matière organique (gélatine, albumine, etc.), soluble dans l'eau, et d'un bichromate alcalin, ce dernier est réduit ; une coloration verte indique la formation du sesquioxyde de chrome, et la matière organique devient insoluble dans l'eau. Partant de ce fait connu, M. Poitevin a eu l'heureuse pensée d'incorporer au mélange soluble de M. Mungo Ponton des matières colorées qui, retenues par les portions de matière organique insolubilisées, pussent donner, sous un cliché, naissance à une épreuve. Un concours, ouvert peu de temps après par M. le duc de Luynes, le conduisit bientôt à choisir, parmi les poudres colorées dont on pouvait faire usage, le charbon.

La pratique du procédé Poitevin est d'ailleurs extrêmement simple : on fait dissoudre, dans 100 grammes d'eau, environ 10 grammes de gélatine blanche, et on incorpore soigneusement à cette dissolution de la poudre de charbon. Le choix de cette poudre est de la plus haute importance ; les noirs de fumée peu calcinés, les noirs d'ivoire, l'encre de Chine, sont les matières qui conviennent le mieux. Au moyen d'un blaireau, on étend aussi également que possible cette solution tiède sur une feuille de papier, on laisse sécher, puis on expose au châssis, sous un cliché négatif. Lorsque la pose est suffisante, ce qu'on ne peut, du reste, juger que par comparaison, on immerge d'abord la feuille dans l'eau froide, puis on la lave à l'eau tiède. La gélatine, partout où la lumière ne l'a pas frappée, se dissout et entraîne la poudre de charbon à laquelle elle était mélangée ; le fond du papier se trouve ainsi mis à nu et constitue les blancs de l'épreuve ; toutes les parties insolées, au contraire, résistent à l'action de l'eau, la poudre de charbon s'y trouve emprisonnée, elle reste sur le papier, en couvre le fond, et constitue les noirs du dessin. Ce simple lavage suffit pour terminer l'épreuve.

*Modification de M. Fargier.* — Les épreuves obtenues par le procédé qui précède sont inaltérables, mais elles sont rarement satisfaisantes ; dures et heurtées, sans demi-teintes, elles ne peuvent lutter avec les belles épreuves que fournissent les sels d'argent. M. Fargier a trouvé la cause de ce défaut et le remède qu'il y fallait apporter. Il a remarqué que, sous l'action lumineuse, la couche de gélatine n'est pas insolubilisée à des profondeurs égales ; ces profondeurs sont proportionnelles à l'intensité lumineuse ; où le cliché est absolument opaque, l'insolubilisation est nulle, où la transparence est absolue, l'insolubilisation est complète et s'étend jusqu'à la surface du papier, mais dans une demi-teinte, par exemple, la moitié seulement de l'épaisseur de gélatine est insolubilisée, et cette moitié repose sur un substratum de gélatine, soluble. Quand la couche vient à être mouillée par l'eau chaude, ce substratum se dissout comme toutes les parties non insolubilisées, et la partie insoluble qui le recouvre est entraînée mécaniquement ; de là l'absence de demi-teintes.

L'artifice imaginé par M. Fargier pour parer à cet inconvénient con-

siste à laver la couche par-dessous, après avoir donné au dessus un support artificiel. La préparation gélatineuse est étendue sur glace, et la couche insolée comme il a été dit plus haut ; mais, au sortir du châssis, on recouvre cette couche d'un collodion épais et corsé, puis on procède au lavage. Protégée par le collodion, la couche superficielle n'est point attaquée, l'eau glisse entre la glace et la gélatine, en détache celle-ci, et l'on obtient, dans la cuvette où l'opération a lieu, une feuille de collodion, aisément maniable, et qui peu à peu se débarrasse des parties non insolées, sans que la plus petite demi-teinte puisse être entraînée. Lorsque ce résultat est complet, on glisse sous cette feuille de collodion une feuille de papier gélatiné, et on presse de manière à obtenir l'adhérence. Les épreuves fournies par cette méthode sont, de tous points, comparables à celles que donnent les sels d'argent.

2° *Procédé de MM. Salmon et Garnier.* — Ce procédé diffère du précédent : la surface impressionnable est préparée de telle sorte qu'humide, ou légèrement poisseuse à l'état normal, elle devienne sèche sous l'action lumineuse ; après insolation, cette surface est saupoudrée de poudre de charbon très-fine ; partout où la lumière n'a pas agi et où la substance est restée poisseuse, la poudre adhère, partout ailleurs, elle glisse sans s'attacher, et l'on obtient ainsi une épreuve que l'on fixe en la vernissant solidement.

Le mélange auquel paraissent s'être arrêtés MM. Salmon et Garnier est le suivant :

Bichromate d'ammoniaque.....	2 <sup>gr</sup> ,5
Sucre blanc.....	30 grammes.
Eau.....	30 —
Albumine battue.....	10 —

Étendu sur une feuille de papier, ce mélange est abandonné à une dessiccation spontanée qui n'est jamais complète. On expose la feuille au châssis, mais il faut bien faire remarquer ici que le cliché doit être *positif* et non *négatif* comme dans le procédé Poitevin, car, après saupoudrage, les noirs de l'épreuve correspondront aux noirs du cliché. Au sortir du châssis, on promène à la surface du papier, avec un blaireau doux, du noir d'ivoire très-divisé : l'image se développe, on l'arrête au ton que l'on désire, on la plonge doucement dans l'eau pour dissoudre le bichromate non insolé, puis on vernit.

3° *Deuxième procédé de M. Poitevin.* — Ce procédé, qui offre avec celui de MM. Salmon et Garnier une grande analogie quant à la manière d'appliquer le noir, s'en distingue complètement par la nature de la réaction photographique sur laquelle il repose. M. Poitevin a remarqué que, si l'on expose à la lumière un mélange d'acide tartrique et de perchlore de fer, celui-ci se réduit, passe à l'état de protochlorure déliquescant, susceptible, par conséquent, d'absorber par saupoudrage la poudre de charbon. Voici comment M. Poitevin applique ce principe : il fait dissoudre ensemble :

Perchlorure de fer.....	10 grammes.
Acide tartrique. ....	5 —
Eau. ....	60 —

Cette solution est étendue au pinceau sur une feuille de verre dépoli très-fin (*douci*), puis abandonnée à la dessiccation spontanée, pendant douze heures environ ; on l'expose ensuite sous un cliché négatif. Rentrée dans le cabinet obscur du laboratoire, la glace est laissée quelque temps à elle-même, pour permettre à l'humidité atmosphérique de se fixer sur le protochlorure, puis on la saupoudre au blaireau avec de la poudre de charbon ; les parties insolées, passées à l'état de protochlorure, et, par suite, légèrement humides, prennent le noir, les parties non insolées et restées sèches le repoussent, et par suite l'image se dessine avec une vigueur d'autant plus grande que la proportion de noir ajouté est plus considérable. Cette épreuve peut, ou bien être laissée sur verre, ou bien être transportée sur papier.

#### ÉPREUVES AUX SELS DE FER, DE CHRÔME, ETC.

Nous parlerons peu de ces épreuves, car elles sont peu répandues, et, d'ailleurs, leur constitution n'offre que de faibles garanties au point de vue de la stabilité.

La réaction des bichromates sur la gélatine peut être employée à la production des positives ; celles que l'on obtient par la réaction de M. Mungo Ponton sont faiblement colorées, mais on peut leur donner de l'intensité en les soumettant à l'action réductrice de l'acide gallique.

Le dernier procédé de M. Poitevin, légèrement modifié, peut également donner des épreuves positives ; pour cela, on applique sur papier le mélange suivant :

Perchlorure de fer.....	10 grammes.
Acide tartrique. ....	3 —
Eau. ....	100 —

Après insolation, on lave dans une eau très-calcaire ou chargée de craie en suspension ; le protochlorure de fer se dissout, le perchlore se décompose et laisse dans la feuille du peroxyde correspondant aux noirs du cliché ; de telle sorte qu'il suffit de placer la feuille dans un bain de tanin ou d'acide gallique pour obtenir, par suite de la formation du tannate ou du gallate de fer, une épreuve de même sens que le cliché employé.

On peut aussi, d'après MM. Reynold et Phipson, utiliser la réduction sous l'action lumineuse de l'oxalate de peroxyde de fer et sa transformation en oxalate de protoxyde insoluble. Lorsque le papier imprégné de la solution d'oxalate de peroxyde de fer est retiré du châssis, il porte une image à peine visible, formée, dans les parties correspondant aux noirs du cliché, de peroxyde, dans les parties correspondant aux blancs, de protoxyde. Si on lave, le peroxyde reste seul et on peut le colorer,

le faire virer, soit en bleu, au moyen du cyanoferrure de potassium, soit en noir, au moyen des acides gallique ou pyrogallique, etc.

## ÉPREUVES POSITIVES DIRECTES.

Les épreuves sur collodion obtenues dans la chambre noire peuvent, si la pose a été peu prolongée, si le développement a été très-léger, jouer le rôle de positives lorsqu'on les transporte sur un fond noir. Dans ces conditions, en effet, une très-petite quantité d'argent, déposée seulement dans les grandes lumières, cache le fond sur lequel le métal se détache en blanc, tandis que, dans les grandes ombres, la couleur noire sous-jacente apparaît avec toute son intensité. Le procédé d'obtention des positives directes a été indiqué par M. A. Martin.

Le collodion est composé de la manière suivante :

Éther.....	300 <sup>cc</sup>
Alcool.....	125
Coton.....	3 grammes.

On ajoute à ce mélange la solution ci-dessous :

Alcool.....	175 <sup>cc</sup>
Iodure d'ammonium.....	7 grammes.
Azotate d'argent.....	0 <sup>gr</sup> ,7

On sensibilise dans un bain d'azotate d'argent à 5 pour 100 additionné de quelques gouttes d'acide azotique. L'exposition doit être très-courte ; on développe avec :

Solution saturée de sulfate de fer....	100 <sup>cc</sup>
Eau.....	600 grammes.
Acide acétique.....	20 —
Alcool.....	20 —
Acide sulfurique.....	5 —

On fixe, à la manière ordinaire, en faisant usage du cyanure de potassium.

Lorsque l'épreuve est terminée, on peint en noir le derrière de la glace avec un vernis noir, composé d'essence de térébenthine, de bitume de Judée et de noir de lampe.

## COLLODIONS TRANSPORTÉS SUR PAPIER ET SUR TOILE CIRÉE.

On obtient de très-belles épreuves positives, en tirant ces épreuves sur collodion, soit au châssis, soit à la chambre noire, et les transportant ensuite sur papier gélatiné, ou sur toile cirée. Ce procédé est applicable également aux négatifs et aux positifs directs. Le procédé le meilleur consiste à faire une solution à 4 pour 100 de gélatine dans l'eau, à encoller avec cette solution la surface d'une feuille de papier de belle qualité, ou même de papier porcelaine, à laisser la gélatine faire prise, puis à coucher la feuille sur le cliché encore humide, la face gélatinée étant, bien entendu, en contact avec le collodion ; avec la paume

de la main on égalise le papier de manière à éviter les bulles d'air, et on laisse sécher le tout. Lorsque la dessiccation est complète, on découpe, avec la pointe d'un canif, le papier et le collodion tout autour et à 2 ou 3 millimètres des bords; on immerge pendant un quart d'heure dans un bain d'eau froide, et on soulève doucement un des coins avec la lame d'un couteau de bois. Le collodion se soulève avec le papier, on tire alors doucement et avec de grandes précautions; si l'opération a été bien conduite, le papier fait corps d'une manière absolue avec le collodion, et celui-ci abandonne la glace sans se déchirer.

Le transport sur toile cirée, destiné aux positives directes, se fait d'une manière tout à fait analogue; on peut cependant se passer de la solution gélatineuse indiquée ci-dessus, et la remplacer par une simple solution de gomme arabique.

---

## GRAVURE HÉLIOGRAPHIQUE ET LITHOPHOTOGRAPHIE.

---

### GRAVURE HÉLIOGRAPHIQUE.

Les premiers essais de ce genre de gravure sont dus à Nicéphore Niepce.

Niepce soumettait ses plaques à l'action des acides faibles qui rongeaient les parties de métal mises à nu, tandis que les parties recouvertes de bitume de Judée étaient préservées.

Il obtenait ainsi des planches lithographiques dont les reliefs étaient représentés par les parties recouvertes de bitume et les creux par le métal attaqué ; mais il ne put tirer parti de ces planches à cause de la mollesse du bitume de Judée qui formait les reliefs et du peu de profondeur qu'il pouvait donner aux creux.

Plus tard, M. Donné soumit les plaques daguerriennes à l'action des acides faibles, qui attaquaient les parties noires, c'est-à-dire celles où l'argent était revivifié, et restaient sans action sur les parties blanches. Il obtenait ainsi des planches pouvant servir à l'impression ; mais ces planches étaient d'une telle faiblesse, qu'un tirage de cinquante épreuves suffisait pour les mettre hors de service.

M. Fizeau proposa alors de recouvrir les parties blanches d'une couche d'or, et d'augmenter ainsi la profondeur des parties attaquées. Dans ce but, il frottait d'abord l'épreuve daguerrienne avec une huile grasse qui s'arrêtait dans les parties dépolies et glissait sur les parties unies qu'il recouvrait ensuite d'une couche d'or par les méthodes employées dans la galvanoplastie. Mais les épreuves obtenues ainsi n'atteignaient pas encore le degré de perfection désirable.

M. Talbot tenta alors d'appliquer la photographie sur le papier à la gravure héliographique. Après avoir dépoli légèrement une plaque d'acier, M. Talbot la recouvrait d'une couche de gélatine tenant en dissolution du bichromate de potasse. Puis il appliquait une épreuve photographique sur cette plaque d'acier et soumettait le tout à l'action de la lumière.

Les parties de bichromate qui recevaient l'impression de la lumière prenaient bientôt une teinte brune et devenaient insolubles dans l'eau ; les autres parties restaient intactes. La plaque étant alors plongée dans l'eau, le bichromate non altéré se dissolvait et découvrait le métal.

En faisant agir sur les parties métalliques une dissolution de bichlorure



de platine qui les rongeaient profondément, M. Talbot obtenait une espèce de silhouette de la gravure photographique.

Enfin, le 26 mai 1833, M. Niepce de Saint-Victor, exposa dans une communication qu'il fit à l'Institut, un procédé permettant d'obtenir des gravures avec facilité. Nous donnons ici un extrait de la note de M. Niepce.

« L'acier sur lequel on doit opérer ayant été dégraissé avec de la craie, on verse sur sa surface dépolie de l'eau dans laquelle on a ajouté un peu d'acide chlorhydrique dans les proportions de 1 partie d'acide pour 20 parties d'eau. Cela facilite l'adhérence du vernis au métal. La plaque doit être immédiatement bien lavée, puis séchée. On étend ensuite, à l'aide d'un rouleau recouvert de peau, sur la surface polie, du bitume de Judée dissous dans l'essence de lavande; on soumet le vernis ainsi appliqué à une chaleur modérée, et, quand il est séché, on préserve la plaque de l'action de la lumière et de l'humidité. Sur une plaque ainsi préparée, j'applique le recto d'une épreuve photographique directe (ou positive) obtenue sur verre albuminé ou sur papier ciré, et j'expose le tout à la lumière diffuse. On doit éviter de prolonger le temps de l'exposition, car dans ce cas l'image devient visible avant l'action du dissolvant, et c'est un signe certain que l'épreuve est manquée, parce que le dissolvant ne produira plus d'effet.

« J'emploie pour dissolvant 3 parties d'huile de naphte rectifiée et 1 partie de benzine Colas. Ces proportions peuvent varier en raison de l'épaisseur du vernis; plus il y aura de benzine, plus le dissolvant sera énergique. Ce dissolvant enlève les parties du vernis qui ont été préservées de l'action de la lumière par les parties noires de l'épreuve positive, tandis que l'éther agit tout à fait en sens inverse. Il ne reste plus qu'à laver la plaque d'acier avec de l'eau pour arrêter l'action du dissolvant, et à la sécher pour vaporiser les gouttes d'eau qui pourraient encore y adhérer. »

La plaque peut alors être soumise aux opérations du graveur.

Le mordant que le graveur emploie doit avoir la composition suivante: acide azotique à 36°, 1 partie en volume; eau distillée, 8 parties en volume; alcool à 36°, 2 parties en volume.

On a le soin de ne laisser que le moins de temps possible ce mordant en contact avec la plaque, de la bien laver après l'action, et de la dessécher avec soin.

Pour obtenir une profondeur convenable, on soumet cette plaque aux procédés de la gravure à l'aqua-tinta; c'est-à-dire que l'on renferme la plaque dans une boîte au fond de laquelle on a placé de la résine en poudre. Cette résine est agitée à l'aide d'un soufflet et vient alors se fixer sur les parties recouvertes de bitume. On chauffe ensuite la plaque; la résine se fond et recouvre le bitume de Judée d'une couche assez résistante pour qu'on puisse soumettre la plaque à l'action de l'acide azotique légèrement étendu d'eau et obtenir des creux plus profonds.

La plaque est ensuite nettoyée à l'essence, et peut, dans cet état, donner de bonnes épreuves.

Cette méthode a reçu quelques perfectionnements : ainsi on n'étend plus le vernis à l'aide d'un rouleau recouvert de peau ; on l'applique à l'état liquide, il s'étend alors de lui-même et forme une surface bien plus unie.

Comme le vernis de bitume de Judée ne présentait pas assez de fluidité, on l'a remplacé par une composition qu'on obtient de la manière suivante :

On fait dissoudre dans l'huile de lavande une petite quantité de cire vierge, puis de l'asphalte préalablement pulvérisé. On ajoute à cette dissolution un volume égal de benzine, et l'on agite le tout pour opérer un mélange complet.

Le procédé de M. Niepce de Saint-Victor a été, depuis sa découverte, mis en pratique par des artistes de mérite, mais il n'a jamais été appliqué qu'à des œuvres exceptionnelles, et n'a pas pénétré d'une manière définitive dans le domaine de la pratique. C'est à M. Ch. Nègre qu'il était réservé de résoudre dans son entier le problème de la gravure photographique, et les magnifiques épreuves sans retouche mesurant 80 centimètres de hauteur qu'a obtenues cet artiste attestent de la perfection que peut donner sa méthode.

M. Ch. Nègre opère de la manière suivante : une planche d'acier est soigneusement recouverte soit de bitume de Judée, soit d'un mélange de bichromate de potasse et de gélatine. Cette planche est exposée à la lumière solaire sous un *cliché positif*, car dans cette méthode les parties insolées doivent correspondre aux blancs du dessin. Au sortir du châssis, la planche est lavée soigneusement, afin de faire disparaître les parties non insolées, puis soumise à une dorure galvanique partielle. Déposée dans un bain d'or faible et soumise à un courant électrique, cette planche ne tarde pas à se dorer ; dans les blancs, la dorure est complète ; dans les demi-teintes elle est proportionnelle à la quantité de matière insolubilisée par la lumière, enfin dans les noirs elle serait nulle si le métal glissant, pour ainsi dire, entre les molécules du bitume ou de la gélatine, ne venait se déposer en une sorte de réseau excessivement mince et délié qui, plus tard, constituera le grain de la gravure. A ce moment, M. Nègre fait mordre sa planche par les acides, après l'avoir parfaitement nettoyée pour enlever la matière insolubilisée. L'acide n'attaque, bien entendu, que les parties où l'acier est à nu, et les parties dorées préservées contre son action constituent alors les reliefs plus ou moins élevés qui, à la presse, fourniront les blancs de la gravure.

On doit aussi à M. Poitevin un procédé de gravure en relief qui depuis a été repris par M. Pretisch en Angleterre et dont M. Placet, en France, a fait récemment une intéressante application, grâce à un tour de main semblable à celui qu'a fait connaître M. Fargier pour les épreuves au charbon. Le procédé de M. Poitevin consiste à tirer une épreuve sur

gélatine bichromatée et à abandonner celle-ci au contact de l'eau froide ; les parties non insolées se gonflent sous cette action et l'image se dessine en relief sur le fond formé par la gélatine insolubilisée. On moule en plâtre l'épreuve ainsi obtenue, on en prend par les procédés galvanoplastiques une contre-épreuve que l'on renforce en métal, que l'on dispose sur un bloc de bois et que l'on tire par les procédés typographiques ordinaires. Ce procédé a été désigné par son auteur sous le nom d'*hé-lioplastie*.

#### LITHOPHOTOGRAPHIE.

MM. Barreswil, Davanne, Lerebours et Lemercier sont parvenus, les premiers, à produire sur pierre des images qui peuvent remplacer avantageusement les dessins lithographiques.

Le principe de cette opération est le même que celui de la reproduction des images sur des plaques d'acier.

Il s'agit, en effet, de déposer à la surface de la pierre une couche uniforme très-sensible à la lumière, assez adhérente à la pierre pour la préserver de l'action du mordant, et susceptible de recevoir l'encre lithographique.

Le bitume de Judée, paraissant remplir ces conditions, fut employé à cet usage, et l'on obtint des épreuves d'une finesse et d'une vigueur remarquables.

Les diverses qualités de bitume de Judée qu'on trouve dans le commerce ne peuvent pas être employées indifféremment pour former cette couche sensible. Il faut toujours rechercher le bitume le plus altérable à la lumière, ce qui nécessite l'essai suivant.

On fait dissoudre séparément dans l'éther une petite quantité de chaque sorte de bitume, et l'on verse une partie de ces dissolutions sur un nombre correspondant de feuilles de verre ou de papier. On expose ensuite ces feuilles à la lumière pendant quelque temps ; puis on les lave avec de l'éther. Le bitume le meilleur sera celui qui résistera le mieux à l'action du dissolvant.

Voici en quelques lignes la marche suivie pour mettre en pratique le procédé :

On pulvérise une certaine quantité de bitume, et on le fait dissoudre dans l'éther. Cette dissolution, pour être convenable, doit laisser sur la pierre une couche mince que les graveurs appellent *un grain*.

La pierre, fixée horizontalement, est d'abord nettoyée avec un blaireau pour enlever la poussière ; puis on verse à sa surface une quantité de liquide suffisante pour la couvrir entièrement.

Lorsque la couche est sèche, on applique à sa surface une épreuve négative sur papier ou sur verre et l'on expose le tout à la lumière.

Au bout d'un certain temps, l'épreuve négative est retirée, et la pierre est lavée à l'éther, qui dissout les parties du bitume préservées du contact de la lumière, tandis que les autres restent intactes.

La pierre est ensuite traitée par un acide très-étendu, lavée à grande eau, puis encrée comme les pierres lithographiques ordinaires.

Le procédé que nous venons de décrire est absolument abandonné aujourd'hui, les difficultés du lavage à l'éther, d'autres inconvénients encore lui ont fait préférer le procédé beaucoup plus simple, plus pratique, que M. Poitevin a fait connaître quelques années après la découverte du premier.

C'est encore sur l'insolubilisation par la lumière de la gélatine bichromatée que repose le procédé lithographique de M. Poitevin.

On applique à la surface de la pierre un mélange de matière organique (gomme, gélatine, albumine, etc.), et de dissolution concentrée et à volume égal de chromate ou de bichromate de potasse. Après dessiccation de la couche sensible, on superpose à cette couche le cliché du dessin à reproduire, et on expose à l'action des rayons lumineux. L'exposition terminée, on recouvre la pierre d'une couche uniforme d'encre lithographique au moyen d'un rouleau ou d'un tampon ; on mouille ensuite à l'éponge, et en passant le même rouleau, l'encre disparaît. Après cette première préparation, on égalise le dessin en lui faisant subir les opérations photographiques connues, c'est-à-dire l'enlevage à l'essence et le réencrage au rouleau ; il est ensuite gommé, encré de nouveau et acidulé, puis soumis à l'impression lithographique ordinaire.

Tel est, en quelques mots, le procédé qu'a fait connaître M. Poitevin et dont M. Lemer cier, lithographe, fait chaque jour d'importantes applications. Plusieurs ouvrages considérables ont été illustrés par cette méthode que l'on doit jusqu'ici considérer comme la solution la plus pratique et la meilleure du problème que tant d'auteurs se sont posé : transformer les images photographiques en dessins inaltérables par les agents extérieurs et transmissibles aux âges futurs avec autant de certitude que les œuvres de l'imprimerie.

---

## GALVANOPLASTIE.

---

**HISTORIQUE.** — Daniell et M. de la Rive avaient reconnu que, dans une pile à courant constant et à sulfate de cuivre, les aspérités de la plaque servant d'élément négatif se trouvaient fidèlement reproduites sur une couche de cuivre qui se déposait à sa surface.

En 1838, M. Spencer conçut l'idée d'appliquer les faits observés par Daniell et M. de la Rive à la fabrication des planches d'imprimerie.

Dans ce but, il traça des lettres sur une plaque de cuivre recouverte de vernis, en ayant soin de mettre à nu la surface du métal. Cette plaque lui servit ensuite d'élément négatif dans un appareil analogue à la pile de Daniell; le cuivre, se déposant en couche adhérente dans les sillons tracés sur la plaque, forma des caractères en relief qui purent servir à l'impression.

Peu de temps après, M. Spencer arriva à détruire l'adhérence qui existait entre l'objet et le cuivre déposé à sa surface. Détachant alors la couche métallique, il s'en servit comme moule et obtint diverses reproductions.

A l'époque où M. Spencer faisait ces expériences importantes, M. Jacobi, en Russie, parvint par un procédé à peu près semblable à reproduire en relief les images gravées sur les planches de cuivre. Les travaux de MM. Daniell, de la Rive, Spencer et Jacobi, servirent donc de base à la *galvanoplastie*.

Dans la galvanoplastie, on peut se proposer de résoudre deux questions :

1° Recouvrir un objet donné, au moyen d'un courant électrique, d'un métal sous la forme d'une couche continue, qui reproduit tous les détails de l'objet.

2° Précipiter sur le moule d'un objet une couche métallique continue qui, séparée du moule, est la représentation extérieure de l'objet lui-même.

Dans les deux cas, la reproduction du modèle est fondée sur la propriété que possèdent les courants électriques de décomposer les sels métalliques en dissolution, de telle sorte que le métal réduit se porte au pôle négatif, tandis que l'oxygène et les acides provenant de la décomposition du sel se portent au pôle positif.

## APPAREILS EMPLOYÉS POUR LA GALVANOPLASTIE.

Les appareils destinés à produire les courants électriques sont de deux sortes : les *appareils simples* ou à effet direct, et les *appareils composés* ou à transmission.

Dans l'appareil simple, l'objet sur lequel le métal doit se déposer fait partie du circuit galvanique.

Dans l'appareil composé, la pile se trouve en dehors du bain ; l'objet est attaché au pôle négatif, et le pôle positif est plongé dans la dissolution.

*Appareils simples.* — On emploie communément pour la reproduction des médailles et des médaillons l'appareil simple suivant, qui forme en même temps pile et cuve de dépôt.

Cet appareil se compose :

- 1° D'un vase à fond plat et à large ouverture ;
- 2° D'un cylindre de verre dont le diamètre est moindre que celui du vase, et qui est fermé à l'une de ses extrémités par une vessie ;
- 3° D'un support qui peut s'adapter aux parois du vase à fond plat et plonger dans ce vase ;
- 4° D'une lame de zinc amalgamé munie d'une tige métallique recourbée en forme d'S.

Pour opérer, on remplit aux deux tiers environ le vase à fond plat d'une dissolution saturée de sulfate de cuivre ; et, après avoir adapté au moule ou à l'objet un fil métallique d'une certaine longueur, on le plonge horizontalement dans la dissolution. Le support est encore fixé aux parois du vase. Le cylindre fermé par la vessie est rempli d'eau légèrement acidulée et placé sur le support. On plonge alors la lame de zinc amalgamé dans la liqueur acide, et on la suspend par la courbure en S de sa tige à une barre posée horizontalement sur les bords du cylindre. Enfin on fait communiquer le fil qui a été fixé à l'objet avec la tige de la lame de zinc.

Il faut avoir soin d'entretenir la dissolution de sulfate de cuivre au même degré de saturation. Dans ce but, on place sur le support, entre les parois du cylindre de verre, des cristaux de sulfate de cuivre, qu'on renouvelle à mesure qu'ils se dissolvent.

Pour fonctionner dans de bonnes conditions, cet appareil ne doit pas laisser déposer plus de 30 à 40 grammes de cuivre par jour et par décimètre carré de surface.

On se sert aussi de l'appareil simple suivant :

Le vase dans lequel on met la dissolution de sulfate de cuivre est de forme carrée et d'une capacité assez considérable.

On place dans ce vase un cylindre poreux de terre de pipe et qui contient de l'eau acidulée. On établit au moyen d'un fil métallique une communication entre l'objet à recouvrir et une lame de zinc de même grandeur. Le fil conjonctif est ensuite recourbé suffisamment pour que la

lame de zinc puisse plonger dans l'eau acidulée en même temps que l'objet plonge dans le sulfate de cuivre. Le circuit est alors fermé et le dépôt de cuivre commence.

Pour entretenir la dissolution de sulfate de cuivre au même degré de concentration, on y plonge un ou plusieurs sacs de toile qui sont remplis de cristaux de sulfate de cuivre.

Il est facile avec cet appareil d'opérer plusieurs dépôts à la fois en plaçant un certain nombre de cylindres dans la cuve. Seulement la dissolution de cuivre s'altère promptement, et l'on est alors obligé, pour la renouveler, de suspendre l'opération.

Afin de ne pas perdre le sulfate de cuivre qui se trouve dans la dissolution impure, on la fait évaporer, et le sel qui cristallise sert à former un nouveau bain.

Lorsque l'objet à recouvrir n'a pas un poids suffisant pour plonger dans le bain, on le lèste avec des morceaux de cuivre.

En résumé, les appareils simples se composent :

- 1° D'un vase contenant le liquide métallifère ;
- 2° D'un vase fermé par une membrane, ou d'un *diaphragme* poreux contenant de l'eau acidulée et plongé dans le liquide métallifère ;
- 3° D'une lame de zinc amalgamé plongeant au milieu du liquide contenu dans le diaphragme ;
- 4° D'une lame de cuivre, ou plutôt de l'objet à recouvrir, qui est placé dans le liquide métallifère et mis en communication avec la lame de zinc au moyen d'un fil de cuivre.

*Appareils composés.* — Dans les appareils composés, la pile qui produit le courant électrique est formée d'un ou plusieurs couples. On emploie assez généralement la pile de Daniell.

On attache au pôle positif une lame de même nature que le métal à réduire. Cette lame, ou, pour mieux dire, suivant l'usage reçu, cette *électrode*, se dissout en quantité à peu près égale à celle du métal revivifié au pôle négatif et maintient la dissolution à un degré constant de saturation.

L'appareil composé suivant est généralement employé. Il est formé d'une cuve à décomposition contenant une dissolution de sulfate de cuivre. On plonge dans cette cuve :

1° L'objet à recouvrir, un médaillon par exemple, que l'on place dans une position verticale après l'avoir mis en communication avec le pôle négatif de la pile ;

2° Une lame de cuivre que l'on place également dans une position verticale après l'avoir attachée au pôle positif. Cette lame sert d'électrode soluble.

Le circuit étant alors établi, le dépôt de cuivre commence à se former.

Cet appareil présente un grave inconvénient : c'est que l'envers des dépôts est couvert de stries verticales produites par les courants qui s'é-

tablissent dans le liquide. Ces courants sont occasionnés par les changements de densité que subissent successivement les différentes parties de la dissolution en abandonnant leur cuivre.

Habituellement, pour avoir un dépôt de cuivre parfaitement homogène, on place horizontalement dans la liqueur l'objet à recouvrir et l'électrode soluble. Dans ce cas, la surface à galvaniser est mise au-dessous de l'électrode positive, qu'on a le soin d'entourer de flanelle, pour éviter que les particules de cuivre qui s'en détachent continuellement ne tombent sur l'objet.

Quand il n'est pas nécessaire d'obtenir un dépôt d'une grande régularité, on peut placer les objets verticalement dans le liquide. L'appareil est alors disposé de la manière suivante :

L'électrode positive étant placée au milieu de la cuve, les objets sont suspendus de chacun de ses côtés à des tringles de laiton qui reposent sur les bords de la cuve. On fait ensuite communiquer ces tringles avec le pôle négatif de la pile. La communication étant établie, le dépôt de cuivre commence à se former.

La nature des résultats obtenus en opérant, soit avec des appareils simples, soit avec des appareils composés, dépend :

- 1° De l'intensité du courant électrique ;
- 2° De la surface relative des deux électrodes ;
- 3° De la température à laquelle on opère ;
- 4° Du degré de concentration de la dissolution ;
- 5° De la composition chimique de la dissolution.

Ces conditions doivent conserver entre elles certaines relations que l'habitude seule peut indiquer, et qui dépendent de la nature du métal à déposer.

#### MOULES EMPLOYÉS EN GALVANOPLASTIE.

Pour prendre une empreinte galvanoplastique, on n'agit pas en général sur l'objet lui-même, que l'on tient le plus souvent à conserver et à ne pas détériorer par son immersion dans les diverses liqueurs corrosives ; on opère presque toujours sur les moules.

Ces moules sont faits soit avec des métaux purs, soit avec des alliages métalliques fusibles, soit avec des matières plastiques ou des substances gélatineuses et élastiques.

*Préparation des moules.* — Les moules sur lesquels on dépose le métal, devant reproduire l'objet d'art, les soins que l'on apporte à leur préparation sont essentiels au succès de l'opération.

Quand on doit faire un moule, il faut examiner deux choses importantes :

- 1° Si l'objet à mouler est de dépouille facile ;
- 2° S'il n'est pas de dépouille facile, et s'il a certaines parties en ronde bosse.

Lorsque l'objet est de dépouille facile, comme les médailles, les plan-



ches gravées, etc., on l'emploie lui-même pour produire un moule en privant sa surface de toute adhérence. Cette adhérence, du reste, n'est pas à craindre quand l'objet est bien décapé; mais on peut, pour plus de sûreté, iodurer légèrement sa surface, comme si l'on voulait faire une épreuve daguerrienne, puis procéder au dépôt.

On obtient ainsi un moule ou *contre-épreuve* de l'objet. En déposant ensuite du cuivre sur ce moule, on reproduit le type primitif.

Les contre-épreuves des objets d'acier se font avec l'argent, et la reproduction du type avec le cuivre.

On peut aussi prendre les contre-épreuves des objets de dépouille facile avec des alliages fusibles, du plâtre, de la cire d'Espagne, de la gutta-percha, ou bien avec des lames de plomb qu'on presse fortement à la surface du type. Lorsque le moule n'est pas conducteur de l'électricité, il faut le *métalliser* légèrement à la surface.

Pour métalliser un moule, on se sert de plombagine bien pulvérisée et lavée qu'on applique au moyen de pinceaux et de brosses convenablement disposés pour cet usage.

Le moule est ensuite entouré d'un cercle de plomb mince destiné à établir une communication entre le pôle de la pile et la surface couverte de plombagine. Lorsqu'on opère avec des moules de plâtre, il faut les rendre imperméables aux liquides avant de les métalliser. Pour cela, on place le moule dans une assiette qui contient, soit de la cire pure en fusion, soit un mélange de cire et de colophane préalablement fondus. Ces substances doivent être en quantité suffisante pour recouvrir à peu près la moitié du moule.

On frotte alors le plâtre en tous sens avec le liquide, et, lorsqu'il est suffisamment imbibé, on le retire de l'assiette et on l'égoutte.

Le suif, la stéarine, le blanc de baleine, etc., peuvent également servir pour rendre les moules de plâtre imperméables.

La gutta-percha peut être employée avec avantage pour fabriquer les moules, à cause de la facilité avec laquelle on l'applique sur les divers contours des objets à reproduire.

Pour prendre l'empreinte d'un objet avec de la gutta-percha, on opère par pression ou par fusion.

Dans le premier cas, la gutta-percha, disposée en morceaux de moyenne dimension, est mise dans un vase contenant de l'eau chaude. Dès qu'elle est suffisamment ramollie, on la pétrit de manière à en exprimer l'eau et à former un pain de la grandeur de l'objet à mouler.

On pose ensuite ce pain sur le modèle, et le tout est placé entre les deux plateaux d'une presse au moyen de laquelle on force la matière à pénétrer dans les parties creuses de l'objet. Lorsque la gutta-percha est parfaitement refroidie, on enlève le moule et on le métallise.

Quant on veut employer la gutta-percha par fusion, il faut opérer de la manière suivante :

On entoure le modèle d'un cercle de carton, et l'on pose à sa surface

des morceaux d'un mélange fait d'avance de gutta-percha 7 parties et d'huile de lin 1 partie.

Le tout est ensuite placé sur un poêle ou dans une étuve légèrement chauffée; le mélange fond lentement et prend l'empreinte du type. Lorsque le refroidissement est complet, on sépare le moule du modèle, puis on le métallise.

Il arrive parfois que la conductibilité du moule n'est pas suffisante pour que tous les points de la surface soient soumis à l'influence du courant électrique. On peut remédier à cet inconvénient en entourant le médaillon de fils de cuivre très-minces qui viennent le toucher sur les parties saillantes.

Le moule est ensuite coulé comme nous l'avons indiqué plus haut.

Lorsqu'il est complètement refroidi, on coupe les fils en dessous du médaillon et on les met en communication avec le conducteur de la pile. On obtient ainsi une empreinte à la surface de laquelle l'électricité arrive par un grand nombre de points, et dont la conductibilité est alors suffisante pour que la contre-épreuve se forme convenablement.

On se sert également de *gélamines composées* pour obtenir des empreintes d'une grande délicatesse. Mais ces moules nécessitent beaucoup de précautions pour les consolider et les préserver de l'action des acides. Aussi ne doit-on les employer que lorsque la nature des modèles rend impossible toute espèce de moulage.

Lorsque l'objet n'est pas de dépouille facile ou qu'il a quelque partie en ronde bosse, le moule doit être fait de divers morceaux qu'on soude ensemble après les avoir métallisés à l'intérieur.

On se sert de plâtre ou mieux de gutta-percha, parce que la flexibilité de cette matière permet quelquefois de retirer l'objet moulé même quand il n'est pas de dépouille facile.

Les moules, une fois obtenus, sont mis en communication avec le pôle négatif de la pile.

Lorsque le moule est métallique, on peut le souder par les bords au conducteur.

Si le moule n'est pas métallique, on pratique une ouverture dans son intérieur et l'on y introduit le conducteur de façon qu'il vienne toucher la surface rendue conductrice.

Quand un moule présente beaucoup d'aspérités, on attache au conducteur négatif des petits fils métalliques qui sont recourbés de manière à pouvoir entrer dans les parties les plus creuses, afin d'y déterminer le dépôt du métal.

On emploie à cet usage des fils de cuivre ou des fils de plomb. Ces derniers, par leur grande malléabilité, permettent les agencements les plus commodes, et peuvent se détacher plus facilement que les fils de cuivre des parties avec lesquelles ils sont en contact, dès que leur présence est jugée inutile.

Quand les moules offrent une grande surface, on emploie plusieurs

éléments de Daniell ou de Bunsen, qu'on réunit de manière à former une pile, afin d'avoir un courant énergique. Quelques opérateurs préféreraient cependant faire communiquer séparément chacun des couples avec les parties les plus creuses du moule.

Lorsque les conducteurs sont en rapport avec l'objet ou le moule, on procède à la *mise au bain*.

#### DISSOLUTIONS MÉTALLIQUES USITÉES EN GALVANOPLASTIE.

On emploie généralement dans la galvanoplastie les dissolutions de cuivre, d'argent, d'or ou de platine. Mais comme les différents sels d'un même métal ne se décomposent pas avec une égale facilité sous l'influence du courant électrique, nous indiquerons ici les dissolutions métalliques dont on se sert avec le plus d'avantage.

*Sels de cuivre.* — Les sels de cuivre dont on peut faire usage sont le sulfate, l'azotate, le chlorure et l'acétate.

On donne toujours la préférence au sulfate, à cause de son prix peu élevé.

La dissolution doit être saturée à la température ordinaire, et rendue acide par l'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique.

Nous donnons ici la composition d'un bain avec lequel on obtient de bons résultats, surtout quand on opère sur des substances non conductrices de l'électricité et métallisées avec de la plombagine :

Eau.....	2000
Sulfate de cuivre.....	500
Acide sulfurique.....	83
	(M. SMÉE.)

L'azotate de cuivre se décompose sous l'influence d'un courant électrique très-faible; mais ce sel n'a pas encore été employé en grand à cause de son prix élevé.

Le chlorure et l'acétate de cuivre ne présentent aucun avantage sur les sels précédents.

*Sels d'argent.* — Les sels d'argent qui peuvent être employés en galvanoplastie sont l'azotate, le sulfate et surtout le cyanure double d'argent et de potassium, dont nous avons parlé en traitant de l'argenterie.

C'est ce dernier sel qui sert actuellement dans l'industrie. On opère dans des appareils composés dont l'électrode positive est d'argent.

*Sels d'or.* — On peut faire usage des dissolutions d'oxyde d'or dans la potasse ou dans la soude; mais on emploie surtout le cyanure double d'or et de potassium. On se sert encore, dans ce cas, de l'appareil composé, et l'électrode est d'or.

M. Rosseleur a obtenu des dépôts de platine en couches épaisses.

*Alliages.* — Le dépôt des alliages n'a pu être obtenu en couches épaisses, parce que, les proportions des sels dissous changeant à tout moment autour des lames décomposantes, les proportions des métaux déposés varient aussi constamment.

## APPLICATIONS DE LA GALVANOPLASTIE.

La galvanoplastie, permettant d'opérer les reproductions les plus variées, a reçu de nombreuses applications. Ainsi on l'a employée à copier les cachets, les médailles, à reproduire des caractères d'imprimerie, des planches de cuivre unies ou gravées, des planches sur bois, des plaques de daguerréotype, des statues, des bas-reliefs, des moules obtenus sur les matières animales ou végétales, etc., etc.

*Reproduction des cachets de cire.* — Pour reproduire un cachet de cire, on métallise la surface du modèle en la frottant avec de la plombagine. On fait ensuite chauffer l'extrémité d'un fil métallique, et on l'introduit, pendant qu'elle est chaude, dans le bord du cachet, où elle se trouve fixée quand la cire est refroidie.

Ce fil doit servir à établir la communication entre le cachet et le pôle négatif de la pile. Le point d'insertion est recouvert de plombagine, et la pièce peut être mise au bain.

*Reproduction des médailles et des monnaies.* — Lorsqu'on veut reproduire des médailles ou des monnaies au moyen de la galvanoplastie, on peut opérer de trois manières différentes :

1° On agit directement sur la médaille que l'on veut reproduire, comme nous l'avons dit en parlant des moules.

2° On prend le moule de la pièce avec un alliage fusible qui donne le creux ; l'épreuve galvanoplastique reproduit le relief.

3° On prend le moule avec du plâtre ou de la gutta-percha que l'on métallise par le procédé ordinaire.

Quand on veut reproduire une médaille d'or par ces deux derniers procédés, il faut argenter ou dorer préalablement la surface du moule avant d'opérer le dépôt.

On doit éviter, pendant la mise au bain, que la moindre bulle d'air reste adhérente au moule, car ce serait assez pour gâter la copie.

*Reproduction des objets d'airain et de laiton.* — Après avoir enduit le modèle d'une légère couche d'huile, on le moule avec du plâtre. Ce moule est rendu imperméable, puis métallisé, comme nous l'avons dit. On le met ensuite en communication avec le pôle négatif d'une pile dont le pôle positif est terminé par une électrode de cuivre, et l'on procède à la mise au bain.

*Reproduction des caractères d'imprimerie (électrotypie).* — On sait que les ouvrages dont le texte ne doit pas subir de corrections sont reproduits au moyen de planches stéréotypées. Ces dernières sont obtenues de la manière suivante :

On prend avec du plâtre le moule de la planche à stéréotyper; puis, avec ce modèle, on produit une nouvelle planche métallique d'une seule pièce.

L'avantage de ce procédé est de remplacer les caractères mobiles par des caractères fixes, ce qui évite de nouvelles compositions.

On a proposé de produire ces planches stéréotypées au moyen de la galvanoplastie; mais la modicité du prix de revient des planches obtenues par la méthode ordinaire les a fait préférer à celles qu'on produit par l'électrotypie.

*Reproduction des planches unies et gravées.* — On produit par la galvanoplastie des planches de cuivre unies qui sont d'un aussi bon usage que les planches d'acier. Le procédé qu'on emploie pour les obtenir est très-simple.

On prend une plaque bien polie, et l'on soude au revers une lame métallique destinée à établir une communication entre la plaque et le pôle négatif de la pile.

Comme la température nécessaire pour opérer la soudure chasse l'air qui est adhérent à la surface de la plaque, il serait à craindre, si on la plongeait immédiatement dans le sulfate de cuivre, de ne pouvoir séparer la nouvelle planche du modèle.

Pour remédier à cet inconvénient, la plaque est abandonnée pendant vingt-quatre heures dans un endroit frais, ce qui lui permet de se revêtir d'une nouvelle couche d'air; on peut alors procéder à la mise au bain, et l'opération continue comme il a été dit.

Une fois la planche produite, on la martèle et on la frotte avec du charbon pour lui donner le poli et l'élasticité nécessaires.

Pour reproduire les planches de cuivre gravées, on commence par en prendre l'empreinte au moyen de plâtre, de cire ou d'une lame de plomb. Le moule, une fois obtenu, est métallisé si sa nature l'exige, mis en communication avec le pôle négatif de la pile, et plongé dans la dissolution de sulfate de cuivre.

Dès que l'appareil est mis en activité, le dépôt de cuivre commence et forme au bout de quelque temps une plaque qui reproduit exactement toutes les finesses du type.

Il faut avoir soin, avant de tirer des épreuves avec cette planche, de détruire les rugosités qui se trouvent au revers.

Il peut arriver que la planche soit trop mince et manque de solidité.

On soude alors à sa face postérieure une lame de fer ou d'étain; mais, dans ce cas, il est à craindre que la dilatation inégale des deux métaux ne fasse courber la planche.

Les planches de cuivre gravées sont reproduites avec avantage de la manière suivante :

On prend un premier moule sur la planche elle-même, par dépôt électrique; on opère ensuite sur ce premier moule un second dépôt qui reproduit la planche primitive.

Pour que le cuivre soit dans un état convenable, il est nécessaire que le dépôt se fasse lentement et uniformément.

*Reproduction des planches d'acier.* — Les planches d'acier étant attaquées par les dissolutions ordinairement employées, de sulfate, d'azotate et de chlorure de cuivre, on a proposé d'opérer avec une dissolution ammoniacale de cuivre. Mais cette méthode n'a donné aucun résultat satisfaisant, parce que le cuivre qui se dépose sur l'acier s'enlève par écailles.

Divers autres procédés ont été indiqués, mais la méthode suivante paraît être la plus convenable :

On prend un premier moule de la planche gravée en déposant à sa surface une couche d'argent. Ce moule sert ensuite pour opérer un dépôt de cuivre qui reproduit exactement la planche d'acier gravée.

*Reproduction des planches gravées sur bois.* — Les planches gravées sur bois se reproduisent de la manière suivante :

On métallise avec de la plombagine la surface de la planche gravée ; on enduit ensuite d'une couche de graisse les bords et le revers, afin de la rendre complètement imperméable ; cela fait, la planche est mise en rapport avec la pile, et plongée dans un bain de sulfate de cuivre.

On obtient ainsi une contre-épreuve en relief qui sert ensuite à reproduire le type.

On peut aussi prendre l'empreinte de la gravure au moyen de cire ou de plâtre ; métalliser cette empreinte, et s'en servir comme il a été dit précédemment.

*Reproduction des plaques daguerriennes.* — Les plaques daguerriennes peuvent être reproduites par deux procédés différents :

Le premier procédé consiste à employer l'image elle-même comme moule pour déposer le cuivre.

On obtient une planche qui peut donner une image semblable à celle du modèle.

Le second procédé consiste à se servir de la plaque daguerrienne comme électrode positive, en la plongeant dans une dissolution qui attaque l'argent sans altérer le mercure.

L'appareil est très-simple :

Deux cavités sont creusées dans un morceau de bois à 0<sup>m</sup>,005 d'intervalle.

On met la plaque daguerrienne dans l'une de ces cavités, et une lame de platine de même dimension dans l'autre.

La plaque daguerrienne doit avoir le dos et les bords recouverts de gomme laque que l'on gratte en un point pour établir le contact.

Cela fait, la pièce de bois et les deux plaques sont plongées dans un vase de terre qui contient de l'acide chlorhydrique étendu du tiers de son volume d'eau. On établit la communication entre les deux plaques

et la pile, au moyen de fils de platine, et l'on fait agir le courant électrique pendant trente secondes.

Au bout de ce temps, la plaque daguerrienne est lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, ce qui permet d'apercevoir un dessin produit par la couche d'oxychlorure qui s'est formée. Ce dessin est lavé avec du coton imbibé d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ait disparu, et la plaque est séchée avec soin.

On peut alors s'en servir pour tirer des épreuves du dessin original.

*De la gravure en relief sur cuivre.* — On peut graver sur cuivre au moyen de la galvanoplastie.

Deux procédés ont été indiqués pour atteindre ce but. Le premier consiste à recouvrir d'une couche de cuivre une planche préparée comme pour la gravure ordinaire; on dessine sur cette planche avec un burin, en ayant soin de mettre le cuivre à nu dans les entailles. La plaque est ensuite plongée dans de l'acide azotique étendu de trois fois son volume d'eau, pour décaper les parties métalliques. On l'introduit alors dans une dissolution de sulfate de cuivre; on fait agir le courant électrique et l'on obtient une planche en relief qui peut donner des épreuves.

Dans le second procédé, après avoir tracé un dessin dans le vernis qui recouvre la planche, on la met en communication avec le pôle positif de la pile. Le pôle négatif est mis en rapport avec une plaque de cuivre de même grandeur. Les deux plaques sont ensuite plongées dans une dissolution de sulfate de cuivre; la décomposition commence, le cuivre se dépose sur la plaque négative, tandis que l'oxygène et l'acide sulfurique se portent sur la planche à graver, dont le métal se dissout dans les endroits où le vernis a été enlevé.

En opérant par ce procédé, on évite les vapeurs acides qui se dégagent quand on soumet, comme dans la première méthode, la planche à l'action de l'acide azotique. On a une plus grande uniformité d'action, les traits sont plus fins et plus nets; enfin aucun dégagement de gaz n'ayant lieu, il est moins à craindre que des bulles n'adhèrent à la surface du métal et produisent une inégalité dans l'action de l'acide.

*Reproduction des peintures et des dessins dans le genre de la gravure au lavis.* — On a proposé de se servir de la galvanoplastie pour produire des planches pouvant donner directement des épreuves de tableaux et de dessins faits dans le genre de la gravure au lavis.

Ces planches s'obtiennent de la manière suivante :

On dessine et on lave au pinceau sur une planche d'argent avec une couleur transparente les objets que l'on veut reproduire. Dans les dessins de cette espèce, les ombres doivent être représentées par les couches de couleur les plus épaisses, les demi-teintes par les couches d'une moindre épaisseur, et les lumières par l'absence de toute couleur. Ce dessin est ensuite recouvert d'une couche de cuivre assez résistante, qui

reproduit en creux les ombres les plus noires. Si l'on remplit ensuite ces creux avec de la couleur, on peut tirer des épreuves semblables au modèle.

*Reproduction des statues.* — Pour reproduire des statues de cuivre, on fait un moule de plâtre que l'on revêt intérieurement avec de la plombagine en poudre; on plonge le moule dans la dissolution de cuivre, et l'on fait passer le courant électrique; lorsque la couche est assez épaisse, on enlève le moule, qui laisse le cuivre en relief.

Les premières statues de cuivre obtenues par cette méthode s'altéraient plus facilement que celles qui sont faites avec du cuivre fondu, parce que le métal déposé par les procédés électriques était poreux et s'oxydait rapidement.

Aujourd'hui cet inconvénient n'est plus à craindre, car on est parvenu à donner au cuivre galvanoplastique une densité et une dureté égales à celles du cuivre rouge fondu.

*Dépot d'une couche de cuivre sur des statuettes de plâtre, des fruits, etc.* — Pour recouvrir des statuettes, des fruits, etc., d'une couche de cuivre, on commence par métalliser la surface de ces objets avec de la plombagine. On les met ensuite en communication avec le pôle négatif de la pile, puis on procède à la mise au bain.

Si l'on opère sur des fruits, on fait adhérer la plombagine au moyen d'un vernis; on enfonce ensuite vers la queue une petite épingle qui sert à établir une communication entre le fruit et le pôle négatif de la pile, et l'on met au bain.

*Dépot d'une couche de cuivre sur les objets en fonte.* — Les bains acides ne sont, en général, pas applicables lorsqu'il s'agit de déposer du cuivre, adhérent sur les autres métaux; ils attaquent ceux-ci en effet et font perdre aux arêtes toute leur finesse. Cependant M. Oudry a, dans ces dernières années, employé ces bains avec le plus grand succès pour le cuivrage adhérent des grandes pièces de fonte qui constituent les fontaines publiques et les candélabres de la ville de Paris, mais cet habile ingénieur a dû, dans ce but, employer l'artifice suivant: les pièces de fonte sont couvertes, au pinceau, d'un vernis isolant sans décapage préalable; le vernis est séché à l'étuve, puis enduit de plombagine destinée à rendre la surface conductrice; les pièces sont ensuite immergées dans le bain acide de sulfate de cuivre et traitées par les procédés ordinaires de la galvanoplastie. Cette manière d'opérer supprime l'emploi préalable du bain de cuivrage alcalin, toujours nécessaire lorsqu'on veut recouvrir de cuivre adhérent une pièce métallique.

*De l'impression en relief.* — MM. L. Auer et Woring ont obtenu, il y a quelques années, par un procédé galvanoplastique très-simple, des planches de cuivre qui peuvent, à l'impression, reproduire les contours des objets d'un relief peu prononcé.

On place le modèle à reproduire entre une plaque de cuivre et une lame de plomb. On fait ensuite passer le tout entre deux cylindres. La



pression considérable que subit l'objet et le peu de dureté du plomb déterminent la formation d'une empreinte sur ce métal. Si alors on encre en couleur les différentes parties de l'empreinte, la planche de plomb peut donner à l'impression des copies colorées du modèle. Mais, à cause de l'extrême souplesse du plomb, ces planches ne peuvent fournir qu'un petit nombre d'épreuves.

On a donc cherché à les reproduire au moyen de la galvanoplastie ; pour cela, on s'est servi de la lame de plomb comme d'un moule, et l'on a pu préparer des planches de cuivre en relief et en creux qui ont donné à l'impression des copies exactes de plantes et d'étoffes.

Si le type que l'on veut copier est très-précieux, comme la pression considérable à laquelle on le soumet pourrait en détériorer les parties délicates, il est préférable d'opérer de la manière suivante :

L'objet est enduit d'une légère couche de *gutta-percha* qu'on recouvre ensuite d'argent pour la rendre conductrice. Cela fait, on en tire un *fac-simile* de cuivre qui peut être employé comme matrice et donner beaucoup d'épreuves.

Pour reproduire les dessins formés sur les agates ou les fossiles qu'on trouve incrustés dans les pierres, on verse à la surface du type une certaine quantité d'acide azotique, qui en corrode également les différentes parties, et forme des aspérités. On prend ensuite l'empreinte de ces aspérités au moyen de la galvanoplastie, et l'on obtient une planche qui peut donner un grand nombre d'épreuves.

Lorsqu'on veut reproduire une dentelle, on imbibe l'original d'une dissolution alcoolique de térébenthine de Venise. On le place ensuite, comme nous l'avons dit plus haut, entre une planche de cuivre et une lame de plomb, qu'on soumet à une pression considérable. Il se forme une empreinte sur le plomb, et cette empreinte est reproduite au moyen de la galvanoplastie.

Il est probable que dans un avenir peu éloigné, en mettant en usage les procédés indiqués par M. Becquerel, on parviendra à déposer, par les courants électriques, des métaux tels que le magnésium, l'aluminium, etc., au lieu de cuivre, d'argent et d'or. M. Becquerel a proposé aussi d'appliquer la galvanoplastie à l'extraction des métaux précieux.

## PRINCIPES GÉNÉRAUX DE L'ANALYSE QUALITATIVE.

---

Les caractères physiques donnent souvent des renseignements utiles pour reconnaître les corps.

C'est ainsi que la couleur d'un sel peut indiquer la nature de la base qu'il contient : en effet, les sels de cuivre sont verts ou bleus, les sels de cobalt sont en général rouges ou roses, les sels de peroxyde de fer sont jaunes, les sels de nickel sont verts, etc.

La forme cristalline est un caractère important dans l'analyse qualitative : ainsi, la cristallisation du chlorure de strontium en longues aiguilles prismatiques suffit pour distinguer ce corps du chlorure de baryum qui cristallise toujours en larges tables.

La saveur peut être aussi un caractère utile : tous les sels de plomb sont sucrés, ceux de magnésie sont presque tous amers ; mais ce caractère ne doit être consulté qu'avec prudence, car la plupart des sels métalliques sont vénéneux.

L'odeur est un caractère souvent utile à consulter ; elle permet de reconnaître immédiatement le chlore, l'ammoniaque, le cyanogène, le camphre, l'éther, l'alcool, etc.

Après avoir examiné les propriétés physiques du corps que l'on se propose de reconnaître, on le soumet à l'action de la chaleur en le chauffant, dans une capsule, sur une lame de platine, ou dans un tube de verre.

Les modifications que les corps éprouvent par la chaleur doivent être notées avec soin. Il faut surtout examiner :

- 1° Si le corps n'éprouve aucun changement ;
- 2° S'il décrépite, s'il entre en fusion en dégageant de l'eau ou des gaz ;
- 3° S'il se volatilise en entier ou en partie ;
- 4° S'il se décompose en donnant des gaz, des goudrons et un résidu de charbon.

La nature des produits volatils qui se forment, et les propriétés du résidu, donnent souvent des indications utiles sur la nature du corps que l'on examine.

Si, par exemple, le corps soumis à l'action de la chaleur dégage de l'oxygène et des vapeurs rutilantes en laissant un résidu d'oxyde de plomb, c'est que ce corps est de l'azotate de plomb ; si, en chauffant un autre corps dans un tube de verre, on produit des goudrons et un résidu

charbonneux qui disparaît complètement quand on le porte au rouge sur une lame de platine, c'est que le corps est de nature organique ; si par l'action de la chaleur il se forme des substances gondronneuses et un résidu qui contient à la fois du charbon et du carbonate de potasse, c'est que le corps examiné est un sel organique à base de potasse, etc.

L'action que l'eau exerce sur les corps est aussi un caractère utile dans l'analyse qualitative : ainsi un sel insoluble dans l'eau ne peut être un azotate, parce que tous les azotates sont solubles ; un carbonate soluble dans l'eau doit être nécessairement un carbonate alcalin, car tous les autres carbonates sont insolubles.

Il peut arriver aussi que la décomposition de certains sels par l'eau devienne une propriété caractéristique : c'est ainsi que la décomposition des sels d'étain, de bismuth, d'antimoine, au contact de l'eau, établit dans l'étude des sels une distinction importante.

L'action de l'alcool, de l'esprit-de-bois et de l'éther sur les différents corps est importante à consulter, surtout lorsqu'il s'agit de caractériser des substances organiques.

Après avoir mis la substance à reconnaître en contact avec l'eau, on fait réagir sur elle les acides étendus ou concentrés. Les acides que l'on emploie de préférence sont :

1° L'acide sulfurique, qui décompose les carbonates avec effervescence, déplace les acides azotique, chlorhydrique, acétique de leurs sels, et dissout certains métaux, à froid ou à chaud, en dégageant de l'hydrogène ou de l'acide sulfureux ;

2° L'acide chlorhydrique, qui est surtout employé pour dissoudre les oxydes métalliques ;

3° L'acide azotique, qui attaque la plupart des métaux en dégageant des vapeurs rutilantes ;

4° L'eau régale, qui dissout tous les métaux que les acides précédents ne peuvent attaquer.

Dans l'analyse qualitative, les acides sont employés non-seulement pour dissoudre les corps, mais encore pour les caractériser.

Ainsi l'acide azotique transforme l'étain en acide métastannique ; l'acide sulfurique forme dans les sels de plomb un précipité de sulfate de plomb insoluble ; l'acide chlorhydrique précipite les sels d'argent en blanc, etc.

Quant aux dissolutions alcalines, on les emploie principalement pour reconnaître les sels ammoniacaux dont elles dégagent l'ammoniaque à l'aide de la chaleur, ou bien pour précipiter les bases de leurs dissolutions.

Les essais d'analyse qualitative doivent être faits, en général, sur des substances préalablement dissoutes.

Les liquides que l'on emploie pour dissoudre les corps sont ceux que nous avons déjà nommés, c'est-à-dire l'eau pure ou acidulée, les acides azotique, chlorhydrique, l'eau régale.

Si l'eau ou les acides n'exercent aucune action sur la substance que l'on examine, on attaque cette substance par des alcalis libres ou carbonatés, en la calcinant avec deux ou trois fois son poids de potasse au creuset d'argent, ou avec du carbonate de potasse au creuset de platine; la masse, reprise alors par un acide, se dissout facilement.

On peut aussi avoir recours, pour agir sur les sels insolubles, à l'ébullition prolongée avec des dissolutions de carbonates alcalins qui forment avec la base du sel un carbonate insoluble qui est attaqué par l'acide azotique, et avec l'acide, un sel alcalin qui est soluble dans l'eau.

Nous dirons maintenant comment on reconnaît à quel groupe de corps appartient la substance que l'on examine.

1° Les métalloïdes, étant peu nombreux, se reconnaissent avec la plus grande facilité; on trouve en général dans leurs caractères physiques, ou dans leur action sur l'oxygène, des propriétés assez nettes pour les caractériser.

L'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le chlore, se distinguent facilement des autres gaz.

Le brome, l'iode, l'arsenic, le phosphore, le soufre, le sélénium, etc., se reconnaissent à leurs propriétés physiques ou à leur action sur l'oxygène.

2° Un métal se reconnaît à son éclat, à son insolubilité dans l'eau, à l'action des acides sulfurique et chlorhydrique qui le dissolvent souvent en dégageant de l'hydrogène, à l'action de l'acide azotique qui l'attaque en dégageant des vapeurs rutilantes. Les réactifs mis en contact avec la dissolution du métal dans un acide complètent cette série d'épreuves.

3° Un alliage présente les mêmes caractères que les métaux; seulement, en le dissolvant dans les acides ou dans l'eau régale, on constate dans la dissolution la présence de deux ou d'un plus grand nombre de métaux.

4° Un acide est caractérisé par sa réaction sur le tournesol et par la propriété qu'il possède de former des sels en s'unissant aux bases.

5° Les bases alcalines se reconnaissent à leur action sur la couleur bleue de la violette et sur le tournesol rougi par les acides, à la propriété qu'elles possèdent de former des sels en se combinant avec les acides.

6° Les oxydes métalliques sont en général insolubles dans l'eau; s'ils sont basiques, ils se dissolvent dans les acides et sont précipités de leurs dissolutions par les bases alcalines. Lorsque les oxydes sont indifférents, l'acide chlorhydrique les dissout en dégageant du chlore.

7° On reconnaît un sel à sa couleur, à son aspect qui n'est jamais métallique, à sa solubilité dans l'eau ou dans les acides.

Le sel étant une fois dissous, on constate dans la dissolution la présence de l'acide et de la base qui le constituent.

8° Un corps binaire dont l'oxygène n'est pas un des éléments, étant dissous dans l'eau, se comporte souvent comme un véritable sel; mais, s'il est insoluble, on doit rechercher par l'action directe des réactifs sur

ce corps la nature des deux éléments qui le constituent : c'est ainsi qu'on reconnaît un sulfure parce qu'il dégage de l'acide sulfhydrique quand on le traite par les acides, ou qu'il forme de l'acide sulfureux et un sulfate lorsqu'on le grille à l'air ; un chlorure dégage de l'acide chlorhydrique sous l'influence de l'acide sulfurique, ou du chlore lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, etc.

L'analyse qualitative des acides ne présente pas de difficultés. En parlant des acides en particulier, nous avons insisté sur leurs propriétés caractéristiques qui sont toujours très-tranchées.

Nous dirons comment on peut reconnaître la nature du métal contenu dans un sel, en insistant seulement sur les métaux usuels qui peuvent se présenter le plus souvent dans l'analyse. Nous supposerons que la base à reconnaître soit formée par la combinaison de l'oxygène avec un des métaux suivants : potassium, sodium, calcium, baryum, strontium, magnésium, aluminium, glucinium, manganèse, fer, chrome, nickel, cobalt, zinc, cadmium, étain, bismuth, plomb, antimoine, cuivre, mercure, argent, or, platine.

La dissolution est soumise aux épreuves suivantes :

1° La liqueur est traitée par un carbonate alcalin ; s'il ne se forme pas de précipité, le sel est à base alcaline. La classe des principales bases alcalines comprend la potasse, la soude, la lithine, l'ammoniaque.

2° Si la dissolution est précipitée par un carbonate, elle contient soit un métal alcalino-terreux, soit un métal terreux, ou bien un métal proprement dit. L'or et le platine sont les seuls métaux, parmi ceux que nous avons cités, qui ne soient pas précipités de leurs dissolutions par les carbonates solubles ; on les distingue immédiatement des métaux alcalins, car leurs sels sont colorés, tandis que les sels alcalins sont incolores.

On peut établir plusieurs subdivisions parmi les métaux précipitables par les carbonates ;

1° Si la dissolution étendue n'est pas précipitée par l'ammoniaque, l'acide sulfhydrique, le sulphydrate d'ammoniaque, le cyanoferrure de potassium, elle contient un sel alcalino-terreux, c'est-à-dire un sel à base de chaux, de baryte ou de strontiane.

2° Si la dissolution est précipitée par l'ammoniaque, et que le cyanoferrure de potassium n'y produise aucun trouble, elle contient un sel terreux ; c'est-à-dire à base de magnésie, de glucine, d'alumine. Nous rappellerons toutefois que le cyanoferrure de potassium forme, au bout d'un certain temps, un précipité blanc, léger, dans les sels d'alumine.

3° Si la dissolution est précipitée par le cyanoferrure de potassium, par les sulfures solubles ou par la potasse, elle contient un sel métallique proprement dit, c'est-à-dire que la base de ce sel est un oxyde de manganèse, de fer, de chrome, de nickel, de cobalt, de zinc, de cadmium,

d'étain, de bismuth, de plomb, d'antimoine, de cuivre, de mercure, d'argent, d'or ou de platine.

Au moyen d'un petit nombre de réactifs, tels que la potasse, l'ammoniaque, les carbonates et les sulfures alcalins, le cyanoferrure de potassium, on a donc pu partager les principaux métaux en quatre groupes.

Nous allons maintenant prendre chaque groupe en particulier, et démontrer qu'il est facile de distinguer les uns des autres les métaux qui s'y trouvent placés.

**PREMIER GROUPE. Sels alcalins.** — Les sels alcalins ne sont pas précipités par les carbonates solubles, le cyanoferrure de potassium, l'acide sulfhydrique, les sulfures. Ce groupe comprend les sels à base de potasse, de soude, d'ammoniaque et de lithine; ils se reconnaissent aux caractères suivants :

1° *Sels de potasse.* — Les acides tartrique, hydrofluosilicique, chlorique, perchlorique et le sulfate d'alumine, y forment des précipités blancs peu solubles. Le bichlorure de platine les précipite en jaune. L'acide carbazotique (acide picrique) y produit un précipité jaune, cristallin, peu soluble dans l'eau.

2° *Sels de soude.* — Leur dissolution est précipitée par l'antimoniate de potasse grenu.

3° *Sels d'ammoniaque.* — La potasse ou la chaux en dégagent un gaz alcalin d'une odeur vive et caractéristique.

Nous ne parlons pas ici des sels de lithine qui ne se présentent que rarement dans l'analyse.

**DEUXIÈME GROUPE. Sels alcalino-terreux.** — Les sels alcalino-terreux, en dissolution étendue, ne sont pas précipités par le cyanoferrure de potassium, l'acide sulfhydrique, les sulfures, l'ammoniaque; ce groupe comprend les sels de chaux, de baryte et de strontiane.

Ces sels se distinguent les uns des autres par les caractères suivants :

1° *Sels de chaux.* — L'oxalate d'ammoniaque produit dans leurs dissolutions, même en présence des sels ammoniacaux, un précipité blanc insoluble dans l'acide acétique, soluble dans l'acide azotique. Les sulfates alcalins forment dans leurs dissolutions concentrées un précipité qu'une grande quantité d'eau fait disparaître, et qui reparait lorsqu'on ajoute de l'alcool à la liqueur.

2° *Sels de baryte.* — L'acide sulfurique ou les sulfates forment dans leur dissolution même très-étendue un précipité blanc insoluble dans l'eau et dans les acides, légèrement soluble dans l'acide sulfurique concentré. L'acide hydrofluosilicique, les sels sulfazotés les précipitent aussi en blanc.

3° *Sels de strontiane.* — Ces sels ne sont pas précipités par l'acide hydrofluosilicique et par les sels sulfazotés : ils forment un précipité blanc avec l'acide sulfurique ou les sulfates, surtout en présence de l'al-

cool ; mais un excès d'eau considérable dissout le précipité. Ils colorent la flamme de l'alcool en rouge.

**TROISIÈME GROUPE. Sels terreux.** — Les sels terreux ne sont précipités ni par l'acide sulfhydrique ni par le cyanoferrure de potassium. Ils sont précipités par l'ammoniaque : ce groupe comprend les sels de magnésie, d'alumine et de glucine.

Ces sels se distinguent les uns des autres par les caractères suivants :

1° *Sels de magnésie.* — Les bicarbonates n'y forment pas de précipité à froid, mais le précipité apparaît quand on fait bouillir la liqueur. Le phosphate de soude ammoniacal y produit un précipité blanc de phosphate ammoniaco-magnésien. La potasse en sépare la magnésie sous la forme d'un précipité blanc, très-léger quand il est desséché.

L'ammoniaque ne précipite pas les sels de magnésie acides, et précipite seulement une partie de la magnésie contenue dans les sels neutres.

2° *Sels d'alumine.* — Les sels d'alumine sont précipités par l'ammoniaque et par les bicarbonates ; le cyanoferrure de potassium ne les trouble qu'au bout de quelque temps.

La potasse y forme un précipité gélatineux soluble dans un excès d'alcali. Le sulfhydrate d'ammoniaque en précipite de l'alumine.

3° *Sels de glucine.* — Le carbonate d'ammoniaque produit dans leur dissolution un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

**QUATRIÈME GROUPE. Sels métalliques proprement dits.** — Les sels métalliques sont caractérisés par les propriétés suivantes : ils sont ordinairement précipités par la potasse, la soude et l'ammoniaque, l'acide sulfhydrique ou les sulfures, le cyanoferrure de potassium et les carbonates solubles. Il peut arriver que des sels métalliques ne soient pas précipités par tous les réactifs précédents, mais ils le sont toujours par l'un d'eux au moins : ainsi, le cyanoferrure de potassium, les carbonates alcalins ne troublent pas les dissolutions des sels de platine, mais le sulfhydrate d'ammoniaque y forme un précipité noir de sulfure de platine.

On peut dire, d'une manière générale, que l'emploi successif des alcalis, des carbonates alcalins, du cyanoferrure de potassium, de l'acide sulfhydrique, des sulfures, suffit toujours pour caractériser un sel métallique.

L'action de l'acide sulfhydrique et des sulfures solubles sur les sels métalliques permet de diviser les métaux en deux classes :

*La première classe comprend les métaux qui sont précipités de leur dissolution par l'acide sulfhydrique.*

*La seconde classe comprend les métaux qui, n'étant pas précipités de leur dissolution par l'acide sulfhydrique, sont précipités par les sulfures alcalins.*

En tenant compte de la couleur du précipité, de sa solubilité ou de son insolubilité dans un excès de réactif, et de quelques autres caractères tirés des propriétés générales de chaque métal, il est toujours facile de caractériser un sel métallique ; c'est ce qu'indique le tableau suivant :

MÉTAUX

PRÉCIPITÉS DE LEUR DISSOLUTION ACIDE PAR L'ACIDE SULFHYDRIQUE.

MÉTAUX.	COULEUR du PRÉCIPITÉ PRODUIT par l'acide sulfhydrique.	CARACTÈRES DES SELS MÉTALLIQUES tirés de leurs PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES.
PLOMB.....	Noir.....	Précipité blanc avec l'acide sulfurique et les sulfates, noirissant par l'hydrogène sulfuré.
BISMUTH.....	Noir.....	Ne sont pas précipités par l'acide sulfurique; forment avec la potasse un précipité insoluble dans un excès de réactif. Les sels de bismuth en dissolution dans un acide forment avec l'eau un précipité blanc.
CUIVRE.....	Noir.....	Décomposés par le fer qui se recouvre d'un dépôt métallique rouge; donnent avec la potasse un précipité bleu qui devient brun par l'ébullition; sont précipités en brun par le cyanoferrure de potassium; se colorent en bleu par un excès d'ammoniaque.
ARGENT.....	Noir.....	Forment avec l'acide chlorhydrique ou les chlorures un précipité blanc, caillé, noirissant à la lumière, soluble dans l'ammoniaque et les hyposulfites.
MERCURE.....	Noir.....	Décomposés par le cuivre qui se recouvre d'un enduit blanc de mercure; décomposés au rouge par la potasse, qui détermine la volatilisation du mercure.
OR.....	Noir.....	Précipité d'or métallique avec le sulfate de fer, et de pourpre de Cassius avec le protochlorure d'étain.
PLATINE.....	Noir.....	Précipité jaune avec les sels de potasse et les sels ammoniacaux; ce dernier précipité est décomposé par la calcination, et donne du platine métallique.
ÉTAIN.....	Brun foncé.....	Formation de pourpre de Cassius avec les sels d'or, si le sel d'étain est au minimum. S'il est au maximum, il ne réduit pas les sels d'or, et le précipité qu'il produit avec l'hydrogène sulfuré est jaune et soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.
CADMIUM.....	Jaune.....	Décomposés par le zinc qui forme un dépôt métallique de cadmium; leur dissolution n'est pas troublée par l'eau; la potasse y forme un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.
ANTIMOINE.....	Jaune orangé.....	Leur dissolution est troublée par l'eau. L'acide tartrique s'oppose à leur décomposition par l'eau.



## MÉTAUX

QUI NE SONT PAS PRÉCIPITÉS DE LEUR DISSOLUTION ACIDE PAR L'ACIDE SULFHYDRIQUE LIBRE,  
MAIS QUI SONT PRÉCIPITÉS PAR LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.

MÉTAUX.	COULEUR du PRÉCIPITÉ FORMÉ par le sulfhydrate d'ammon.	CARACTÈRES DES SELS MÉTALLIQUES tirés de leurs PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES.
COBALT.....	Noir.....	Son oxyde colore les fondants en bleu, et se dissout dans l'ammoniaque avec laquelle il forme une liqueur d'un brun acajou.
NICKEL.....	Noir.....	Son oxyde colore les fondants en vert. L'ammoniaque forme un précipité qui se redissout dans un excès de réactif; la liqueur se colore en bleu.
FER.....	Noir.....	Précipité bleu avec le cyanoferrure de potassium lorsque le sel est au maximum; noir bleuâtre avec l'infusion de noix de galle; coloration d'un rouge de sang avec le sulfocyanure de potassium.)
CHROME.....	Vert (sesquioxyde de chrome.... hydraté).....	Colorent les fondants en vert; donnent du chromate jaune de potasse quand on les calcine avec de la potasse et du nitre.
MANGANÈSE....	Couleur de chair..	Produisent du manganate de potasse (caméléon) quand on les chauffe avec de la potasse et du nitre.
ZINC.....	Blanc.....	La potasse et l'ammoniaque forment un précipité blanc qui est soluble dans un excès de réactif. Le cyanoferride de potassium les précipite en jaune.

Nous démontrerons maintenant, par quelques exemples, qu'au moyen des subdivisions que nous venons d'établir parmi les métaux, il est facile de caractériser une dissolution métallique.

*Premier exemple.* — Une dissolution métallique ne précipite pas par les carbonates alcalins, par le cyanoferrure de potassium et par les sulfures solubles; elle forme un précipité blanc avec le sulfate d'alumine et un précipité jaune avec le perchlorure de platine.

Cette dissolution appartient au premier groupe; elle contient un sel de potasse.

*Deuxième exemple.* — Une dissolution ne se trouble, ni par les sulfures solubles ni par le cyanoferrure de potassium, et forme un précipité blanc avec l'ammoniaque et les carbonates alcalins. Elle appartient donc au troisième groupe; elle contient de la magnésie, de l'alumine ou de la glucine.

Les bicarbonates ne la troublent pas à froid, et y forment un précipité blanc par l'ébullition; la potasse en sépare un précipité blanc, insoluble dans un excès de potasse. Cette dissolution contient un sel de magnésie.

*Troisième exemple.* — Une dissolution précipite par les carbonates solubles, le cyanoferrure de potassium et les sulfures alcalins. Elle appartient au quatrième groupe.

La dissolution, même quand elle est très-acide, forme un précipité avec l'hydrogène sulfuré : elle se trouble par l'acide sulfurique ou les sulfates très-étendus; le précipité noircit par l'acide sulphydrique.

Cette dissolution contient un sel de plomb.

Dans une recherche analytique, il ne faut pas s'en rapporter aux seuls caractères que nous avons indiqués dans les tableaux précédents; on doit en outre consulter toutes les propriétés des sels métalliques qui ont été données en traitant de chaque métal en particulier.

Pour reconnaître la nature de l'acide contenu dans le sel, on devra se reporter aux propriétés des acides qui ont été indiquées dans l'histoire des métalloïdes et dans l'article consacré aux caractères génériques des principaux genres de sels. (Voyez tome II, page 83 et suiv.)

---

## ESSAIS AU CHALUMEAU.

---

Depuis les recherches de Gahn et de Berzelius, le chalumeau est devenu un des instruments les plus précieux de la chimie analytique. Plusieurs savants distingués, et particulièrement M. Plattner, professeur à l'École des mines de Freyberg, ont encore apporté des perfectionnements nombreux dans les méthodes d'analyse au chalumeau. Les observations que nous allons présenter sur les essais au chalumeau sont empruntées aux excellents traités de MM. Berzelius et Plattner.

En traitant de la flamme (tome , p. 337 et suiv.), nous avons donné une description assez complète du chalumeau que l'on emploie généralement dans les essais. Nous avons dit que le dard se compose essentiellement d'une partie *oxydante* et d'une partie *désoxydante*; pour reconnaître facilement les parties oxydante et désoxydante de la flamme, on recommande, en général, l'exercice suivant :

On pratique à l'extrémité d'un long morceau de charbon une petite cavité dans laquelle on met une parcelle d'étain de la grosseur d'un grain de blé, et l'on projette sur le métal le dard de la flamme d'une bougie ou de celle d'une lampe à huile.

Si l'on place l'étain à l'extrémité pointue et obscure de la flamme, c'est-à-dire dans la *flamme d'oxydation*, le métal s'oxyde et se recouvre d'un dépôt infusible d'un blanc terne d'acide stannique; si l'on porte ce dépôt blanc dans la partie intérieure la plus brillante du cône lumineux, c'est-à-dire dans la *flamme de réduction*, l'acide stannique se désoxyde en reprenant sa couleur brillante et métallique : on peut reproduire ainsi plusieurs fois l'oxydation de l'étain et la réduction de l'acide stannique.

La réduction de l'acide stannique est plus difficile que l'oxydation du métal; toutefois, après quelques essais, on ne peut manquer de reproduire toujours avec certitude ces phénomènes d'oxydation et de réduction.

Les instruments nécessaires pour faire les essais au chalumeau sont :

1° Une pince terminée par deux petites lames de platine et destinée à saisir les petits éclats ou écailles de minéraux dont on veut essayer la fusibilité.

2° Un fil de platine du diamètre d'une aiguille fine et de la longueur de 8 à 10 centimètres. On recourbe en *crochet* l'une de ses extrémités pour y faire adhérer, en la mouillant avec un peu d'eau ou de salive, un petit grain ou un peu de poussière de borax, de sel de phosphore ou de tout autre réactif. On y ajoute ensuite une quantité extrêmement petite de la

matière à essayer préalablement pulvérisée. Le borax fond sous l'action du dard, et donne *une perle* incolore ou colorée, transparente ou opaque, selon la nature de la substance soumise à l'action du réactif et la nature de la flamme à laquelle elle a été exposée.

3° Un mortier d'agate.

4° Un petit marteau d'acier avec son enclume, pour briser les minéraux et essayer si les culots métalliques sont cassants ou malléables.

5° Un barreau aimanté.

6° Une loupe.

7° Les morceaux de charbon qui servent aux essais doivent être sans écorce, à grain fin et sans fissures. Les meilleurs sont ceux de bois de pin, de saule, d'aune ou de buis.

8° Des tubes de verre ouverts aux deux bouts, longs de 6 à 8 centimètres et de 2 à 3 millimètres de diamètre.

9° Des tubes de verre cylindriques fermés par un bout, de 2 à 3 millimètres de diamètre.

10° Des matras de verre. — Sous ce nom, on désigne des tubes de 3 à 4 millimètres, fermés par un bout, mais légèrement renflés vers ce bout.

On se sert de ces petits matras pour essayer les corps qui décrépitent; pour en séparer l'eau et quelques autres substances non combustibles. L'air, en pénétrant dans ces matras et y circulant à la faveur du renflement, hâte le dégagement des matières volatiles; mais lorsqu'on veut éviter l'action oxydante de l'air, on doit se servir de très-petits tubes non renflés.

11° On se sert aussi quelquefois de platine en feuilles, de cuillers de platine de formes diverses, de petits supports d'argile réfractaire terminés en pointes, de petites coupelles très-minces faites avec des os calcinés.

#### RÈGLES GÉNÉRALES DANS LES ANALYSES QUALITATIVES AU CHALUMEAU.

On essaye les substances au chalumeau avec réactifs ou sans réactifs. Les essais sans réactifs se font :

1° Dans un tube de verre fermé par un bout, ou dans un petit ballon, afin de reconnaître si la substance décrépité ou si elle contient des matières volatiles.

2° Dans un tube ouvert aux deux bouts, pour reconnaître les substances qui peuvent être volatilisées et oxydées par la calcination au contact de l'air.

3° Sur le charbon, pour apprécier les changements que la substance éprouve dans la flamme d'oxydation et dans celle de réduction.

4° Si la substance est facilement fusible, on la chauffe au bout d'un fil de platine ou dans les pincettes de platine pour constater le degré de

fusibilité de cette substance, et la couleur qu'elle communique à la flamme.

Les réactifs employés dans les essais au chalumeau sont peu nombreux ; ils se bornent pour ainsi dire au borax, au sel de phosphore, au carbonate de soude et à la dissolution d'azotate de cobalt : ces essais se font, soit au bout d'un fil de platine, soit sur un charbon.

On prend ordinairement un petit éclat de la substance ou un morceau de la grosseur d'un grain de millet ; ce n'est guère que pour les essais dans un petit ballon, ou pour le traitement par le carbonate de soude dans la flamme de réduction, qu'il faut en employer une plus grande quantité.

Pour les oxydes métalliques qu'on traite toujours avec le borax ou le sel de phosphore, un morceau de la grosseur d'un grain de millet est trop fort. Du reste, il est facile avec un peu d'habitude, ou après quelques tâtonnements, de ne prendre que la quantité convenable de substance à essayer.

Dans presque tous les cas, une trop grande quantité de matière tend à rendre les résultats incertains.

#### 1° ESSAIS SANS RÉACTIFS DANS UN TUBE FERMÉ PAR UN BOUT, OU DANS UN PETIT BALLON DE VERRE.

Quand la substance paraît contenir des corps comme l'arsenic, le soufre, le sélénium, le tellure, dont le grillage est facile, on l'introduit dans un petit tube fermé par un bout.

On commence par chauffer faiblement la substance à la lampe à alcool, pour reconnaître si elle ne contiendrait pas de corps volatils à une température peu élevée, comme des sels d'ammoniaque ou de mercure ; on chauffe alors graduellement jusqu'au rouge, et l'on observe : 1° si la substance change de couleur ; 2° si ce changement de couleur est durable, ou si la substance reprend sa couleur primitive par le refroidissement, comme fait l'oxyde de zinc ; 3° si elle produit un dégagement de lumière, comme la gadolinite vitreuse ; 4° si elle devient phosphorescente, comme le spath fluor ; 5° si elle décrépité, si elle fond ou s'il s'en sépare une substance volatile, comme de l'eau, du soufre, de l'arsenic ou du sélénium. Il faut déterminer aussi s'il se produit un dégagement d'oxygène comme dans la calcination des bromates, des iodates, des chlorates ou de quelques oxydes.

On doit examiner avec soin, au moyen des papiers colorés, l'eau qui s'est condensée sur les parois du tube, et constater l'odeur des produits gazeux qui se sont formés.

Certains sulfates, par exemple, donnent, sous l'influence de la chaleur, de l'eau chargée d'acide sulfurique, et quelquefois d'acide sulfureux : tels sont les sulfates de fer et d'alumine.

Quand on chauffe des fluorures hydratés, on observe le plus souvent

un dégagement d'acide fluorhydrique reconnaissable à son action sur le verre qu'il attaque fortement en le dépolissant. Quelques arséniate donnent un sublimé d'acide arsénieux. Quand l'eau recueillie est alcaline, c'est que la substance contient des sels ammoniacaux ou des matières organiques azotées. Il faut examiner aussi si les substances sont attirées par l'aimant après la calcination; le fer spathique, par exemple, perd son acide carbonique après la calcination, et donne de l'oxyde magnétique.

## 2° ESSAIS SANS RÉACTIFS DANS UN TUBE OUVERT AUX DEUX BOUTS.

Lorsqu'une substance contient des métaux ou des corps volatils, on la chauffe dans un tube ouvert aux deux bouts; quand la chaleur de la flamme d'une lampe à alcool ordinaire n'est pas suffisante, on l'active avec le chalumeau; si la substance décrépité, on commence par la pulvériser. Certains corps qui ne peuvent être volatilisés dans un tube fermé par un bout, se volatilisent quand on les chauffe dans un tube ouvert; quelques-uns, comme le soufre, se volatilisent complètement; d'autres, comme l'arsenic, l'antimoine, le tellure, forment des composés volatils qui se condensent ensuite dans la partie froide du tube.

Dans ces essais, il faut avoir soin de ne pas employer une trop grande quantité de la substance, et de ne pas la chauffer trop brusquement, sinon une partie pourrait être volatilisée sans être oxydée: c'est ce qui arrive pour certains corps et notamment pour le sulfure d'arsenic.

## 3° ESSAIS SUR LE CHARBON.

Si la substance ne décrépité pas, on en prend un petit fragment; dans le cas contraire, on la pulvérise et l'on met la poudre à l'extrémité d'un morceau de charbon dans lequel on a pratiqué une cavité qui ne doit présenter que très-peu de profondeur. On fait d'abord agir sur la substance une flamme d'oxydation faible, en ayant soin de tenir le charbon dans une position telle que les vapeurs qui pourraient s'élever soient entraînées par le courant de la flamme et déposées ensuite sur le charbon. La flamme doit former avec le charbon un angle d'environ 20°. On constate la présence des corps volatils, tels que le soufre, l'arsenic et le sélénium, par l'odeur qui se répand lorsqu'on a cessé de souffler. On doit observer: 1° si la substance fuse ou détone comme les azotates, les chlorates, etc.; 2° si elle forme un dépôt; 3° si ce dépôt est plus ou moins rapproché de la substance; 4° si la substance prend des teintes différentes à chaud et à froid; 5° si elle se volatilise dans la flamme d'oxydation ou dans celle de réduction; 6° si elle colore la flamme intérieure.

On examine, après la calcination, si la substance bleuit le papier rouge de tournesol: c'est ce qui a lieu pour les azotates, les carbonates, les sulfates et les chlorures alcalins.

## 4° ESSAIS DES SUBSTANCES RELATIVEMENT A LEUR FUSIBILITÉ.

Si la substance est métallique, ou si elle contient du soufre ou qu'elle paraisse attaquer le platine, on en soumet une petite quantité à la flamme de réduction sur le charbon. La plupart des métaux peuvent être fondus ainsi et même volatilisés.

Certains oxydes métalliques, tels que ceux de molybdène, de tungstène, de nickel, de cobalt et de fer sont réduits, mais les métaux isolés de cette manière ne peuvent être fondus. Presque tous les arséniures et les sulfures sont fusibles.

Un très-petit nombre d'oxydes métalliques peuvent être fondus dans une flamme d'oxydation; les oxydes de cuivre et d'antimoine se volatilisent après avoir été fondus; ceux de bismuth et de plomb sont réduits par le charbon après avoir aussi subi la fusion.

Quand la substance qu'on examine paraît être un oxyde terreux ou un silicate, et qu'elle n'attaque pas le platine à chaud, on en prend un éclat présentant une pointe très-aiguë; on saisit cet éclat avec des pincettes de platine, et l'on en soumet la pointe à l'action de la partie la plus chaude de la flamme d'oxydation. Si la substance décrépète, on en broie finement une petite quantité dans le mortier d'agate; on y ajoute quelques gouttes d'eau, et l'on en fait une pâte fluide qu'on étend en couche mince sur le charbon. On la sèche alors et on la chauffe jusqu'à ce qu'elle ne soit plus adhérente au charbon. La poudre se réunit en une petite feuille que l'on saisit avec précaution dans les pincettes de platine, et que l'on expose à la partie la plus chaude de la flamme d'oxydation. Lorsque la substance est infusible, les arêtes les plus vives ne changent pas d'aspect; si elle est très-peu fusible, les pointes s'arrondissent; si elle est très-fusible, elle se réunit en globule. Certaines substances peu fusibles, ou infusibles dans la flamme d'oxydation, peuvent être plus ou moins fusibles dans celle de réduction. D'autres sont infusibles et prennent par une forte chaleur l'aspect de chou-fleur: tels sont les silicates de chaux, et quelques aluminates; quelques substances fondent et se boursoufflent ensuite. Ces diverses propriétés constituent autant de caractères importants.

## 5° ESSAIS DES SUBSTANCES D'APRÈS LA COLORATION QU'ELLES COMMUNIQUENT A LA FLAMME EXTÉRIEURE.

Certaines substances possèdent la propriété de colorer plus ou moins la flamme extérieure.

Avant de faire cet essai, il faut s'assurer que le mortier dans lequel on divise la substance est parfaitement propre; s'il contenait une trace de borax, de carbonate de soude ou de tout autre sel de soude provenant d'une pulvérisation précédente, on obtiendrait une coloration qui serait due à la présence de la soude, et qui masquerait complètement les colorations produites par les autres corps.

Les essais relatifs à la coloration se font ordinairement avec un fil de platine lorsque la substance est fusible ; il faut avoir soin d'opérer avec un fil de platine bien propre : le contact des doigts avec le fil métallique suffirait pour communiquer à la flamme une couleur jaune rougeâtre qui serait due au chlorure de sodium contenu dans la sueur.

Pour éviter cette cause d'erreur, on doit chauffer préalablement le fil de platine avec de l'acide chlorhydrique, ou le faire rougir avec du bisulfate de potasse.

On assujettit à l'extrémité du fil de platine une petite quantité de la substance à essayer, en chauffant le fil jusqu'au rouge et le mettant ensuite en contact avec la matière pulvérisée; si elle n'adhérait pas au fil, il faudrait le mouiller avec un peu d'eau distillée.

Les métaux, les sulfures, les oxydes métalliques facilement réductibles sont traités avec du charbon.

Le maximum de coloration s'obtient en général au moment où le corps commence à fondre.

Certains corps colorent les contours de la flamme en bleu très-pâle, ou n'en modifient pas sensiblement la couleur. D'autres laissent dégager, dès la première impression de la chaleur, de l'eau ou de l'acide carbonique, élargissent et colorent la flamme extérieure en jaune rougeâtre. Ce phénomène n'est que momentané quand il n'est produit que par l'eau ou l'acide carbonique, et se trouve remplacé par une coloration provenant des substances qui se volatilisent après l'eau et l'acide carbonique. Il arrive souvent que la véritable coloration se montre immédiatement; en général, si la matière est infusible ou difficilement fusible, la coloration augmente d'intensité par l'action prolongée de la chaleur.

Quelques corps, comme les acides phosphorique et borique, ne donnent pas de coloration quand ils sont combinés avec les bases. On ne doit alors les exposer à la flamme qu'après les avoir mouillés avec de l'acide sulfurique qui met les acides en liberté.

Les essais sur la coloration de la flamme doivent être faits dans une chambre peu éclairée, ou dans une chambre où la lumière n'arrive pas directement sur la flamme.

Les colorations que l'on peut obtenir au chalumeau sont : 1° le jaune ; 2° le violet ; 3° le rouge-carmin ; 4° le vert avec différentes nuances ; 5° le bleu avec différentes nuances. Nous examinerons successivement les corps qui peuvent produire ces teintes.

**1° Coloration jaune.** — La soude et les sels de soude colorent la flamme extérieure en jaune rougeâtre et l'agrandissent ; ce caractère est moins tranché lorsque les sels de soude sont mêlés à d'autres corps. La couleur augmente par une action prolongée de la chaleur.

**2° Coloration violette.** — La potasse et la plupart des sels de potasse colorent la flamme extérieure en violet. De très-petites quantités de soude ou de lithine peuvent masquer cette réaction.



**3° Coloration rouge.** — Les sels de lithine, et principalement le chlorure de lithium, donnent une coloration rouge-carmin qui passe au violet par la présence des sels de potasse, et qui disparaît complètement sous l'influence des sels de soude.

La plupart des sels de strontiane colorent la flamme extérieure d'abord en rouge jaunâtre et ensuite en carmin. Cette coloration est masquée par la baryte.

Le chlorure de calcium colore la flamme extérieure en rouge, mais cette coloration est moins intense que pour le chlorure de strontium. Le spath calcaire et la plupart des pierres à chaux donnent d'abord une coloration jaunâtre qui est remplacée par une couleur rouge quand l'acide carbonique a été expulsé. La coloration de la flamme par les sels de chaux est beaucoup moins intense que celle qui est produite par les sels de strontiane.

Les phosphates et les borates de chaux communiquent à la flamme une couleur verte qui masque complètement la coloration due à la chaux; la baryte agit de la même manière.

Parmi les silicates, le feldspath est le seul qui donne à la flamme extérieure une couleur rougeâtre.

**4° Coloration verte.** — Les corps qui colorent la flamme en vert sont la baryte, l'acide molybdique, l'oxyde de cuivre, l'acide tellureux, l'acide phosphorique et l'acide borique.

*Coloration verte produite par la baryte.* — Une très-petite quantité de chlorure de baryum colore la flamme extérieure en vert faible; cette coloration devient au bout d'un certain temps d'un vert jaunâtre assez intense. Cette teinte ne se reconnaît facilement que lorsqu'on opère sur une petite quantité de substance. Presque tous les sels de baryte, même le sulfate, colorent la flamme extérieure en vert, mais avec moins d'intensité que le chlorure.

La couleur verte que donne la baryte, loin d'être masquée par la chaux, fait disparaître au contraire la couleur rouge que produit cette dernière base.

*Coloration verte produite par l'acide molybdique.* — Cet acide, ainsi que l'oxyde de molybdène, colore la flamme extérieure en vert comme la baryte; on peut observer cette réaction avec une petite lame de sulfure de molybdène naturel.

*Coloration verte produite par l'oxyde de cuivre.* — Cet oxyde libre, ou en combinaison avec les acides, communique à la flamme extérieure une couleur d'un vert intense.

Lorsque le cuivre contient du plomb, la partie centrale de la flamme extérieure est bleue, tandis que la partie extérieure conserve la couleur verte due au cuivre.

Les silicates et la plupart des minéraux qui contiennent du cuivre donnent à la pointe du dard bleu une belle couleur verte.

*Coloration verte produite par l'acide tellureux.* — L'acide tellureux se volatilise après sa fusion en communiquant à la flamme extérieure une teinte verte qui paraît bleuâtre lorsque le tellure contient du sélénium.

*Coloration verte produite par l'acide phosphorique.* — L'acide phosphorique, les phosphates et tous les minéraux qui contiennent de l'acide phosphorique, chauffés seuls, ou avec de l'acide sulfurique, colorent la flamme extérieure en bleu verdâtre. Cette réaction est si sensible, que l'on peut, avec les précautions nécessaires, reconnaître les plus petites quantités d'acide phosphorique dans un minerai. Quand la substance contient de l'eau, il faut commencer par la déshydrater avant de la traiter par l'acide sulfurique. La soude ne s'oppose point à la coloration.

Au moment où l'acide phosphorique est mis en liberté, il colore la flamme extérieure en un bleu-vert qui passe rapidement au jaune rougeâtre; on doit donc observer la flamme d'oxydation dès que la substance est mise dans la flamme bleue. Les substances qui contiennent en même temps du plomb et de l'acide phosphorique donnent une flamme bleue bordée de vert.

*Coloration verte produite par l'acide borique.* — Cet acide colore la flamme en vert très-intense, légèrement teinté de jaune; les observations qui ont été présentées pour l'acide phosphorique et ses combinaisons s'appliquent à l'acide borique et aux borates.

**5° Coloration bleue.** — Les corps qui colorent la flamme en bleu sont l'arsenic, l'antimoine, le plomb, le sélénium, le chlorure et le bromure de cuivre.

*Coloration bleue produite par l'arsenic.* — L'arsenic colore la flamme extérieure en bleu clair. Cette réaction peut être obtenue en opérant avec les pincettes de platine, ou bien avec un charbon. L'arsenic masque les colorations qui sont produites par certaines bases.

*Coloration bleue produite par l'antimoine.* — L'antimoine métallique, chauffé dans la flamme extérieure sur le charbon, colore la flamme extérieure en bleu à peine visible; mais si l'on porte de l'oxyde d'antimoine dans la flamme bleue, on voit cette flamme se colorer en bleu verdâtre.

*Coloration bleue produite par le plomb.* — Le plomb chauffé sur le charbon, dans la flamme de réduction, colore la flamme extérieure en bleu d'azur, en donnant un dépôt d'oxyde de plomb qui, soumis à la flamme de réduction, se volatilise en colorant la flamme extérieure en bleu d'azur. Les sels de plomb jouissent également de cette propriété, à moins toutefois que la coloration de l'acide ne masque celle du plomb.

*Coloration bleue produite par le sélénium.* — Le sélénium se volatilise en colorant la flamme extérieure en bleu d'azur très-intense.

*Coloration bleue produite par le chlorure de cuivre.* — Le chlorure de cuivre colore la flamme extérieure, d'abord en bleu d'azur intense, et ensuite en vert, parce qu'il se forme en dernier lieu de l'oxyde de cuivre.

Traité comme le chlorure de cuivre dans la flamme extérieure, le bromure de cuivre se colore d'abord en bleu verdâtre et ensuite en vert.

## ESSAIS DES SUBSTANCES AVEC L'AIDE DES RÉACTIFS.

Lorsqu'une substance n'a pu être reconnue par la seule action de la chaleur, on la soumet à de nouveaux essais qui nécessitent l'emploi des réactifs.

Certains corps, tels que les sulfures, les arséniures métalliques, doivent être complètement convertis en oxydes, à l'aide d'un grillage sur le charbon, avant d'être soumis à l'action des réactifs.

## GRILLAGE DE LA SUBSTANCE SUR LE CHARBON.

Pour opérer sur le charbon le grillage d'une substance qui contient du soufre et de l'arsenic, on introduit environ 50 milligrammes de la substance à essayer, préalablement réduite en poudre fine, dans une cavité très-peu profonde, que l'on a pratiquée dans un charbon ; on comprime cette poudre de façon à en former une couche mince sur laquelle on fait arriver la partie extrême de la flamme d'oxydation, de manière à ce qu'elle atteigne seulement la température du rouge faible. Le soufre se dégage sous la forme d'acide sulfureux, et l'arsenic se volatilise à l'état d'acide arsénieux. Il se forme aussi des acides sulfurique et arsénique qui restent combinés avec les oxydes. Quand la poudre ne dégage plus de matières odorantes par le grillage, on fait agir à une température peu élevée la flamme de réduction qui désoxyde en grande partie les sulfates et arséniates formés ; l'arsenic est alors volatilisé plus ou moins complètement, suivant la nature du métal avec lequel il était combiné. Quand on ne remarque plus d'odeur arsenicale, on soumet de nouveau la substance à l'action de la flamme d'oxydation qui donne encore lieu à un dégagement d'acide arsénieux. On retourne ensuite la substance, qui ne doit avoir été qu'agglomérée et non fondue, et on la grille de nouveau.

Dans le grillage, le soufre se dégage plus facilement que l'arsenic ; cependant certains sulfures, tels que ceux de plomb et de cuivre, sont convertis presque complètement en sulfates. Souvent aussi l'arsenic reste combiné avec les oxydes métalliques à l'état d'acide arsénique : c'est ce qui arrive surtout dans le grillage des minerais de nickel et de cobalt. Comme une grande partie de l'arsenic se dégage dès la première action de la chaleur à l'état d'acide arsénieux, pour se mettre à l'abri de ces vapeurs, on commence par griller la substance dans un tube ouvert aux deux bouts : l'acide arsénieux se dépose alors dans l'intérieur du tube.

Si la substance contient de l'antimoine, une partie de ce métal se volatilise et se dépose sur le charbon à l'état d'oxyde d'antimoine.

## ESSAI DES SUBSTANCES A L'AIDE DU BORAX.

Le traitement par le borax se fait de la manière suivante. On chauffe le crochet de platine, et on le plonge ensuite dans du borax pulvérisé.

On fond ce sel, et, pendant qu'il est rouge, on porte de nouveau le crochet dans le borax, jusqu'à ce qu'il en soit rempli. Le fil doit être parfaitement propre, et la perle de borax incolore à chaud et à froid.

En mouillant la perle de borax qui se trouve au bout du fil de platine, et en la mettant ensuite en contact avec la substance à essayer, une petite quantité de celle-ci y adhérera. On peut aussi mettre la perle en contact avec la substance, pendant qu'elle est en fusion.

On chauffe généralement avec le borax la substance à essayer sous la forme d'un petit fragment plutôt qu'en poudre, parce qu'il serait difficile de distinguer les parties qui ne se dissolvent pas, si l'on opérait sur la substance réduite en poudre. On observe alors si la substance entre facilement en dissolution dans le borax, si elle se dissout avec ou sans effervescence; si la perle est transparente tant à froid qu'à chaud; si la perle devient opaque et laiteuse par l'action de la flamme de réduction, en la chauffant vivement et par intervalles, et si elle se colore sous l'influence des différentes parties de la flamme.

Pour observer les phénomènes de coloration, il ne faut opérer que sur de petites quantités de substances.

En aplatissant la perle avec des pincettes pendant qu'elle est encore molle, on pourra quelquefois mieux apprécier sa couleur.

Après avoir noté tous les phénomènes que présente la perle pendant le traitement à la flamme d'oxydation, on la soumet à l'action de la flamme de réduction. Si cette perle paraît ne contenir que des oxydes irréductibles, ou très-difficilement réductibles, comme les oxydes de cérium, de manganèse, d'uranium, de chrome, des acides titanique, tungstique, etc., elle pourra être soumise à l'influence de la flamme de réduction sur le fil de platine même; mais si elle contient des oxydes facilement réductibles, tels que les oxydes de zinc, de nickel, de cadmium, de plomb, de bismuth, de cuivre, d'argent, d'antimoine, dont les métaux peuvent s'allier au platine, il faudra opérer le traitement à la flamme de réduction sur le charbon.

Lorsqu'on se sert du fil de platine, on observe, après avoir soufflé pendant environ deux minutes d'une manière continue, les changements de couleur ou de transparence que la perle peut avoir éprouvés, soit pendant qu'elle est encore chaude, soit par le refroidissement.

Si la perle est traitée sur le charbon, on commence par souffler pendant quelques minutes, on l'aplatit ensuite avec le gros bout des pincettes pendant qu'elle est encore molle, pour qu'elle se refroidisse plus vite et que les métaux réduits n'aient pas le temps de s'oxyder. Quand la perle contient des métaux réductibles et volatils, on obtient sur le charbon un dépôt de ces métaux oxydés. Les métaux qui donnent des dépôts sont l'antimoine, le zinc, le cadmium, le bismuth et le plomb.

Quand la substance traitée au bout du fil de platine par la flamme de réduction n'a pas éprouvé de changement de couleur, on la soumet au même traitement sur le charbon. On ajoute alors presque toujours à la

perle un petit morceau d'étain qui agit comme désoxydant, et ne donne pas de verre coloré; le changement de couleur de la perle ne peut alors être observé qu'après le refroidissement.

ESSAI DES SUBSTANCES A L'AIDE DU SEL DE PHOSPHORE (PHOSPHATE DOUBLE DE SOUDE ET D'AMMONIAQUE).

Les essais à l'aide du sel de phosphore se font de la même manière qu'avec le borax; seulement, pour former la perle de sel de phosphore au bout du fil de platine, on n'opère que sur une petite quantité de ce sel; si l'on soumettait à l'influence de la chaleur une quantité un peu considérable de sel de phosphore, il se produirait un dégagement abondant d'eau et d'ammoniaque qui empêcherait le résidu de se fixer à l'extrémité du fil.

Dans certains essais, le sel de phosphore doit être préféré au borax, parce que les colorations qu'il produit sont souvent plus nettes. Ce sel présente en outre l'avantage de déterminer l'élimination de quelques acides; ceux qui sont volatils se dégagent, tandis que ceux qui sont fixes se partagent les bases avec l'acide phosphorique. C'est ainsi que l'acide silicique est dégagé de ses combinaisons et nage dans la perle fondue, quand on le chauffe avec le sel de phosphore. Du reste, toutes les observations que nous avons faites en parlant du traitement par le borax sont applicables aux essais par le sel de phosphore.

ESSAI D'UNE SUBSTANCE A L'AIDE DU CARBONATE DE SOUDE.

L'emploi du carbonate de soude comme réactif au chalumeau a pour but de rechercher : 1° si la substance que l'on examine entre en fusion lorsqu'on la traite par le carbonate de soude; 2° si les oxydes que la substance contient sont réductibles ou irréductibles par le carbonate alcalin; nous examinerons successivement l'action des différents corps sur le carbonate de soude.

*Substances fusibles avec le carbonate de soude.*

Les corps qui forment des combinaisons fusibles avec le carbonate de soude sont peu nombreux; on cite principalement les acides silicique, titanique, tungstique et molybdique.

Les acides silicique et titanique produisent une effervescence avec le carbonate de soude, et forment des perles transparentes à chaud; la perle qui est produite par le silicate de soude reste transparente après le refroidissement, si le carbonate de soude n'est pas en excès; tandis que la perle faite avec le titanate de soude devient opaque et cristalline par le refroidissement. L'acide tungstique et l'acide molybdique se combinent aussi avec la soude en produisant une effervescence; mais les combinaisons ainsi formées sont absorbées par le charbon. Il en est de même de la baryte, de la strontiane et de leurs sels.

Si la substance à essayer est pulvérisée, on en mêle une petite quantité avec du carbonate de soude en poudre, à l'aide de la pointe d'un couteau que l'on a eu soin d'humecter. Si la substance est solide, et qu'elle ne décrépité pas, on la recouvre d'une couche de carbonate de soude humide et pâteux.

La substance ainsi préparée est mise sur un charbon légèrement creusé; on la dessèche et on la soumet ensuite à une forte flamme d'oxydation; si elle n'a pas été pulvérisée, le carbonate de soude est d'abord absorbé par le charbon, mais ne tarde pas ensuite à réagir sur la substance si celle-ci est attaquant. Lorsqu'on n'emploie pas une quantité suffisante de carbonate de soude, la substance n'est pas complètement attaquée, et se trouve entourée d'un verre limpide; si le carbonate de soude est en excès, la perle parait laiteuse par le refroidissement: on doit donc ajouter le carbonate de soude peu à peu, afin d'observer facilement les différentes réactions qui peuvent se produire. En général, les silicates dont les bases sont infusibles dans le carbonate de soude donnent un verre opaque après le refroidissement.

Quand un silicate est décomposable par le carbonate de soude, et que les produits de la décomposition ne se combinent pas avec le sel alcalin, on voit la substance se gonfler peu à peu et donner une masse qui ne forme pas de perle.

Si la substance n'est ni décomposable par le carbonate de soude, ni soluble dans ce réactif, elle ne change pas d'aspect, et le carbonate de soude est absorbé complètement par le charbon.

Lorsqu'une substance ne contient pas d'oxydes colorants, mais qu'elle renferme du soufre ou de l'acide sulfurique, elle donne, lorsqu'on la chauffe sur le charbon avec le carbonate de soude et dans la flamme de réduction, une perle jaune ou d'un brun jaunâtre; le verre est absorbé par le charbon, et une lame d'argent polie et recouverte d'eau se tache en brun plus ou moins foncé par le contact du charbon que l'on humecte légèrement. Si la substance s'est dissoute dans le carbonate de soude, on fait rougir la perle qu'elle a produite à la flamme d'oxydation sur la lame de platine, pour reconnaître si cette perle se colore: ainsi une trace de manganèse la teint en bleu verdâtre; un mélange de silice et de cobalt donne une perle colorée en bleu.

On reconnaît dans un sel la présence de la baryte, de la strontiane ou de la chaux, en le faisant fondre avec du carbonate de soude. La baryte et la strontiane donnent des verres transparents, tandis que la chaux, lorsqu'elle se trouve en quantité un peu notable, ne se dissout pas dans le carbonate de soude et produit un verre laiteux.

#### *De la réduction des oxydes métalliques par le carbonate de soude.*

Quand des minéraux contiennent de très-petites quantités d'oxydes métalliques, on reconnaît facilement leur présence en les chauffant avec le carbonate de soude.

Un certain nombre d'oxydes métalliques chauffés seuls sur le charbon à la flamme de réduction se réduisent facilement ; mais cette décomposition est rendue difficile et quelquefois même impossible, quand les oxydes se trouvent mélangés ou combinés avec d'autres oxydes. Alors l'addition du carbonate de soude facilite la réduction. Plusieurs oxydes ne peuvent même être réduits que sous l'influence du carbonate de soude. Cette propriété désoxydante parait être due au sodium et à l'oxyde de carbone formés par la réduction du carbonate de soude absorbé par le charbon.

(M. PLATTNER.)

Quand la réduction est difficile, on opère de la manière suivante :

La substance finement pulvérisée est mêlée, en se servant de la pointe d'un couteau, avec un peu d'eau et de carbonate de soude. La pâte est mise sur un charbon et chauffée à la flamme de réduction ; le carbonate de soude est rapidement absorbé. On recommence cette opération jusqu'à ce que le mélange ne soit plus absorbé. Les premières portions du carbonate de soude servent à réunir la substance qui est étalée sur le charbon, et les dernières sont destinées à achever la réduction.

On humecte ensuite avec quelques gouttes d'eau la partie du charbon sur laquelle l'essai a été opéré, et l'on enlève à l'aide d'un couteau toute la partie imprégnée de carbonate de soude.

Après avoir finement pulvérisé ce charbon dans un mortier d'agate, on y ajoute un peu d'eau. On sépare ensuite par la décantation le charbon des parties métalliques qui sont plus lourdes.

S'il ne reste dans le mortier aucune trace d'un corps métallique, c'est qu'il ne s'est opéré aucune réduction ; dans le cas contraire, on trouve un résidu métallique qui se présente en paillettes brillantes, si le métal réduit est fusible et malléable. On obtiendra, au contraire, une poudre métallique si le métal est difficilement fusible ou cassant.

On peut reconnaître par cette méthode un demi-centième d'étain et une quantité encore plus faible de cuivre. Si la substance contient plusieurs oxydes métalliques, on obtient un alliage formé par les métaux réduits ; cependant un mélange de minerai de fer et de cuivre donne les métaux simplement mêlés, que l'on peut séparer l'un de l'autre par des moyens mécaniques.

Les métaux qui peuvent être réduits à l'aide du carbonate de soude sont les métaux nobles, et de plus le molybdène, le tungstène, l'antimoine, le cuivre, le bismuth, l'étain, le plomb, le zinc, le cadmium, le nickel, le cobalt et le fer.

Parmi ces métaux, l'antimoine, le bismuth, le plomb, le zinc et le cadmium sont volatilisés plus ou moins complètement, et se déposent ensuite à l'état d'oxyde sur le charbon.

L'arsenic et le mercure sont également réduits ; mais ils se volatilisent immédiatement sans donner de dépôts propres à les faire reconnaître, à moins que l'on n'opère dans un tube fermé par un bout. Les arsénates de nickel et de cobalt donnent un culot métallique qui est fusible.

## ESSAI PAR DISSOLUTION.

Ce mode d'essai ne s'applique qu'aux substances incolores ou faiblement colorées.

Lorsque la substance peut absorber la dissolution de cobalt, on en fixe un petit éclat à l'extrémité du fil de platine, que l'on chauffe à la flamme d'oxydation, sans produire toutefois la fusion.

Quand la matière que l'on essaye est assez compacte pour ne pas absorber la dissolution de cobalt, on la pulvérise dans le mortier d'agate, on l'humecte légèrement avec de l'eau et on la chauffe ensuite sur le charbon ou sur les pincettes de platine, après l'avoir imbibée de dissolution de cobalt.

Les substances qui présentent les réactions les plus tranchées avec la dissolution de cobalt sont l'alumine ou ses sels, qui se colorent en bleu; la magnésie, qui prend une coloration rose; l'oxyde de zinc, qui se colore en vert.

Les oxydes métalliques peuvent masquer par leur présence la coloration de l'alumine et de la magnésie.

La dissolution de cobalt ne doit être ni trop étendue ni trop concentrée : dans le premier cas, les colorations seraient à peine visibles; dans le second, elles deviendraient trop foncées et paraîtraient noires.

## CARACTÈRES QUI PERMETTENT DE RECONNAITRE AU MOYEN DU CHALUMEAU LA NATURE DE L'ACIDE CONTENU DANS UN SEL.

Nous devons dire d'une manière générale que, pour reconnaître la nature de l'acide contenu dans un sel, la voie humide donne ordinairement des indications plus précises que le chalumeau; aussi nous contenterons-nous de présenter les caractères d'un petit nombre de sels.

## CHLORURES.

On dissout de l'oxyde de cuivre dans du sel de phosphore, et l'on obtient une perle de couleur verte; on y introduit la substance à examiner et on la chauffe. Si elle contient un chlorure, la perle s'entoure d'une belle flamme bleue tirant sur le pourpre : cette coloration est due à la volatilisation du chlorure de cuivre.

Presque tous les chlorures se volatilisent lorsqu'on les chauffe au chalumeau, en donnant quelquefois à la flamme des teintes caractéristiques :

Chlorure de potassium.....	Bleu violacé.
Chlorure de sodium.....	Jaune rougeâtre.
Chlorure de lithium.....	Rouge-carmin.
Chlorure de plomb.....	Bleu.
Chlorure de cuivre.....	Bleu d'azur intense.

Les autres chlorures disparaissent sans donner de coloration.



## FLUORURES.

On mêle le corps à reconnaître avec du sel de phosphore préalablement fondu, on introduit le mélange dans un petit tube de verre coudé et ouvert à ses deux extrémités, et l'on chauffe le mélange de telle sorte qu'une partie de l'air qui alimente la flamme pénètre dans l'intérieur du tube : il se forme alors de l'acide fluorhydrique qui agit sur le verre, le corrode et produit du fluorure de silicium, qui dépose de la silice sur un papier humide que l'on introduit dans le haut du tube. En plaçant à cet endroit une bande de papier coloré avec du bois de Brésil, on voit ce papier devenir jaune.

## SULFURES.

On les chauffe sur le charbon ou dans un tube de verre ouvert à ses deux extrémités, il se dégage une odeur piquante et caractéristique d'acide sulfureux.

Si l'odeur d'acide sulfureux n'est pas appréciable, on met à l'extrémité du tube une bande de papier coloré avec du bois de Brésil et légèrement humide ; une trace d'acide sulfureux suffit pour le décolorer.

Un sulfure fondu avec de la silice et de la soude donne par le refroidissement une perle d'un rouge jaune ; mais ce caractère ne peut servir que lorsque le sulfure ne contient pas de matières qui puissent colorer le verre.

## ARSÉNIURES.

Chauffés au chalumeau, ils répandent une odeur d'ail caractéristique. Grillés dans un tube ouvert, ils donnent un sublimé d'acide arsénieux qui est formé d'octaèdres réguliers qu'on reconnaît à l'aide du microscope.

## AZOTATES.

Les caractères qui servent à reconnaître les azotates au chalumeau sont ceux qui ont été indiqués en traitant des généralités sur les azotates ; ces sels fusent sur les charbons ; en les chauffant dans un tube avec de la tournure de cuivre et du bisulfate de potasse, ils dégagent des vapeurs rutilantes, etc.

## SULFATES.

Chauffés avec du carbonate de soude et du charbon dans la flamme de réduction, ils se transforment en sulfures, qui, humectés légèrement, noircissent une lame d'argent et dégagent, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfhydrique, reconnaissable à son odeur.

## PHOSPHATES.

On fond la substance sur le charbon avec de l'acide borique ; on y

plonge rapidement un fil de fer doux très-fin, et l'on chauffe la perle pendant longtemps à la flamme de réduction; l'acide phosphorique se trouve déplacé par l'acide borique; il est réduit par le charbon et donne du phosphore qui, s'unissant au fer, le rend dur et cassant; on laisse alors refroidir la perle, on la frappe légèrement pour en retirer le fil de fer qui est devenu très-dur, et se brise facilement sous l'action du marteau.

#### BORATES.

On pulvérise la substance à examiner, et on la mêle avec du bisulfate de potasse et du fluorure de calcium; on chauffe fortement sur le charbon; il se forme du fluorure de bore qui colore la flamme en vert jaunâtre; cette coloration est assez faible, et ne s'observe facilement que lorsqu'on fait l'expérience dans un lieu peu éclairé.

#### SILICATES.

Les silicates fondus avec du sel de phosphore donnent souvent un squelette blanc et opaque de silice, qui nage dans la perle transparente; quelquefois la perle est transparente lorsqu'elle est fondue, et devient opaque par le refroidissement.

Les silicates chauffés avec cinq ou six fois leur poids de carbonate de soude, donnent un résidu qui, repris par l'eau et traité par l'acide chlorhydrique, laisse un dépôt de silice lorsqu'on a évaporé le résidu à sec et qu'on le prend par l'eau.

#### CARACTÈRES QUI PERMETTENT DE RECONNAITRE LES MÉTAUX AU MOYEN DU CHALUMEAU (1).

##### POTASSIUM.

Pour reconnaître la potasse au chalumeau, on en fait fondre un petit morceau à l'extrémité d'un fil de platine recourbé, et l'on dirige la flamme de manière à ce que l'extrémité de la flamme intérieure affleure la surface de la perle fondue; la flamme extérieure se colore alors en bleu ou en violet.

Les sels de potasse sont facilement fusibles, à l'exception des phosphates; ils colorent la flamme extérieure en violet. Lorsque ces sels contiennent une quantité considérable de soude ou de lithine, la flamme prend une couleur jaune ou rouge, la potasse devient alors difficile à reconnaître. Si la potasse n'est mêlée qu'à quelques centièmes de son poids de soude ou de lithine, la partie de la flamme extérieure la plus rapprochée de la substance est encore assez violette pour indiquer la présence de la potasse.

(1) Dans le cours de cet ouvrage, à l'occasion de chaque métal, nous avons déjà fait connaître ces caractères, mais d'une manière succincte, et en nous réservant de les donner ici avec plus de développements.

On peut reconnaître la potasse, même lorsqu'elle est mêlée à beaucoup de soude et de lithine, en colorant en brun très-clair une perle de borax à l'aide de l'oxyde de nickel, et en fondant cette perle avec une assez grande quantité de la substance à essayer. Le globule, après le refroidissement, parait d'un *bleu très-clair*.

La coloration violette de la flamme extérieure est le mieux indiquée pour le chlorure, le bromure et l'iodure de potassium, à cause de la volatilité de ces sels. Elle se montre moins nettement pour le sulfate et le carbonate de potasse, et elle est encore plus difficile à observer pour le phosphate et le borate. Les sels qui décrépitent fortement par l'action de la chaleur doivent être réduits en poudre très-fine.

Dans les sels dont la fusion est très-difficile, comme le sont, par exemple, les minéraux qui contiennent de la silice, on peut quelquefois découvrir la présence de la potasse, au moyen de la coloration de la flamme extérieure, en prenant un petit éclat du minéral, et dirigeant le jet du chalumeau de manière à ce que l'extrémité de la flamme intérieure puisse chauffer l'extrémité du petit morceau du minéral. La coloration est d'autant plus vive que la proportion de potasse est plus considérable.

(M. PLATTNER.)

Si l'on fait fondre avec de la soude, sur une lame de platine, un sel de potasse dont l'acide ne soit pas métallique, il ne se produit pas de précipité dans la perle fondue. C'est par ce caractère que l'on distingue la plupart des oxydes terreux et des oxydes métalliques. Les sels de soude se comportent d'une manière analogue.

Si l'on regarde au travers d'un verre fortement coloré en bleu par l'oxyde de cobalt une flamme dans laquelle on a placé un sel de potasse, cette flamme parait d'une belle couleur pourpre bien prononcée.

(M. BUNSEN.)

#### SODIUM.

La soude caustique, le chlorure de sodium, l'azotate, le carbonate et la plupart des autres sels à base de soude, chauffés à l'extrémité d'un fil de platine, colorent le dard de la flamme en jaune légèrement rougeâtre, et semblent en augmenter le volume.

La présence d'une grande quantité de potasse n'empêche pas la couleur jaune de se produire; seulement la partie de la flamme la plus rapprochée de la substance est d'un violet tirant sur le jaune, tandis que la partie extrême de la flamme est toujours d'un jaune rougeâtre.

La soude mêlée à une petite quantité de lithine donne une coloration jaune plus rougeâtre que celle que produit la soude pure.

Quand on observe, au travers d'un verre coloré en bleu par l'oxyde de cobalt, une flamme fortement teinte en jaune par un sel de soude, cette flamme n'est pas visible ou parait légèrement colorée en blanc bleuâtre laiteux.

## LITHIUM.

Les sels de lithine colorent la flamme en rouge. Lorsque la lithine est unie à de l'acide phosphorique, et que le sel ne contient pas de soude, la couleur rouge due à la lithine se montre encore d'une manière bien nette et très-différente de la couleur d'un vert bleuâtre que donne l'acide phosphorique.

La soude tend à masquer les caractères de la lithine : cependant on a reconnu que, lorsqu'au lieu de fondre à une température élevée le mélange de ces deux corps, on le chauffe légèrement, la flamme se colore encore en rouge, même lorsque la lithine est en petite quantité.

La lithine diffère encore de la potasse et de la soude en ce qu'elle attaque rapidement le platine et laisse autour du point sur lequel elle a été chauffée une trace d'un jaunes ombre. Les sels de lithine mêlés avec de la soude, qui élimine la lithine, produisent le même effet.

Pour les minéraux qui contiennent une faible proportion de lithine, ou pour ceux qui sont très-peu fusibles, il faut réduire la matière en poudre fine, la mélanger avec 1 partie de spath-fluor et 2 parties de bisulfate de potasse, et ajouter une très-petite quantité d'eau, de manière à former une pâte, que l'on fond à l'extrémité de la flamme intérieure. La flamme extérieure se colore alors en un beau rouge-carmin très-vif.

(M. TURNER.)

Une flamme colorée en rouge par l'action des combinaisons du lithium, et regardée au travers d'un verre de cobalt, parait à peine visible ou légèrement colorée en rouge-pourpre.

## BARYUM.

Les sels de baryte, à l'exception des silicates, colorent la flamme extérieure en vert jaunâtre.

Le chlorure de baryum communique d'abord à la flamme extérieure une couleur vert pâle, mais qui plus tard devient d'un jaune verdâtre très-intense.

Le sulfate de baryte pur est très-difficilement fusible ; lorsqu'il est mêlé avec du sulfate de strontiane, il devient beaucoup plus facile à fondre. La perle qu'il donne avec le carbonate de soude, sur le fil de platine, est transparente, même en présence du sulfate de strontiane ; le sulfate de chaux rend le globule opaque.

Le mélange de ces trois sulfates exposé sur un charbon à l'action prolongée de la flamme de réduction, produit des sulfures de baryum et de strontium qui sont absorbés par le charbon, et de la chaux qui reste à la surface. L'oxyde de fer que le sulfate de baryte contient presque toujours, adhère également au charbon et ne le pénètre pas.

Le sulfate de baryte, fondu sur le charbon avec du spath fluor, forme

une perle incolore qui, par le refroidissement, devient d'un blanc d'émail.

Les sels de baryte, fondus sur une lame de platine, à la flamme d'oxydation, avec de la soude, présentent au chalumeau les mêmes propriétés que les sels des alcalis fixes : pourvu que l'acide ne soit pas un acide métallique réductible en un oxyde fixe, ils fondent en une masse claire, transparente, qui perd sa transparence par le refroidissement. Ces mêmes sels, quand leur acide n'est pas métallique, fondus avec la soude sur le charbon, forment, lorsqu'ils sont fondus, une masse liquide qui s'étale et pénètre dans le charbon.

La baryte donne un verre limpide avec le borax et le sel de phosphore ; avec l'azotate de cobalt, elle produit une perle qui présente, pendant qu'elle est chaude, une couleur jaune de rouille ou rouge qui disparaît par le refroidissement.

La flamme qui a été colorée en jaune verdâtre par l'action d'un sel de baryte, ne paraît pas visible au travers d'un verre de cobalt.

#### STRONTIUM.

La strontiane et ses sels colorent la flamme en pourpre. Un mélange de charbon et de sulfate de strontiane, chauffé au feu de réduction, donne du sulfure qu'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique dans une petite capsule de porcelaine : on évapore la liqueur à siccité, on traite le résidu par l'alcool, qu'on absorbe ensuite par une boulette de coton à laquelle on met le feu : la flamme de l'alcool se colore alors en rouge intense, surtout à la partie extérieure.

Le chlorure de strontium, fondu dans la flamme intérieure, produit instantanément une coloration rouge. Le carbonate de strontiane (strontianite), et le sulfate de strontiane (cœlestine), donnent d'abord à la flamme extérieure une faible coloration jaune, qui devient ensuite rouge-carmin ; la lumière produite par la strontiane est excessivement forte.

Les sels de strontiane, fondus avec la soude, présentent au chalumeau les mêmes propriétés que ceux de la baryte et ceux des alcalis fixes. Le sulfate de strontiane, mélangé avec le spath fluor, se comporte sur le charbon comme le sulfate de baryte.

Une flamme, colorée en rouge par les sels de strontiane, n'est pas visible ou ne possède qu'une légère coloration pourpre lorsqu'on l'observe au travers d'un verre de cobalt.

La présence de la strontiane empêche de reconnaître la coloration produite par la baryte : quand ces deux bases se trouvent mélangées, on doit recourir aux caractères ordinaires des sels de baryte et de strontiane.

#### CALCIUM.

Les sels de chaux, et principalement le carbonate, répandent un vif éclat quand on les chauffe fortement à l'extrémité de la pointe bleue du

dard. Ils colorent la flamme en rouge, mais avec beaucoup moins d'intensité que les sels de strontiane.

La coloration rouge produite par le chlorure de calcium n'est pas aussi intense que pour le chlorure de strontium. Le spath calcaire, placé entre les extrémités d'une petite pince à bouts de platine, donne d'abord une coloration faible jaunâtre, mais ensuite, lorsqu'il ne contient plus d'acide carbonique, il se produit une coloration rouge qui n'est pas cependant aussi intense que pour le carbonate de strontiane. Le spath magnésien et la marne calcaire ne produisent pas de coloration rouge. Le spath calcaire brûle avec une lumière très-vive, mais pas aussi forte que celle de la strontianite. Le spath fluor donne d'abord une lumière faiblement verdâtre; mais, lorsqu'il fond, il colore la flamme extérieure en un rouge aussi vif que le spath calcaire pur. Le gypse et l'anhydrite ne produisent d'abord qu'une faible coloration jaunâtre, mais ensuite ils déterminent une coloration rouge peu intense. Le phosphate et le borate de chaux colorent la flamme extérieure en vert. Parmi les silicates de chaux, il n'y a que le tafeldspath qui donne à la flamme extérieure une coloration rouge faible provenant de la chaux.

Les sels de chaux, fondus au chalumeau sur la lame de platine avec de la soude, ne forment pas, comme ceux de baryte et de strontiane, une masse claire et transparente.

Le sulfate de chaux est très-difficile à fondre; il produit, avec un excès de carbonate de soude, une perle trouble, et se distingue par cette propriété des sels de strontiane et de baryte. Le sulfate de chaux, fondu sur le charbon à la flamme de réduction, n'est pas absorbé comme les sulfates de baryte et de strontiane.

Fondu avec le spath fluor sur le charbon, il forme une perle qui devient d'un blanc d'émail par le refroidissement.

La chaux isolée n'éprouve ni fusion ni altération lorsqu'on la chauffe au chalumeau: le carbonate de chaux donne, avec le sel de phosphore, un verre limpide qui conserve sa transparence après le refroidissement.

La chaux, traitée par l'azotate de cobalt, produit une masse noire, ou d'un gris sombre qui est infusible.

Pour reconnaître avec certitude la présence de la chaux, on a recours en général à la voie humide.

Si l'on observe, au travers d'un verre de cobalt, une flamme qui est colorée en rouge ou en rouge jaunâtre par un sel de chaux, elle n'est pas visible, ou n'est que peu visible et paraît alors de couleur pourpre.

#### MAGNÉSIUM.

La magnésie n'éprouve pas d'altération lorsqu'on la chauffe au chalumeau. Le carbonate de magnésie se change facilement en magnésie caustique qui bleuit le papier de tournesol, et verdit le sirop de violettes.

La magnésie forme avec le sel de phosphore un verre limpide qui devient d'un blanc de lait en se refroidissant, lorsqu'il a été saturé de magnésie.

Les sels de magnésie, mouillés avec une dissolution d'azotate de cobalt et chauffés dans la flamme d'oxydation, donnent un verre d'un rose très-clair; cette couleur ne se manifeste nettement qu'après le refroidissement.

La présence des oxydes métalliques alcalins et alcalino-terreux empêche l'oxyde de cobalt de produire cette réaction; il n'en est pas de même de l'acide silicique.

On est souvent obligé de recourir à la voie humide pour reconnaître dans un mélange la présence de la magnésie.

#### ALUMINIUM.

L'alumine est infusible; elle fond difficilement avec le borax, et donne à la longue un verre clair qui est incolore, si l'alumine n'est pas mêlée avec des oxydes colorants: elle produit avec le sel de phosphore un verre transparent.

Tous les sels d'alumine humectés d'une dissolution étendue de cobalt, et chauffés dans la flamme oxydante, se colorent en bleu: si l'on ajoute trop de sel de cobalt, la coloration devient d'un bleu tellement foncé, qu'elle paraît noire. Toutefois ce caractère, qui est précieux pour reconnaître l'alumine pure, cesse de se manifester sous l'influence d'un grand nombre de corps. La coloration bleue sert surtout à reconnaître l'alumine dans les silicates infusibles.

Si la substance qui contient de l'alumine est facilement fusible, on ne peut pas y reconnaître la présence de cette base au moyen de l'oxyde de cobalt; car alors il se forme toujours un verre bleu, bien qu'il n'y ait pas la plus légère trace d'alumine.

(M. H. ROSK.)

#### GLUCINIUM.

La glucine fond très-facilement avec le borax, et donne un verre qui devient d'un blanc de lait en se refroidissant; elle est aussi fusible dans le sel de phosphore. Chauffée avec de l'azotate de cobalt, dans la flamme d'oxydation, elle se colore en bleu grisâtre clair, ou en noir.

#### YTRIUM.

L'yttria ne change pas d'aspect quand on la chauffe à la flamme du chalumeau. Elle se dissout en grande quantité dans le borax, et donne, comme la glucine, un verre laiteux en se refroidissant. Elle n'est pas colorée par l'azotate de cobalt.

#### TERBIUM.

L'oxyde de terbium, à l'état de pureté, se comporte au chalumeau comme l'yttria.

## ERBIUM.

L'oxyde d'erbium, qui est jaune, prend une couleur plus claire, et acquiert une certaine transparence dans la flamme de réduction. Il se dissout lentement dans le borax et dans le sel de phosphore, en donnant un verre transparent, qui devient d'un blanc de lait par le refroidissement. Il ne fond pas avec le carbonate de soude, et n'est pas coloré par l'azotate de cobalt.

## ZIRCONIUM.

La zircone est infusible, comme la chaux et la magnésie; elle rend la flamme très-éclatante.

Elle fond facilement, lorsqu'on la chauffe avec le borax, en donnant un verre qui devient laiteux par le refroidissement, quand il a été saturé de zircone. La zircone fond plus difficilement dans le sel de phosphore, et donne un verre qui devient trouble. Elle ne fond pas avec le carbonate de soude, et se colore en violet sale par l'azotate de cobalt.

## THORIUM.

La thorine est infusible; elle se dissout en petite quantité dans le borax et dans le sel de phosphore; elle ne se dissout pas dans le carbonate de soude, et n'est pas colorée par l'azotate de cobalt.

## CÉRIUM.

Le protoxyde de cérium est transformé facilement par la flamme du chalumeau en sesquioxyde, qui ne s'altère pas dans la flamme de réduction.

L'oxyde de cérium fond avec le borax dans la flamme d'oxydation, et donne un verre rouge ou d'un jaune foncé; mais par le refroidissement, la couleur perd de son intensité, et devient d'un jaune pur. A un certain point de saturation, le verre peut devenir opaque: dans la flamme de réduction, sa couleur s'affaiblit beaucoup; et un verre qui ne serait devenu que jaune dans la flamme d'oxydation deviendrait incolore dans la flamme de réduction.

L'oxyde de cérium se comporte avec le sel de phosphore dans la flamme d'oxydation comme avec le borax; seulement la couleur disparaît complètement par le refroidissement. Dans la flamme de réduction, le verre est incolore à froid comme à chaud, ce qui distingue l'oxyde de cérium de l'oxyde de fer; et, de plus, le verre reste transparent, même lorsqu'il est saturé.

Chauffé avec le carbonate de soude, l'oxyde de cérium ne se dissout pas; le fondant est absorbé par le charbon, et le protoxyde de cérium



reste, avec un aspect blanc ou gris. Traité par l'azotate de cobalt, il ne change pas de couleur.

#### LANTHANE.

L'oxyde de lanthane n'éprouve aucune modification lorsqu'on le chauffe dans l'une ou l'autre flamme. Il forme, avec le borax et le sel de phosphore, un verre qui devient opaque par le refroidissement. Il n'est pas dissous par le carbonate de soude, et ne produit aucune coloration avec l'azotate de cobalt.

#### DIDYME.

L'oxyde de didyme n'est pas altéré dans la flamme oxydante, tandis qu'il passe du brun au gris dans la flamme de réduction ; il forme, avec le borax et le sel de phosphore, un verre transparent de couleur améthyste. Il ne se dissout pas dans le carbonate de soude, et n'est pas coloré par l'azotate de cobalt.

#### MANGANÈSE.

Les oxydes de manganèse ne sont pas fusibles, et deviennent bruns après la calcination. Fondus avec le borax dans la flamme oxydante, ils donnent un verre de couleur améthyste à chaud, et rouge un peu violacé à froid. Un excès d'oxyde produit un verre noir qui ne paraît transparent qu'en couches très-minces. Ce verre devient incolore dans la flamme de réduction, surtout sur le charbon et en présence de l'étain.

Le verre produit avec les oxydes de manganèse et le sel de phosphore est violet : avec le carbonate de soude, la perle acquiert une couleur d'un bleu vert que la flamme de réduction ne fait pas disparaître.

Quand la proportion d'oxyde de manganèse est trop faible pour colorer le verre, il suffit d'ajouter au mélange une petite quantité d'azotate de potasse. En général, on essaye les oxydes de manganèse avec la soude sur une lame de platine. La couleur verte du mélange (caméléon minéral) devient le principal indice de la présence du manganèse. Un dix millième de cet oxyde suffit pour colorer la soude en vert.

La présence de certains oxydes métalliques peut masquer ou modifier les caractères du manganèse.

L'oxyde de fer tend à ramener au jaune la couleur verte du caméléon ; et lorsqu'on calcine le mélange dans la flamme de réduction, sur un charbon, en présence d'une petite quantité d'étain, le verre, au lieu de devenir incolore, comme avec les oxydes de manganèse purs, conserve une teinte verte due à la formation du protoxyde de fer.

Les oxydes de manganèse, mêlés à de l'oxyde de cobalt et à de la silice, donnent un verre qui paraît bleu ; avec l'oxyde de chrome, la perle est d'un vert plus ou moins jaune.

Lorsque les oxydes de manganèse sont mêlés à des sulfures ou à des arséniures, il faut soumettre le mélange au grillage avant de l'essayer au chalumeau.

**FER.**

Le sesquioxyde de fer ne change pas lorsqu'on le chauffe à la flamme extérieure, mais il noircit et devient magnétique dans la flamme intérieure.

Au feu d'oxydation, l'oxyde de fer donne avec le borax un verre dont la couleur rouge sombre devient jaunâtre et quelquefois même disparaît entièrement par le refroidissement. Dans la flamme de réduction, la perle devient d'un vert bouteille ou d'un vert bleuâtre.

Quand l'oxyde de fer est mêlé aux oxydes de plomb, d'étain, de bismuth, d'antimoine, de zinc, etc., on le dissout dans le borax à la flamme de réduction, et l'on obtient un verre formé de borate de protoxyde de fer et de soude mêlé à des grains métalliques qu'on en sépare lorsque la perle est encore molle. La masse vitreuse, chauffée de nouveau au feu de réduction, donne une perle d'un vert bouteille ou d'un vert bleuâtre. La présence de l'étain facilite la transformation du sesquioxyde de fer en protoxyde.

Si le fer est mêlé avec du cobalt, on reconnaît la présence de ce dernier métal à la couleur bleue du verre après le refroidissement. La perle chauffée dans la flamme oxydante est verte, et présente des nuances diverses, soit à chaud, soit après le refroidissement, parce que la couleur jaune du sesquioxyde de fer produit du vert avec la couleur bleue due à l'oxyde de cobalt.

Lorsque le fer est uni à des sulfures ou à des arséniures, il faut griller le mélange avant de le traiter par le borax au feu d'oxydation; la couleur jaune du sesquioxyde de fer peut alors être facilement reconnue. Toutefois, si le fer était mêlé avec du cuivre, la couleur bleue produite par l'oxyde de cuivre formerait du vert avec la couleur jaune du peroxyde de fer. Quand ce cas se présente, on chauffe la perle sur du charbon à la flamme de réduction, jusqu'à ce que tout le cuivre se soit séparé à l'état métallique; la perle devient d'un vert bouteille, et acquiert plus de transparence par sa fusion avec l'étain.

Si le fer est mélangé avec du manganèse, la couleur que cet oxyde donne à la perle doit disparaître sur le charbon dans la flamme de réduction.

Quand l'oxyde de fer est mêlé avec de l'oxyde de chrome, on reconnaît ce dernier oxyde en chauffant le mélange avec du salpêtre et de la potasse dans la flamme oxydante. La masse traitée par l'eau donne une dissolution jaune de chromate de potasse, et laisse l'oxyde de fer à l'état de poudre insoluble.

Un mélange d'oxydes de fer et d'uranium se reconnaît en fondant avec

du bisulfate de potasse la matière à essayer ; on dissout la masse dans l'eau, et l'on y ajoute du carbonate de potasse en excès ; l'oxyde de fer est précipité, tandis que l'oxyde d'uranium reste dans la dissolution.

L'oxyde de fer, mêlé au tungstène et au titane, donne un verre jaune, quand on le fond dans la flamme oxydante, avec le sel de phosphore, parce que le tungstène et le titane forment eux-mêmes des verres d'un jaune clair dans la flamme oxydante ; mais, dans la flamme réductrice, le sel de phosphore forme avec ces métaux une perle d'un rouge de sang plus ou moins foncé.

#### CHROME.

L'oxyde de chrome donne avec le borax, dans la flamme d'oxydation, un verre jaune à chaud et vert bleuâtre à froid. Lorsque la proportion d'oxyde de chrome est considérable, la perle est d'un rouge foncé à chaud, jaune pendant le refroidissement, et d'un beau vert très-légèrement bleuâtre à froid. La perle devient verte dans la flamme de réduction, et conserve cette couleur après le refroidissement. L'addition de l'étain ne produit aucun changement.

Dans la flamme d'oxydation, l'oxyde de chrome donne avec le sel de phosphore un verre rougeâtre à chaud, d'un vert sale pendant le refroidissement, et d'un beau vert à froid. Les couleurs sont plus intenses dans la flamme de réduction.

L'oxyde de chrome se dissout dans le carbonate de soude et produit, dans la flamme oxydante, un verre brun foncé à chaud, jaune et transparent après le refroidissement. Ce verre devient opaque dans la flamme réductrice, et paraît vert à froid.

Les minerais dans lesquels la présence du chrome ne peut être directement constatée par les phénomènes de coloration sont fondus dans la flamme oxydante avec un mélange à poids égaux de carbonate de soude et de nitre. En peu de temps, tout le chrome passe à l'état de chromate de potasse.

On traite la masse par l'eau bouillante ; si la liqueur contient du manganate de potasse, elle passe rapidement du vert au violet : on fait bouillir cette dissolution avec de l'acide acétique, sans la séparer de la partie insoluble ; l'acide permanganique se décompose, et la liqueur devient jaunâtre ; on la décante, et l'on y ajoute de l'acétate de plomb qui produit un précipité jaune de chromate de plomb, facile à reconnaître.

Si la substance soumise à l'examen contenait du soufre ou du phosphore, le précipité de chromate serait mêlé de sulfate et de phosphat de plomb ; un essai avec le sel de phosphore indiquerait alors facilement la présence du chrome.

#### NICKEL.

L'oxyde de nickel se dissout facilement dans le borax, et donne un

verre orange ou rougeâtre qui devient jaune ou presque incolore par le refroidissement. Une proportion considérable d'oxyde de nickel donne pendant la fusion un verre opaque et brun, qui devient rouge sombre et transparent par le refroidissement.

A la flamme de réduction, le verre devient grisâtre par l'interposition de parcelles métalliques de nickel.

Le sel de phosphore se comporte comme le borax. Sur le charbon, quand on ajoute de l'étain, la réduction est rapide, et le nickel se réunit à l'étain pour former un bouton.

La soude ne dissout pas l'oxyde de nickel ; en présence d'une grande quantité de soude, cet oxyde est réduit facilement et donne une poudre métallique blanche, brillante, qui est attirée par l'aimant.

#### COBALT.

L'oxyde de cobalt fond aisément dans le borax, et forme avec ce réactif un verre transparent d'une belle couleur bleue. Il suffit d'une très-faible quantité d'oxyde de cobalt pour colorer les fondants en bleu : si la proportion de cet oxyde était trop forte, le verre paraîtrait noir.

Le fer mêlé au cobalt tend à donner une perle colorée en vert ; pour reconnaître alors avec certitude la présence du cobalt, on chauffe l'essai avec un fondant que l'on renouvelle plusieurs fois ; le fer, étant plus oxydable que le cobalt, s'oxyde le premier, et entre en dissolution dans le fondant, tandis que le cobalt s'oxyde en dernier lieu, et finit par donner une perle d'un bleu pur.

S'il se trouvait dans l'essai une certaine quantité de nickel et de cuivre, ces deux métaux s'oxyderaient après le cobalt et altéreraient la teinte bleue de la perle ; il suffit de chauffer la perle avec du charbon, à la flamme de réduction, pour faire passer le nickel et le cuivre à l'état métallique ; la perle reprend alors sa teinte d'un bleu pur.

Les sels de cobalt, traités par la soude sur le charbon, sont réduits en une poudre grise, magnétique, qui est du cobalt métallique.

Il est plus facile, au moyen du chalumeau, de retrouver la présence de petites quantités de cobalt dans l'oxyde de nickel, que réciproquement de retrouver des traces d'oxyde de nickel dans l'oxyde de cobalt. D'après M. Plattner, le meilleur moyen d'obtenir ce dernier résultat est le suivant :

L'oxyde de cobalt à analyser est dissous sur le fil de platine dans la perle de borax jusqu'à saturation et opacité complète ; on sépare la perle, et, suivant qu'on suppose plus ou moins d'oxyde de nickel dans l'oxyde de cobalt, on prépare une ou deux perles semblables, on les fond, dans une petite cavité faite sur le charbon, avec un petit bouton d'or pur d'environ 50 milligrammes, et l'on maintient le tout au feu de réduction assez longtemps pour que tout l'oxyde de nickel soit réduit à l'état métallique. Après le refroidissement, on sépare le bouton d'or de

la gangue, et on le traite par le sel de phosphore sur le charbon au feu d'oxydation. Si la perle de borax n'était pas saturée d'oxyde de cobalt, on n'obtient une perle qui n'est colorée que par l'oxyde de nickel; elle est brun rougeâtre à chaud et devient jaune après le refroidissement. Si cependant il s'était réduit un peu d'oxyde de cobalt, comme ce métal s'oxyde plus facilement que le nickel, on obtient une perle bleue qui n'est colorée que par l'oxyde de cobalt seul, ou une perle verte lorsqu'il y a un peu de nickel qui s'est oxydé. Dans les deux cas, on sépare la perle du bouton d'or, et l'on traite ce dernier par une autre perle de sel de phosphore au feu d'oxydation, jusqu'à ce que la perle paraisse colorée. Si la perle de borax n'était pas d'abord fortement sursaturée, on n'obtient qu'une perle colorée par l'oxyde de nickel, bien qu'il n'y eût dans l'oxyde de cobalt qu'une trace d'oxyde de nickel. Si l'oxyde de cobalt en était exempt, la perle de sel de phosphore reste complètement incolore.

(M. H. ROSE.)

#### URANIUM.

Le sesquioxyde d'uranium se comporte comme l'oxyde de fer quand on le chauffe avec du borax; seulement la coloration est plus faible dans la flamme d'oxydation, et plus intense dans la flamme de réduction.

Pour une forte saturation, la perle devient d'un jaune d'émail par une insufflation intermittente, ce qui n'arrive pas au sesquioxyde de fer.

Chauffé dans cette dernière flamme avec le sel de phosphore, l'oxyde d'uranium forme une perle limpide, qui est jaune à chaud et d'un vert jaunâtre à froid. Cette perle prend, dans la flamme de réduction, une couleur verte, dont l'intensité augmente par le refroidissement.

L'oxyde d'uranium, calciné avec un grand excès de carbonate de soude, pénètre dans l'intérieur du charbon, sans toutefois se réduire à l'état métallique. Il n'est pas coloré par l'oxyde de cobalt.

Lorsque le sesquioxyde d'uranium est pur, on le reconnaît facilement en le chauffant avec le sel de phosphore; mais quand il contient des oxydes de fer et de titane, on doit fondre avec du bisulfate de potasse la substance réduite en poudre fine, traiter par l'eau la masse fondue, et y ajouter un excès de carbonate de potasse, qui ne dissout que l'oxyde d'uranium.

Si la substance contient du cuivre, on sépare ce métal en chauffant l'essai sur le charbon dans la flamme de réduction, avec du carbonate de soude, du borax et une très-petite quantité d'argent pur, jusqu'à ce que tout le cuivre soit réduit et allié à l'argent. Les scories qui contiennent, outre l'oxyde d'uranium, des oxydes non réductibles, sont séparées du culot métallique, et dissoutes dans l'acide azotique.

Le carbonate d'ammoniaque, versé en excès dans cette dissolution, dissout l'oxyde d'uranium et le sépare ainsi des autres oxydes dont les carbonates sont insolubles dans ce réactif.

## ZINC.

La manière dont les sels de zinc se comportent au chalumeau a été traitée avec les développements suffisants à l'occasion des *caractères distinctifs des sels de zinc*, p. 600.

## CADMIUM.

Lorsque le zinc est mêlé à du cadmium, ce dernier métal produit d'abord un oxyde d'un rouge brun sur lequel l'oxyde de zinc vient se déposer.

L'oxyde de cadmium, chauffé à la flamme de réduction, disparaît en quelques instants en laissant sur le charbon une trace rouge ou d'un jaune orangé. On reconnaît ainsi la présence d'un ou deux centièmes de cadmium dans le zinc.

Le cadmium étant beaucoup plus volatil que le zinc, le plomb, l'antimoine et le bismuth, si l'on chauffe modérément du cadmium contenant un ou plusieurs de ces métaux, on remarque au bout de peu de temps à côté de l'essai un dépôt rouge-brun d'oxyde de cadmium.

Le borax dissout une très-grande quantité d'oxyde de cadmium, et produit un verre transparent dont la couleur jaunâtre disparaît en grande partie par le refroidissement. Si la proportion d'oxyde de cadmium ajouté est plus forte, la perle peut devenir d'un blanc laiteux par une insufflation intermittente, et si la quantité d'oxyde de cadmium est plus grande encore, la perle devient même d'un blanc d'émail.

L'oxyde de cadmium et ses combinaisons se dissolvent en forte proportion dans le sel de phosphore et forment une perle claire qui paraît jaunâtre à chaud dans la flamme extérieure et devient incolore par le refroidissement, lorsque la quantité de substance ajoutée est très-considérable. La perle devient laiteuse par le refroidissement, si la proportion d'oxyde de cadmium est plus considérable encore. Dans la flamme intérieure avec le sel de phosphore, l'oxyde de cadmium est réduit lentement et complètement. Quand on ajoute de l'étain au sel de phosphore, on accélère la réduction du cadmium qui se dépose sur le charbon à l'état d'oxyde brun.

(BERZELIUS ET PLATTNER.)

## TANTALE.

Au chalumeau, l'acide tantalique n'est pas modifié.

Il se dissout en grande quantité dans le sel de phosphore et produit une perle claire, incolore. Cette perle ne subit aucun changement dans la flamme intérieure. Par une très-forte addition d'acide tantalique et par une insufflation soutenue, elle prend une couleur jaune clair excessivement faible, difficile à observer et qui disparaît par le refroidissement. Une addition de sulfate de fer ne rend pas la perle rouge de sang dans la flamme intérieure.

L'acide tantalique donne sur le fil de platine, avec le borax, lorsqu'il y est dissous en petite quantité, une perle claire incolore, qui ne peut pas devenir opaque par une insufflation intermittente. Si l'on ajoute à la perle de borax une plus grande quantité d'acide tantalique, il se dissout et forme une perle claire, mais qui devient opaque par une insufflation intermittente. Dans ce dernier cas, la perle peut cependant redevenir claire, par une insufflation soutenue, et rester claire après le refroidissement. Si l'on ajoute une plus grande quantité d'acide, la perle devient opaque. Dans la flamme intérieure, la couleur n'est pas modifiée.

L'acide tantalique, fondu avec la soude sur le charbon, produit une effervescence; mais il ne fond pas en une perle et n'éprouve pas de réduction.

On peut retrouver quelquefois une faible quantité d'acide stannique mélangé à l'acide tantalique, en le traitant à la flamme de réduction par la soude sur le charbon. Par la lévigation du charbon et de l'acide tantalique non réduit, on obtient de l'étain métallique; mais il est nécessaire, dans ce cas, d'ajouter à la soude une petite quantité de borax.

(M. H. ROSE.)

Chauffé avec l'azotate de cobalt, l'acide tantalique prend une teinte d'un gris clair à chaud, et devient rose en se refroidissant. La présence d'un alcali communique au mélange une couleur d'un noir bleuâtre.

#### NIOBIUM.

Par l'action de la flamme du chalumeau, surtout de la flamme intérieure, l'acide *hyponiobique* devient jaune verdâtre; mais, dès que l'insufflation cesse, il reprend sa couleur ordinaire.

Avec le sel de phosphore, l'acide hyponiobique se dissout en grande quantité dans la flamme extérieure et donne une perle claire incolore. Dans la flamme intérieure, la perle est aussi claire et incolore lorsque l'acide n'est pas en proportion considérable. Dans le cas contraire, la perle est violette dans la flamme intérieure, et lorsqu'on ajoute une très-grande quantité d'acide, la perle est d'un bleu pur. Cette couleur bleue se produit non-seulement sur le charbon, mais aussi sur le fil de platine. Dans la flamme extérieure, la perle devient facilement incolore. Mais les différentes modifications de l'acide hyponiobique se comportent d'une manière variable au chalumeau avec le sel de phosphore. On obtient une perle bleu pur dans la flamme intérieure, seulement avec un acide résultant de la décomposition de l'hypochlorure de niobium au moyen de l'eau. Si l'acide hyponiobique a été préparé par la fusion avec le sulfate de potasse, on obtient une perle brune. Cette perle ne peut pas passer au bleu ni même au violet dans la flamme extérieure; par une longue insufflation dans cette même flamme, la perle devient incolore.

Une addition de sulfate de fer rend la perle rouge de sang foncé dans la flamme intérieure.

L'acide hyponiobique se dissout dans le borax et forme une perle claire, qui devient opaque si la quantité d'acide est assez grande et si l'insufflation est intermittente.

Avec la soude, l'acide hyponiobique se comporte comme l'acide tantalique. On y reconnaît de la même manière la présence de l'acide stannique.

Au chalumeau, l'acide niobique ne se modifie pas ; il devient seulement grisâtre par l'action de la chaleur ; mais, en se refroidissant, il reprend sa couleur blanche ordinaire.

Il se dissout en grande quantité dans le sel de phosphore à la flamme extérieure et donne une perle claire, incolore. Dans la flamme intérieure, la perle reste claire, mais devient brune. Cette coloration peut être produite sur le charbon et sur le fil de platine.

L'acide niobique, en quelque proportion qu'on l'ajoute, ne peut pas donner une perle bleue dans la flamme intérieure avec le sel de phosphore. Si l'on ajoute du sulfate de fer, la perle brune formée par l'acide niobique avec le sel de phosphore devient rouge de sang.

Avec le borax, l'acide niobique se comporte comme l'acide tantalique. Dans la flamme intérieure, la perle ne devient pas brune, au moins sur le fil de platine.

Avec la soude, l'acide niobique offre les mêmes réactions que l'acide tantalique. On retrouve encore, dans cet acide, des traces d'acide stannique, comme il a été indiqué pour l'acide tantalique.

(M. H. ROSE.)

#### TUNGSTÈNE.

L'acide tungstique ne change pas d'aspect quand on le chauffe à une température modérée dans la flamme d'oxydation ; mais il devient noir, sans se fondre, dans la flamme de réduction. Il donne avec le borax, au milieu de la flamme oxydante, un verre transparent qui est jaune à chaud et devient blanc à froid en prenant l'aspect d'un émail ; si la proportion d'acide tungstique est faible, le verre est incolore dans la flamme de réduction ; mais, avec un excès d'acide tungstique, le verre devient jaune à chaud et brun foncé à froid. Ces couleurs sont plus foncées quand on opère sur le charbon, surtout avec addition d'étain.

L'acide tungstique se dissout en grande quantité dans le sel de phosphore et devient d'un jaune clair dans la flamme oxydante si la saturation est complète.

Dans la flamme de réduction, le sel de phosphore dissout l'acide tungstique en se colorant en bleu. En présence du fer, le verre refroidi est d'un rouge de sang ; et suivant les proportions de fer la perle devient bleue ou verte.

L'acide tungstique se dissout avec effervescence dans le carbonate de soude en donnant un verre de couleur foncée qui devient cristallin et blanc, ou jaunâtre par le refroidissement.



L'acide tungstique se réduit lorsqu'on le chauffe avec du carbonate de soude dans la flamme désoxydante.

## MOLYBDÈNE.

Voir pour les réactions de l'acide molybdène au chalumeau ce qui a été dit sur ce sujet à l'article *acide molybdique*, page 731.

## VANADIUM.

Voir *acide vanadique*, page 761.

## ÉTAIN.

Le protoxyde d'étain anhydre ou hydraté brûle comme de l'amadou en se changeant en acide métastannique. Il fond, mais très-difficilement, avec le borax et le sel de phosphore, et produit un verre transparent. Les sels d'étain donnent sur le charbon, avec le carbonate de soude, et plus facilement avec le cyanure de potassium, un culot blanc d'étain métallique, très-fusible et malléable. Ce culot, séparé de la scorie qui l'enveloppe, et chauffé sur un charbon dans la flamme oxydante, se recouvre d'une croûte blanche non volatile.

Lorsque l'étain est mêlé avec du fer, on traite le mélange à la flamme de réduction sur le charbon, avec un mélange de borax et de soude; la scorie retient l'oxyde de fer, tandis qu'on obtient un grain d'étain métallique.

Le traitement par la soude, au feu de réduction, permet de reconnaître un douzième d'étain dans certains minerais de tantale, de titane et d'uranium.

L'acide stannique peut être réduit sur le charbon dans la flamme intérieure du chalumeau, mais il faut pour cela une insufflation pendant longtemps soutenue. La réduction s'opère bien plus facilement au moyen de la soude, avec addition de borax, comme pour les combinaisons de protoxyde d'étain. L'acide stannique, humecté avec une dissolution d'azotate de cobalt et chauffé, se colore en bleu verdâtre.

(M. H. ROSE.)

## TITANE.

L'acide titanique ne change pas d'aspect quand on le chauffe sans fondant. On peut, par suite, retrouver de petites quantités d'oxyde d'étain dans l'acide titanique, en le traitant par la soude sur le charbon à la flamme intérieure, et séparant de l'étain réduit, par les lavages successifs, le charbon avec l'acide titanique. Si ce dernier contenait du sesquioxyde de fer, il serait bon de le séparer préalablement, ou d'empêcher sa réduction en ajoutant à la soude un peu de borax.

L'acide titanique donne avec le borax, dans la flamme oxydante,

un verre qui paraît jaune à chaud, quand il est chargé d'acide titanique, et qui est incolore à froid. Le verre prend, avec un excès d'acide titanique, l'aspect de l'émail : il devient jaune clair dans la flamme de réduction, s'il ne renferme qu'une petite quantité de titane; mais, s'il en contient beaucoup, il acquiert une couleur d'un jaune foncé. Une sursaturation produirait un émail bleuâtre. Plusieurs combinaisons d'acide titanique, comme celle que l'on connaît sous le nom de *titanite* (sphène), ne donnent pas de coloration bleue à la flamme intérieure avec le borax, et n'en produisent qu'avec le sel de phosphore.

Dans la flamme d'oxydation, l'acide titanique se comporte avec le sel de phosphore comme avec le borax; mais dans la flamme de réduction, le verre obtenu avec le sel de phosphore paraît jaune à chaud, et en se refroidissant, il devient d'abord rouge et ensuite d'un beau violet. Un grand excès d'acide titanique rend le verre opaque, mais ne donne pas d'émail. Lorsque l'acide titanique contient du fer, la perle paraît d'un brun jaune ou d'un brun rouge après le refroidissement; mais une addition d'étain fait disparaître sa couleur.

L'acide titanique ne peut pas être confondu avec les oxydes de manganèse et de cobalt, parce qu'il donne avec le sel de phosphore une couleur bleue ou violette, seulement dans la flamme intérieure; en effet, l'oxyde de manganèse ne donne au sel de phosphore la coloration violette ou bleue que dans la flamme extérieure, tandis que, pour les sels de cobalt, la coloration a lieu tant dans la flamme de réduction que dans la flamme d'oxydation.

L'acide titanique se dissout avec effervescence dans le carbonate de soude en donnant un verre jaune foncé que le charbon n'absorbe pas, et qui devient grisâtre ou blanc après le refroidissement.

Chauffé avec la dissolution d'azotate de cobalt, l'acide titanique devient jaune-verdâtre; mais la couleur n'est pas aussi belle qu'avec l'oxyde de zinc.

(BERZELIUS.)

Il existe un grand nombre d'oxydes qui masquent les caractères du titane avec les fondants; mais on peut toujours reconnaître ce métal, fût-il en très-petite quantité, par le procédé suivant :

On fond la substance réduite en poudre très-fine, avec 6 ou 8 fois son poids de bisulfate de potasse; la fusion doit être opérée en plusieurs fois dans une petite cuiller de platine; on fait bouillir la masse fondue avec une petite quantité d'eau, et on laisse déposer les matières non dissoutes. La dissolution décantée est sursaturée par quelques gouttes d'acide azotique dans une petite capsule de porcelaine et portée à l'ébullition avec 5 ou 6 fois son poids d'eau. L'acide titanique se précipite peu à peu sous la forme d'une poudre blanche qu'on recueille sur un petit filtre, et qu'on lave avec quelques gouttes d'acide azotique faible : on examine ensuite les caractères de l'acide titanique par les moyens que nous avons indiqués.

## ANTIMOINE.

A ce qui a été dit, page 847, à l'article *protoxyde d'antimoine*, nous ajouterons les considérations suivantes, sur la manière dont on reconnaît la présence de l'antimoine dans un alliage.

L'antimoine allié à d'autres métaux se reconnaît au dépôt blanc qu'il forme quand on le chauffe. Si l'alliage contient des métaux volatils, tels que le plomb et le bismuth, ces derniers métaux se déposent à l'état d'oxydes avec l'oxyde d'antimoine ; en soumettant ce dépôt à l'action de l'acide borique, dans la flamme de réduction, à une température peu élevée, on obtient un résidu d'antimoine pur que l'on reconnaît aux caractères ordinaires, et surtout en le dissolvant, à la flamme d'oxydation, dans le sel de phosphore, et en soumettant pendant un instant la perle avec un peu d'étain à la flamme de réduction.

Lorsque l'antimoine est allié à une proportion considérable de cuivre, on obtient un verre gris foncé ou noir dont on peut chasser entièrement l'antimoine par une forte chaleur ; la coloration due au cuivre apparaît en dernier lieu.

Pour reconnaître un mélange de sulfure d'antimoine et de sulfure d'arsenic, on le chauffe dans un tube de verre fermé par un bout ; ce dernier sulfure se volatilise, et bientôt il ne reste plus qu'une masse noire de sulfure d'antimoine. On coupe la partie inférieure du tube, et l'on essaie le résidu qu'il contient en le chauffant dans un tube ouvert par les deux bouts. Il se produit un dégagement d'acide sulfureux et un dépôt blanc d'oxyde d'antimoine.

## BISMUTH.

Le bismuth chauffé sur un charbon donne un oxyde d'un jaune orangé foncé, qui devient jaune-citron par le refroidissement, et blanc bleuâtre quand il est en couches très-minces.

Une petite quantité d'oxyde de bismuth forme, avec le borax, une perle jaune à chaud et incolore à froid.

Si cet oxyde est en excès, il donne une perle d'un rouge-jaunâtre à chaud, qui devient jaune et opaline en se refroidissant. Traité par le borax sur le charbon dans la flamme réductrice, ce verre devient d'abord gris et opalin ; il subit ensuite une sorte d'ébullition jusqu'à ce que le bismuth se soit volatilisé, et redevient limpide. Cette réaction s'opère plus rapidement par l'addition d'un peu d'étain.

L'oxyde de bismuth, mêlé au sel de phosphore, se dissout dans la flamme oxydante, en donnant un verre clair et incolore. Un excès d'oxyde de bismuth produit un verre jaune à chaud, qui devient incolore, et se trouble par le refroidissement. Dans la flamme de réduction, ce verre est incolore à chaud ; mais à froid, il est d'un gris noir et opaque.

L'oxyde de bismuth est presque immédiatement réduit par le carbo-

nate de soude sur le charbon. Il n'est pas coloré par l'azotate de cobalt.

## PLOMB.

Voir, page 920, ce qui a été dit sur la manière dont le protoxyde de plomb se comporte au chalumeau.

## CUIVRE.

L'oxyde de cuivre, exposé au feu d'oxydation se fond en un globule noir qui s'étend peu à peu sur le charbon. Au feu de réduction, l'oxyde de cuivre est réduit et affecte la couleur rouge brillante qui caractérise le cuivre métallique ; mais aussitôt que l'insufflation cesse, la surface de ce métal s'oxyde de nouveau et devient brune : à une température très-élevée, les parcelles de cuivre se réunissent et donnent un grain métallique rouge.

Le bioxyde de cuivre se dissout dans le borax et lui communique une couleur verte à chaud et bleue à froid. Si la quantité d'oxyde de cuivre est considérable, la perle est d'un vert si foncé à chaud, qu'elle paraît opaque ; mais, par le refroidissement, elle redevient transparente et d'un bleu verdâtre. Dans la flamme de réduction, ce verre se décolore d'abord, et prend ensuite une teinte rouge en devenant opaque. Le cuivre métallique se sépare après une calcination prolongée, et la perle devient incolore.

L'oxyde de cuivre se comporte avec le sel de phosphore comme avec le borax ; seulement les colorations sont moins intenses qu'avec ce dernier sel.

Chauffé sur le fil de platine avec le carbonate de soude, l'oxyde de cuivre forme une perle limpide et verte qui perd sa couleur et devient opaque par le refroidissement. Ce verre est réduit sur le charbon et laisse déposer le cuivre qu'il contient.

Lorsque l'oxyde de cuivre est mêlé aux oxydes d'antimoine, de bismuth et de plomb, la perle ne présente plus avec netteté le caractère distinctif du cuivre ; elle devient d'un gris foncé dans la flamme de réduction.

Alors il faut soumettre le mélange, sur le charbon, à la flamme oxydante, pour en éliminer par la volatilisation la plus grande partie de l'antimoine, du bismuth et du plomb. On ajoute un peu d'acide borique au mélange qu'on chauffe dans la flamme de réduction. L'oxyde de plomb reste en dissolution dans l'acide borique, tandis que le bismuth et l'antimoine sont volatilisés. Le verre présente ensuite avec le sel de phosphore les caractères de l'oxyde de cuivre.

Pour reconnaître une très-petite quantité de cuivre allié à l'étain, on chauffe l'alliage dans la flamme d'oxydation avec le sel de phosphore sur un charbon. Comme l'étain s'oxyde et se dissout le premier, on arrive assez facilement, par des traitements successifs, à obtenir un culot métallique, contenant tout le cuivre de l'alliage, et seulement des traces

d'étain. Le culot est ensuite traité par le sel de phosphore à la manière ordinaire.

Lorsque le cuivre se rencontre dans les pyrites martiales ou dans des combinaisons salines en trop petite quantité pour qu'il soit possible de le reconnaître par les procédés qui viennent d'être indiqués, on mêle la substance préalablement grillée avec 2 parties de carbonate de soude, 1 partie de borax et quelques millièmes de plomb. Ce mélange est soumis à la flamme de réduction; le cuivre qu'il contient s'allie au plomb, et forme un culot qu'on essaie, comme on l'a indiqué précédemment, par l'acide borique et le sel de phosphore.

Quand le cuivre et le fer se rencontrent ensemble dans une même matière, on les réduit dans le même essai en particules distinctes, que l'on peut reconnaître à leur couleur, et séparer avec le barreau aimanté.

Les composés de cuivre colorent en vert intense la flamme extérieure. Quand ils sont mêlés à beaucoup de plomb, la flamme est bleue dans le centre, et verte sur les bords. Lorsque la coloration n'est pas apparente, il faut réduire en poudre fine la substance à analyser, la mouiller avec de l'acide chlorhydrique, et la porter dans la flamme intérieure qui se colore en bleu d'azur, en bleu verdâtre, et quelquefois en bleu rougeâtre.

#### MERCURE.

Toutes les combinaisons mercurielles sont réduites, quand on les chauffe avec du carbonate de soude ou de la soude caustique. L'essai se fait dans un petit tube fermé par un bout.

Le mercure se volatilise et se dépose sur les parties froides du tube en lobules qu'il est impossible de confondre avec d'autres métaux. Lorsque la quantité de mercure mise en liberté est très-faible, on introduit dans le tube une feuille d'or suspendue à un fil de fer; si la substance contient du mercure, l'or est blanchi par la vapeur de ce métal.

#### ARGENT.

Nous avons déjà fait connaître (page 1141) les caractères fournis par l'oxyde d'argent, lorsqu'on le soumet à l'action du chalumeau; nous ajouterons seulement ce qui suit sur la manière dont l'argent se comporte au chalumeau en présence des métaux auxquels il peut être allié.

L'argent, allié à des métaux oxydables ou volatils, se sépare à l'état métallique, quand on calcine l'alliage sur le charbon ou dans une coupelle faite avec des cendres d'os.

L'arsenic peut être complètement séparé de l'argent par le grillage; mais lorsque ce métal est allié au tellure, il est nécessaire de traiter le mélange sur le charbon, par une grande quantité de plomb, au feu d'oxydation.

Si l'argent est combiné avec beaucoup d'or, on traite l'alliage par le sel de phosphore qui dissout l'argent en donnant un verre jaune.

Lorsque des métaux fixes et facilement oxydables sont unis à l'argent, on les sépare en traitant le mélange par le borax dans la flamme oxydante. L'argent reste, tandis que les oxydes étrangers se dissolvent.

Pour reconnaître l'argent dans des sulfures, il faut les traiter sur le charbon, dans la flamme de réduction, par le plomb et le borax. On obtient un plomb argentifère qu'on passe ensuite à la coupelle.

## OR.

L'oxyde d'or est facilement réduit quand on le chauffe seul ou avec des fondants.

Quand on expose, à une haute température, des alliages d'or avec des métaux volatils, ces derniers se réduisent en vapeurs et se déposent sur le charbon en se séparant de l'or.

Le plomb est séparé de l'or par la coupellation.

Le cuivre se reconnaît en traitant l'alliage par le sel de phosphore, sur le charbon, dans la flamme d'oxydation : on le sépare de l'or par la coupellation avec du plomb. L'argent, s'il s'en trouve dans l'alliage, reste uni à l'or. Lorsque le grain est jaune, la proportion d'argent est très-faible, et l'on peut constater sa présence au moyen du sel de phosphore dans la flamme d'oxydation (voy. *Argent*). Si le grain métallique est blanc, on le traite par l'acide azotique, qui dissout l'argent et laisse l'or sous la forme d'une poudre brune ou noire. Toutefois, si le grain se colore en noir sans devenir pulvérulent, on doit le fondre avec de l'argent avant de le faire bouillir avec l'acide azotique.

Le résidu fondu seul ou avec le borax donne un grain d'or d'un jaune pur.

## PLATINE, PALLADIUM, RHODIUM, IRIDIUM, RUTHÉNIUM.

Ces métaux sont infusibles et inoxydables. Ils ne se dissolvent pas dans les fondants. Leurs oxydes sont facilement réductibles par la chaleur.

Quand on les passe à la coupelle avec du plomb pur, ils entrent d'abord en fusion, mais ils se déposent ensuite sur le bassin de la coupelle en poudre plus ou moins agglomérée, lorsque le plomb s'est entièrement oxydé ; on peut juger jusqu'à un certain point, d'après l'aspect de la coupelle, de la nature et de la proportion des métaux oxydables qui se trouvaient dans l'alliage.

## OSMIUM.

L'oxyde d'osmium  $\text{OsO}_3$  se change en acide osmique dans la flamme d'oxydation ; il est facilement ramené à l'état métallique dans la flamme de réduction. Lorsqu'on le chauffe, il se transforme rapidement en acide osmique, qui se volatilise dans la flamme oxydante en exhalant une odeur piquante caractéristique.

L'osmium, chauffé dans la flamme oxydante, agrandit la flamme et augmente son éclat.

# DE L'ACTION DES MÉTALLOIDES SUR LE VERRE

ET DE LA PRÉSENCE

DES SULFATES ALCALINS DANS TOUS LES VERRES DU COMMERCE.

---

On sait depuis une époque très-reculée que le verre est coloré en jaune par le charbon et le soufre, mais on ignore comment il se comporte en présence des autres métalloïdes. C'est pour combler cette lacune que M. Pelouze a entrepris le travail dont voici le résumé succinct.

Les expériences ont été faites pour la plupart dans les fours Siemens de la manufacture des glaces de Saint-Gobain, qui ont sur les fours à grille un avantage considérable. Éloignés des générateurs dans lesquels se produisent les gaz combustibles, les creusets qu'on y place ne sont pas exposés à recevoir les poussières de toutes sortes, les cendres, et particulièrement les éclats de pyrite qui jaillissent de la houille, quand celle-ci est brûlée directement sur la grille à côté des creusets ouverts contenant la composition qui, par sa fusion, donne le verre.

Les creusets étaient formés d'argile blanche réfractaire d'une qualité telle, qu'on pouvait la considérer comme étant sensiblement de la même nature que les matières qui entrent dans la composition du verre. Les belles argiles, en effet, ne sont formées pour ainsi dire que de silice et d'alumine, et si on ne fait pas entrer directement cette dernière dans le verre, on sait qu'elle peut y être introduite sans en altérer notablement les qualités générales.

Cependant, pour éviter encore davantage toute cause d'erreur, pour ne pas courir le risque de rencontrer dans l'argile des traces de pyrites, on opérait souvent dans des vases de platine protégés par des creusets d'argile, dans lesquels ils étaient placés. Ils étaient exposés à une chaleur excessivement intense, car à côté de ces vases se trouvaient les creusets servant à la fabrication courante du verre à glace.

Enfin on plaçait dans le même four, et à côté des mélanges en expérience, un second creuset qui contenait le mélange vitrifiable ordinaire et qui servait de *témoin*.

*Verre au charbon.* — Pour colorer en jaune le verre, au moyen du charbon, on fait un mélange ou *composition A* avec :

Sable blanc.....	250 parties
Spath calcaire. ....	50 —
Sel de soude au titre de 85 degrés....	100 —
Charbon de bois. ....	2 —

Au bout de quelques heures, le verre étant fondu et affiné, le creuset est retiré du four et refroidi. Il contient une masse vitreuse d'apparence homogène, colorée en jaune foncé.

On peut, pour obtenir un verre plus réfractaire et moins sensible aux influences atmosphériques, élever la proportion de sable de 250 à 290 parties.

On admet généralement que la coloration du verre par le charbon est due à ce qu'une petite quantité de ce corps se trouve en dissolution ou dans un grand état de division, dans le verre.

*Verre au soufre.* — Sa préparation est la même que la précédente; sa couleur jaune est identique avec celle du verre au charbon, et il serait impossible de les distinguer l'un de l'autre.

On peut augmenter la proportion de soufre à cause de sa volatilité et de sa combustibilité beaucoup plus faciles que celles du charbon. Avec 6 grammes de fleur de soufre, on obtient un verre de la même nuance que celle fournie par 2 grammes de charbon.

Quelques verriers pensent que le verre coloré par le soufre supporte moins longtemps que le verre au charbon la double influence de l'air et d'une température blanche; mais il a été impossible de saisir sous ce rapport la plus légère différence. Les deux verres ont été maintenus en fusion pendant plusieurs jours, sans que leur teinte se soit affaiblie sensiblement.

*Verre au silicium.* — On a soumis à la fusion le mélange suivant :

Sable blanc.....	250 gr,00
Carbonate de soude à 90 degrés.....	100 00
Spath calcaire.....	50 00
Silicium.....	2 50

Au bout de quelques heures le verre était affiné. Il était coloré en jaune et il était impossible de le distinguer des deux précédents.

*Verre au bore.* — Même mélange, le silicium étant seulement remplacé par 2 grammes de bore.

Fusion et affinage faciles; verre d'une belle couleur jaune, comme ceux dont il vient d'être question.

Le silicium et le bore étaient cristallisés et d'une grande pureté.

*Verre au phosphore.* — Le phosphore amorphe et pulvérulent, mêlé même en proportion considérable à la composition A, ne communique aucune couleur à la matière vitrifiée. Tous mes efforts tendant à obtenir un résultat positif ont échoué, sans doute parce que le phosphore se volatilisait entièrement ou se brûlait; mais si l'on fait agir sur la composition A le phosphore de chaux, sous le poids de 5 à 6 grammes, le phosphore cesse de se volatiliser, et il fournit un exemple de plus de la production d'un verre jaune, absolument semblable à ceux, déjà en assez grand nombre, que l'on vient de signaler.

*Verre à l'aluminium.* — La présence d'une proportion même très-petite d'aluminium, dans la composition, rend le verre d'une fusion et



surtout d'un affinage très-difficile. Cependant, avec beaucoup de temps et de soins, on parvient à avoir un verre homogène, bien fondu, transparent, sans beaucoup de bulles ou *bouillons*, et l'on remarque encore que sa couleur est jaune, comme celle des verres précédents.

Si l'on fait maintenant la récapitulation des corps simples qui produisent avec les verres blancs du commerce une couleur jaune, on trouve parmi les métalloïdes : le carbone, le soufre, le silicium, le bore, le phosphore ; et l'aluminium parmi les métaux (1).

On était d'abord porté à croire que cette coloration constamment identique pouvait bien être due au silicium, le seul de ces corps simples qui fasse nécessairement partie du verre, mais les expériences qui suivent ont bientôt démontré qu'il fallait chercher ailleurs l'interprétation de ces singuliers phénomènes.

*Action de l'hydrogène sur le verre.* — L'hydrogène purifié par les moyens les plus énergiques colore le verre en jaune, à une température rouge. Si l'on fait passer ce gaz dans un tube de porcelaine contenant une nacelle de platine remplie de fragments de verre, celui-ci, porté à une température qui n'a pas besoin d'être très-élevée et refroidi dans le courant même d'hydrogène, affecte une couleur jaune moins belle et surtout moins intense qu'avec le charbon, le bore, etc., mais qui est cependant très-nette.

Si quelque chose doit étonner, c'est que cette réaction n'ait jamais été signalée, car les réductions par l'hydrogène, dans des tubes de verre, se font fréquemment dans les laboratoires.

La réduction de la silice par l'hydrogène paraissant impossible, surtout à une chaleur peu élevée, et la coloration du verre sous l'influence de ce gaz étant cependant semblable à celle opérée par les nombreux métalloïdes déjà cités, cette curieuse expérience faisait assez voir qu'il fallait recourir à d'autres explications. On les trouve dans la présence des sulfates alcalins dans les verres du commerce.

Si on fait passer au rouge de l'hydrogène sur du verre réduit en poudre fine, en choisissant de préférence les échantillons qui contiennent le plus de sulfate, il est facile de constater que cette réaction donne naissance à un sulfure alcalin.

En fondant la composition A avec quelques centièmes de son poids de sulfate de soude, et la soumettant à un courant d'hydrogène, on obtient un verre d'un jaune excessivement foncé, dans lequel on reconnaît facilement l'odeur, la saveur et toutes les propriétés d'un sulfure alcalin.

L'explication prenait donc, par ces nouveaux faits, un caractère de certitude. Toutefois, avant d'aller plus loin, on voulut répéter et multiplier ces expériences sur la présence et la proportion des sulfates contenus dans tous les verres du commerce, sans exception.

Les verres dans lesquels on a cherché de nouveau la présence du

(1) Il a été impossible d'obtenir un verre coloré avec l'arsenic et le zinc.

soufre, qui s'y trouve sans aucun doute, à l'état de sulfate, sont : les verres à glaces, le verre à vitres, le verre à gobeletterie, le verre de Bohême, le verre à bouteilles et un échantillon de verre ancien rapporté de Pompéi en 1863.

Le verre à glaces a donné des quantités diverses de sulfate de soude comprises entre 1 et 3 pour 100. La fonte, l'affinage et le tise-froid de cette sorte de verre durent en général de dix-huit à vingt-quatre heures.

On a voulu voir combien il en resterait après une exposition de cent vingt heures dans les mêmes conditions de température. Le verre en retenait encore 7 parties sur 1000. Il contenait cependant autant de silice qu'on peut en introduire industriellement dans le verre.

Cette expérience est bien propre à montrer qu'avec les matières qu'on fait entrer aujourd'hui dans la composition des verres, on doit s'attendre à y retrouver invariablement des quantités notables de sulfate alcalin.

Le verre de Pompéi a donné une quantité de sulfate de baryte correspondant à 2 pour 100 de sulfate de soude.

Un échantillon authentique de verre de Bohême contenait 2,2 p. 100 de sulfate de potasse.

On a trouvé dans les autres verres, dans le verre à vitres, le verre de gobeletterie, le verre à bouteilles, comme maximum 3,5 pour 100 et comme minimum 1 pour 100 de sulfate de soude. Il résulte donc de ces analyses que les verres de toute fabrication contiennent des sulfates en proportions à peu près semblables.

On sait que les verriers emploient deux fondants, le sulfate et le carbonate de soude. Comme ce dernier sel marque tout au plus 85 degrés et dans des cas très-rares 90 degrés, il contient constamment des proportions très-notables de sulfate de soude. De là vient que ce dernier sel se rencontre dans le verre, indépendamment du fondant qui a servi à le préparer.

Il en résulte que, pour obtenir un verre tout à fait exempt de sulfate, il faudrait n'en pas laisser de traces dans le carbonate et opérer, par conséquent, avec un sel jusqu'ici inconnu, ou tout au moins sans emploi dans les verreries, avec un sel marquant 92°,5. Un tel verre n'existe pas dans le commerce; il serait sans doute moins altérable et plus homogène que ceux que nous connaissons jusqu'à présent, et peut-être appelé à rendre de nouveaux services, particulièrement à l'optique.

Le sulfate de soude est sans doute à l'état de liberté dans le verre. C'est en quelque sorte une impureté, comme en contiennent la plupart du temps les composés les mieux définis, et il paraît impossible d'en débarrasser le verre, même par l'action de la chaleur la plus intense et la plus prolongée. On parle ici au point de vue industriel seulement; car rien ne prouve qu'à la longue un pareil verre, exposé à l'action d'une chaleur intense dans un creuset de platine, ne puisse se dépouiller entièrement de sulfate.

M. Pelouze a fait voir il y a dix ans que le verre le plus pur et le mieux affiné, lorsqu'il est réduit en poudre fine par une longue porphyrisation, devient profondément altérable, et qu'abandonné quelque temps à l'air dans cet état, il fait effervescence, comme la craie, avec les acides.

Le même verre porphyrisé pendant vingt-quatre heures, sur une plaque d'agate, cède directement à l'eau pure la plus grande partie du sulfate de soude qu'il contient.

Ces singulières altérations du verre, produites par une simple action mécanique et provoquées peut-être ou facilitées par la présence des sulfates alcalins, méritent certainement plus d'attention qu'on ne leur en a accordé jusqu'à présent.

Si la coloration du verre par le charbon, le silicium et les autres métalloïdes, est uniquement due à une réduction du sulfate de soude par le charbon, le silicium, le bore, etc., elle ne saurait se manifester sur du verre fait avec des matériaux privés de ce sel. C'est ce qui a été constaté un grand nombre de fois, en employant comme fondant du carbonate de soude purifié par plusieurs cristallisations successives et débarrassé de toute trace de sulfate.

La composition suivante a été fondue au four à gaz, dans un creuset de platine, avec toutes les précautions possibles pour ne pas y laisser s'introduire la plus petite quantité de sulfate alcalin :

Sable blanc.....	250 grammes.
Carbonate de soude pur et sec.....	100 —
Carbonate de chaux pur.....	50 —
Charbon d'amidon .....	2 —

Le verre obtenu était bien fondu, bien affiné et *parfaitement blanc*. Même résultat en remplaçant le charbon par le bore, le silicium et l'hydrogène. Ces métalloïdes ne colorent pas le verre exempt de sulfate, le verre pur, si je puis m'exprimer ainsi; mais ajoutez préalablement à ces mélanges  $\frac{1}{2}$  de centième de leur poids de sulfate, vous obtiendrez un verre d'une couleur jaune légère; avec  $\frac{1}{4}$  centième la teinte sera plus prononcée; avec 2 ou 3 centièmes elle le sera davantage, et on reconnaîtra facilement que son intensité est proportionnelle à la quantité de sulfate ajoutée à la composition destinée à faire le verre. Par la même raison, on peut, sans déterminer par l'analyse la proportion de sulfate contenue dans un verre blanc du commerce, la juger approximativement par la couleur plus ou moins foncée que prendra le verre après avoir été chauffé avec du charbon.

Le verre pur (fait avec un sel de soude exempt de sulfate) est coloré en jaune soit par le soufre, soit par un sulfure alcalin ou terreux. Le soufre se comporte avec ce verre absolument comme avec ceux du commerce.

Au lieu de préparer pour le commerce le verre jaune avec du charbon, on peut l'obtenir directement avec le sulfure de calcium, mais il ne faut pas oublier que le sulfate contenu dans le carbonate agit comme

comburant et fait disparaître une quantité correspondante de sulfure ; ce n'est donc que lorsque ce sulfate a été détruit que l'excès de sulfure colore le verre. On citera à l'appui de cette assertion les expériences suivantes.

On a fondu le mélange suivant :

A	{	Sable blanc.....	250 grammes.
		Carbonate de soude à 90 degrés...	100 —
		Carbonate de chaux.....	50 —
		Sulfure de calcium.....	20 ou 10 p. 100 (1).

On a obtenu un verre jaune très-foncé et à peine translucide.

B. Même mélange, avec 10 grammes de sulfure de calcium ou 2,5 pour 100.

Il a donné un verre d'un jaune beaucoup plus clair qu'on n'aurait dû s'y attendre. On pouvait déjà prévoir la destruction d'une partie notable du sulfure de calcium par le sulfate de soude contenu dans le carbonate.

C. Même mélange, avec 5 grammes de sulfure de calcium ou 1,25 pour 100.

Le verre obtenu par la fusion de ce mélange est complètement incolore.

D. Même mélange, avec 5<sup>gr</sup>,5 de sulfure.

Le verre était encore sans couleur, comme le précédent.

E. Même composition avec 6 grammes de sulfure de calcium : le verre est d'une couleur jaune peu intense, à peu près semblable à celle des cristaux de soufre natif.

Le point extrême de décoloration correspond à 5<sup>gr</sup>,500 de sulfure de calcium, soit à peu près 1  $\frac{1}{4}$  pour 100 du mélange vitrifiable, et la couleur jaune ne commence à se manifester qu'avec des quantités de sulfure excédant cette dernière proportion. Aussi, dans la composition B, où l'on en a employé 20 grammes, on doit admettre que 14<sup>gr</sup>,5 seulement sont entrés dans la coloration du verre, 5<sup>gr</sup>,5 ayant disparu par oxydation.

On voit par ce qui précède qu'on peut toujours connaître, au moyen d'un très-petit nombre d'essais, la proportion de sulfure qui agit comme colorant sur un verre donné, et graduer ainsi à volonté les nuances qu'on voudra lui communiquer.

En partant de ces données, on a préparé sans tâtonnement et du premier coup un verre d'une intensité de couleur prévue, en fondant :

270	—	kilogrammes de sable ;
100	—	de carbonate de soude à 90 degrés ;
50	—	de marbre ;
12	—	de sulfure de calcium.

En résumant les principaux résultats qui précèdent, on voit :

1° Que tous les verres du commerce contiennent des sulfates ;

(1) Préparé en calcinant au rouge un mélange de 250 grammes de charbon de bois et 2 kilogrammes de plâtre. Le sulfure contenait encore une certaine quantité de sulfate.

2° Que le verre fait avec des fondants exempts de sulfates n'est pas coloré par le charbon, qu'il n'est pas coloré non plus par le bore, le silicium et l'hydrogène, etc. ;

3° Que le soufre et les sulfures alcalins ou terreux colorent directement en jaune soit le verre pur, soit les verres du commerce ;

4° Que la couleur que prend le verre sous l'influence des métalloïdes est due à une seule et même cause consistant dans leur faculté réductive.

## RECHERCHES CHIMIQUES SUR LES CIMENTS HYDRAULIQUES.

Les beaux travaux de Vicat sur les ciments hydrauliques ont mis hors de doute ce fait fondamental, c'est que l'hydraulicité d'un ciment est due au composé qui se forme lorsqu'un calcaire est calciné en présence de l'argile.

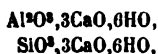
Quels sont les corps qui prennent naissance dans la réaction de la chaux sur l'argile, et auxquels on doit attribuer l'hydraulicité des ciments? Il faut reconnaître que cette question théorique n'est pas encore complètement résolue, et que cette incertitude est peut-être une des causes des difficultés que présentent, dans certains cas, la fabrication et l'emploi des ciments hydrauliques.

On comprend, en effet, que pour apprécier les causes qui influent sur la solidité ou la décomposition des ciments hydrauliques, il faut connaître avant tout leur véritable constitution.

C'est ce point important que M. Fremy a voulu principalement traiter dans ce travail.

Vicat a admis que dans la calcination d'un calcaire argileux, il se forme un silicate double d'alumine et de chaux qui, en s'hydratant, devient la cause de la prise des ciments hydrauliques. La formation d'un silicate faisant gelée avec le sacides, que l'on trouve dans le ciment calciné et qui n'existait pas dans le calcaire avant la calcination, semble confirmer cette théorie de Vicat.

MM. Rivot et Chatonay, dans un travail important sur les ciments, dont on ne saurait faire trop d'éloges, ont admis que la calcination d'un calcaire argileux donne naissance à de l'aluminate de chaux qui a pour formule  $Al^2O^3, 3CaO$ , et à du silicate de chaux qui doit être représenté par la formule  $SiO^2, 3CaO$  : ces deux sels, mis en contact avec l'eau, produisent les deux hydrates :



qui deviennent la cause de la prise des ciments.

Dans ces deux théories, l'hydraulicité des ciments serait donc due à un simple phénomène d'hydratation, qui rappelle la prise du plâtre.

Il résulte des recherches de l'auteur que la prise dans l'eau des ciments hydrauliques est due à deux actions chimiques différentes : 1° à l'hydratation des aluminates de chaux ; 2° à une action pouzzolanique

dans laquelle l'hydrate de chaux se combine avec les silicates. Les aluminates et les silicates calcaires qui se trouvent dans les ciments jouent donc, au moment de la prise, deux rôles différents : les uns s'hydratent, les autres se combinent à l'hydrate de chaux.

Cette théorie de l'hydraulicité des ciments est basée sur des expériences dans lesquelles l'auteur a étudié les propriétés et l'action mutuelle des quatre corps qui, d'après les habiles ingénieurs cités plus haut, constituent les ciments hydrauliques.

Ces quatre corps sont :

- 1° Le silicate de chaux ;
- 2° Le silicate d'alumine et de chaux ;
- 3° L'aluminate de chaux ;
- 4° La chaux caustique.

Il est résulté de ce programme d'expériences plusieurs séries d'essais ; nous allons donc en faire connaître les principaux résultats.

*Silicates de chaux.* — On a produit synthétiquement les silicates de chaux par toutes les méthodes que la voie humide et la voie sèche ont permis d'employer.

Dans ce but on a eu recours à la double décomposition d'un silicate soluble par un sel de chaux, à la réaction de la silice hydratée sur la chaux, à la calcination, aux températures les plus diverses, des mélanges variables de silice et de chaux.

On a obtenu ainsi des silicates de chaux agrégés, frittés et fondus.

Tous ces sels, réduits en poudre impalpable et mélangés ensuite avec de l'eau, ont produit des pâtes qui se sont desséchées lentement, mais qui n'ont jamais présenté le phénomène de la prise.

L'auteur se croit donc autorisé à dire que, si dans la calcination d'un calcaire argileux il se forme du silicate de chaux, ce n'est pas par l'hydratation de ce sel qu'on peut expliquer la prise du ciment.

*Silicates doubles d'alumine et de chaux.* — Dans cette série d'essais qui représente, comme la précédente, un nombre considérable d'expériences, on a combiné la silice par voie sèche, dans toutes proportions, non-seulement avec l'alumine et la chaux, mais on a ajouté encore aux silicates alumino-calcaires des alcalis, de la magnésie et de l'oxyde de fer.

Ces silicates multiples se sont comportés dans leur contact avec l'eau comme les silicates de chaux ; ils n'ont jamais produit de prise comparable à celle qui caractérise les ciments hydrauliques.

L'hydratation du silicate double d'alumine et de chaux, qui peut prendre naissance dans la calcination du calcaire argileux, n'est donc pas la cause de la solidification dans l'eau des ciments hydrauliques.

*Aluminates de chaux.* — On a étudié avec les plus grands soins les propriétés des aluminates de chaux, dont l'importance, dans la prise des ciments, a été signalée, avec beaucoup de raison et pour la première fois, par MM. Rivot et Chatonay.

Les aluminates de chaux ont été produits en calcinant à diverses tem-

pératures des mélanges, en proportions variables, d'alumine et de chaux.

Pour éviter toutes les causes d'erreur provenant des matières étrangères, l'alumine qui a été employée dans ces essais était pure et provenait de la calcination de l'alun ammoniacal : la chaux était également pure et a été produite par la calcination du spath d'Islande. Lorsque la chaux a été obtenue du spath d'Islande, par la calcination au fourneau à vent, elle ne fond pas, mais elle se transforme en une masse cristalline dont la cassure rappelle celle du marbre.

Comme ces essais exigeaient souvent la température la plus élevée que peut donner un fourneau à vent et que les creusets ordinaires ne peuvent pas résister dans ces conditions à l'influence de la chaux, on a employé avec le plus grand avantage, dans la préparation des aluminates de chaux, les creusets de charbon métallique. Ils n'ont que l'inconvénient de laisser passer les vapeurs sulfureuses du combustible, qui produisent à la surface des aluminates des traces de sulfure de calcium cristallisé. On évite dans cette calcination l'influence du soufre, en employant un double creuset en charbon et en plaçant de la chaux en poudre entre les deux parois du creuset.

Dans cette étude des aluminates de chaux, M. Fremy, a d'abord constaté un fait fort curieux, c'est que l'alumine est un excellent fondant de la chaux, et qu'elle agit même sur cette base avec plus d'efficacité que la silice. Opérant des mélanges à proportions diverses de chaux et d'alumine, il a pu obtenir des aluminates de chaux parfaitement fondus en chauffant au fourneau à vent des mélanges de

80 de chaux, 20 d'alumine.	90 de chaux, 10 d'alumine.
-------------------------------	-------------------------------

Le mélange de

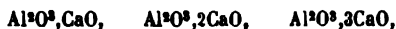
98 de chaux, 7 d'alumine,
------------------------------

s'est même fritté et est entré presque en fusion.

Ces aluminates calcaires qui contiennent une quantité de chaux si considérable sont cristallisés : leur cassure est saccharoïde ; leur réaction est fortement alcaline ; ils se combinent à l'eau avec dégagement de chaleur : on peut presque les comparer à de la chaux fondue.

De pareils composés absorbent et retiennent avec énergie le soufre et le phosphore : leur présence dans les laitiers des hauts fourneaux pourrait donc, dans certains cas, éliminer des fontes le soufre et le phosphore que l'on redoute avec tant de raison dans la préparation des fontes destinées à l'affinage et à l'aciération.

Ces aluminates de chaux très-basiques, qui foisonnent dans l'eau comme de la chaux vive, ne peuvent jouer aucun rôle dans la prise des ciments hydrauliques. Mais il n'en est pas de même des aluminates de chaux qui sont représentés par les formules



et qui sont moins basiques que les précédents.



Lorsqu'on réduit ces aluminates en poudre fine et qu'on les gâche avec une petite quantité d'eau, ils se solidifient presque instantanément et produisent des hydrates qui acquièrent dans l'eau une dureté considérable.

Les aluminates de chaux qui font prise avec l'eau ont en outre la propriété d'agglomérer des substances inertes comme le quartz.

On a mélangé l'aluminate de chaux  $Al_2O_3, 2CaO$  avec 50, 60, 80 pour 100 de sable, et l'on a obtenu des poudres qui, dans l'eau, acquéraient la dureté et la solidité des meilleures pierres.

On comprend l'intérêt que peuvent présenter au point de vue de la pratique ces mélanges d'aluminate de chaux et de substances siliceuses, lorsqu'il s'agit de produire des blocs résistant à l'influence des agents atmosphériques et à celle de l'eau de la mer : la solution des constructions résistant à la mer est probablement dans l'emploi de ces bétons qui sont formés presque entièrement de substances siliceuses reliées entre elles par une faible proportion d'aluminate de chaux. On devra dans ce cas tenir compte des excellentes indications de M. F. Coignet sur les conditions d'agglomération des ciments.

Les études de M. Fremy sur les aluminates lui ont permis d'expliquer une des particularités les plus intéressantes de la fabrication des ciments de Portland.

On sait que ces ciments, aujourd'hui si estimés, ne présentent de qualité que lorsqu'ils sont produits à une température très-élevée. Or il a été reconnu précisément que les aluminates de chaux, qui peuvent, en raison de leur composition, se solidifier dans l'eau, n'acquièrent cette propriété à un haut degré que lorsqu'ils sont exposés à une chaleur intense.

L'auteur a constaté ce fait curieux en chauffant à des températures variables le même mélange d'alumine et de chaux : celui qui avait été fortement calciné au fourneau à vent et qui était entré en fusion se trouvait beaucoup plus hydraulique que celui qui n'avait pas été chauffé à une température aussi élevée.

Ainsi, dans la fabrication des ciments Portland, la calcination a pour but de faire réagir à une haute température la chaux sur l'alumine et de déterminer la fusion de l'aluminate calcaire qui prend alors son maximum d'hydraulicité.

Il résulte donc des différentes expériences que l'on vient d'analyser que l'aluminate de chaux est le principal agent hydraulique des ciments qui sont à prise rapide.

Ce composé calcaire est-il le seul agent d'hydraulicité des ciments? C'est cette question importante qu'il reste à examiner.

*Action de la chaux grasse sur les corps divers.* — Si dans la calcination d'un calcaire argileux il se produit de l'aluminate de chaux dont les propriétés hydrauliques ne peuvent plus être mises en doute, il se forme aussi, à n'en pas douter, pendant cette calcination, un silicate calcaire

et un silicate d'alumine et de chaux qui, comme on le sait, font gelée avec les acides, mais qui ne s'hydratent pas dans l'eau. Faut-il admettre que le silicate de chaux et que le silicate double d'alumine et de chaux qui existent dans tous les ciments hydrauliques ne jouent aucun rôle dans la prise des ciments au contact de l'eau ? L'auteur ne le croit pas : cette opinion lui paraît confirmée par les expériences suivantes.

On a déjà dit que ces silicates n'exercent pas d'action directe sur l'eau et ne peuvent pas être sous ce rapport comparés aux aluminates calcaires.

Mais un ciment après sa calcination contient de la chaux libre ; l'aluminate de chaux en se décomposant dans l'eau peut aussi en produire ; l'auteur a pensé que cette base pourrait peut-être exercer une action sur les corps qui ne s'hydratent pas immédiatement et leur faire jouer le rôle de pouzzolane.

C'est cette hypothèse qui lui a fait entreprendre les expériences suivantes sur les propriétés et la composition des pouzzolanes.

Il fallait d'abord examiner si, dans les ciments et les mortiers, la chaux grasse agit autrement qu'en absorbant l'acide carbonique de l'air ou en formant un hydrate qui se solidifie en se desséchant.

On sait que dans ces derniers temps l'action chimique de l'hydrate de chaux sur les pouzzolanes a été vivement contestée.

Les expériences de l'auteur ne laissent à cet égard aucun doute et prouvent qu'il existe réellement un certain nombre de corps qui peuvent contracter à froid une combinaison avec la chaux hydratée et produire des masses qui acquièrent dans l'eau une grande solidité.

Pour déterminer la nature des corps qui jouissent de cette propriété remarquable, on a choisi presque tous les composés naturels ou artificiels qui, par leur nature, pouvaient contracter une combinaison avec la chaux ; on les a mélangés avec des quantités variables de chaux anhydre ou hydratée.

Les corps qui ont été principalement expérimentés sont : la silice et l'alumine prises sous leurs différents états, l'argile desséchée et cuite à diverses températures, les terres cuites, les silicates naturels ou artificiels, les principales roches, les phosphates et les carbonates insolubles, les corps remarquables par leur porosité, tels que le charbon animal, plusieurs produits d'usine. En un mot, on a pris tous les composés qui, en raison de leur composition chimique ou de leurs propriétés physiques, par affinité chimique ou par affinité capillaire, pouvaient se combiner à la chaux ou s'unir mécaniquement avec elle.

L'auteur a voulu également déterminer l'état de la chaux qui convient le mieux à l'action pouzzolanique.

Ses expériences ont démontré d'abord que le composé qui se forme quand on hydrate la chaux avec précaution, et qui est représenté par la formule  $\text{CaO}, \text{HO}$ , est celui qui, sous l'influence de l'eau, se combine aux pouzzolanes avec le plus de facilité.

Il a constaté en outre que les véritables pouzzolanes, c'est-à-dire

celles qui contractent à froid avec l'hydrate de chaux une combinaison durcissant dans l'eau, sont beaucoup plus rares qu'on ne le pense.

Les terres cuites, les substances volcaniques, les argiles plus ou moins calcinées que l'on considère généralement comme des pouzzolanes, ne doivent pas être comprises dans cette classe de corps, et, à quelques exceptions près, ne durcissent pas dans leur contact avec l'hydrate de chaux.

Les substances réellement actives, les véritables pouzzolanes, sont les silicates de chaux, simples ou multiples, qui ne contiennent que 30 ou 40 pour 100 de silice, et qui sont assez basiques pour faire gelée avec les acides.

Comme les bons ciments hydrauliques contiennent précisément des silicates simples ou multiples excessivement basiques et faisant gelée avec les acides, l'auteur a donc été conduit à admettre que le rôle de ces corps dans la prise des ciments était d'agir comme pouzzolanes et de se combiner, sous l'influence de l'eau, à la chaux libre qui existe dans les ciments.

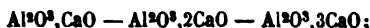
Ces observations sont complètement d'accord avec celles de M. Chevreul, dans lesquelles il a démontré que les pouzzolanes s'unissent à la chaux en raison d'un phénomène d'affinité capillaire.

Après avoir étudié les propriétés et la composition des différents éléments qui se trouvent dans les ciments, nous résumerons la théorie de leur hydraulicité dans les propositions suivantes :

M. Fremy n'admet pas, comme on le croit encore généralement, que la prise des ciments hydrauliques soit due à l'hydratation du silicate de chaux ou à celle du silicate double d'alumine et de chaux : ces sels ne contractent pas de combinaison avec l'eau.

Pour lui, la prise d'un ciment hydraulique est le résultat de deux actions chimiques différentes : 1° de l'hydratation des aluminates de chaux ; 2° de la réaction de l'hydrate de chaux sur le silicate de chaux et sur le silicate d'alumine et de chaux qui existent dans tous les ciments et agissent dans ce cas comme pouzzolanes.

La calcination d'un calcaire argileux ne donne lieu à un bon ciment hydraulique que quand les proportions d'argile et de chaux sont telles, qu'il puisse se former en premier lieu un aluminat de chaux représenté par une des formules suivantes :



en second lieu un silicate de chaux simple ou multiple très-basique, faisant gelée avec les acides, se rapprochant des formules suivantes :



et en troisième lieu de la chaux libre pouvant agir sur les silicates pouzzolaniques précédents.

Dans un grand nombre de cas la composition chimique du calcaire

argileux n'est pas la seule condition qui détermine la qualité du ciment ; il faut encore que la réaction de la chaux sur l'argile s'opère aux températures les plus élevées. C'est en effet cette excessive chaleur qui produit les éléments hydrauliques du ciment dans les conditions de basicité qu'exige la prise dans l'eau, et qui, en faisant fondre l'aluminate de chaux, lui donne toute son activité.

---

En traitant des différents modes d'aciération, nous avons oublié de dire que l'article sur la méthode Rivoise avait été emprunté textuellement à l'ouvrage de M. Jullien.

Nous regrettons d'autant plus cet oubli, qu'en citant M. Jullien, nous avons ainsi l'occasion de parler de l'excellent *Traité sur l'acier*, que l'on doit à cet Ingénieur distingué.

FIN DU TROISIÈME VOLUME.



# TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE TOME TROISIÈME (DEUXIÈME PARTIE).

<b>TITANE</b> .....	823
<b>COMBINAISONS DU TITANE AVEC L'OXYGÈNE</b> .....	824
<b>PROTOXYDE DE TITANE</b> .....	824
<b>SESQUI-OXYDE DE TITANE</b> .....	824
<b>ACIDE TITANIQUE</b> .....	825
Préparation.....	827
<b>TITANATES</b> .....	828
<b>TITANATES DE FER</b> .....	829
<b>CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE TITANE</b> .....	830
Dosage de l'oxyde de titane.....	830
Séparation de l'acide titanique et des oxydes de l'étain.....	832
Séparation de l'acide titanique et de l'acide tungstique.....	832
Séparation de l'acide titanique et de l'acide hyponiobique.....	833
Séparation de l'acide titanique et de l'oxyde de cadmium.....	833
Séparation de l'acide titanique, des oxydes du zinc, du cobalt, du nickel, du manganèse et surtout du fer.....	833
Séparation de l'acide titanique et des oxydes du cérium.....	835
Séparation de l'acide titanique et de l'yttria.....	835
Séparation de l'acide titanique et de la zircone.....	835
Séparation de l'acide titanique, de la glucine et de l'alumine.....	835
Séparation de l'acide titanique et de la magnésie.....	835
Séparation de l'acide titanique et de la chaux.....	836
Séparation de l'acide titanique, de la strontiane et de la baryte.....	836
Séparation de l'acide titanique et des oxydes alcalins.....	836
<b>SESQUICHLORURE DE TITANE</b> .....	837
<b>PERCHLORURE DE TITANE</b> .....	837
<b>BROMURE DE TITANE</b> .....	838
Iodure de titane.....	839
<b>FLUORURES DE TITANE</b> .....	839
Acide hydrofluotitanique.....	839
<b>CYANURE DE TITANE</b> .....	839
<b>BISULFURE DE TITANE</b> .....	840
<b>PHOSPHURE DE TITANE</b> .....	841
<b>AZOTURES DE TITANE</b> .....	841
AZOTURE DE TITANE. $TiAz$ .....	841
AZOTURE DE TITANE. $Ti^2Az$ .....	841
AZOTURE DE TITANE. $Ti^3Az^2$ .....	841
AZOTURE DE TITANE. $Ti^5Az^3$ .....	841
<b>COMBINAISON DE TITANE ET D'ALUMINIUM</b> .....	842
<b>SULFATE DE TITANE</b> .....	842
<b>MINÉRAIS DE TITANE</b> .....	843

<b>ANTIMOINE</b> .....	844
Préparation de l'antimoine pur.....	845
<b>COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC L'OXYGÈNE</b> .....	846
<b>SOUS-OXYDE D'ANTIMOINE</b> .....	846
<b>PROTOXYDE D'ANTIMOINE</b> .....	846
État naturel.....	848
Préparation.....	848
<b>ACIDE ANTIMONIQUE</b> .....	848
<b>ANTIMONIATES ET MÉTA-ANTIMONIATES</b> .....	849
<b>ANTIMONIATE DE POTASSE</b> .....	850
<b>BI-ANTIMONIATE DE POTASSE</b> .....	850
Antimoniates de soude, de lithine, d'ammoniaque, de baryte, de strontiane, de chaux, de magnésie, d'alumine, de manganèse, de protoxyde de fer, de nickel..	851
Antimoniates de protoxyde de cobalt, de protoxyde d'uranium, de zinc.....	852
<b>ANTIMONIATE D'ANTIMOINE</b> .....	852
Préparation.....	852
<b>MÉTA-ANTIMONIATE NEUTRE DE POTASSE</b> .....	852
Préparation.....	853
<b>BIMÉTA-ANTIMONIATE DE POTASSE (antimoniate de potasse grenu)</b> .....	853
Préparation. — Usages.....	853
<b>MÉTA-ANTIMONIATES DE SOUDE</b> .....	854
<b>MÉTA-ANTIMONIATES D'AMMONIAQUE</b> .....	855
<b>CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'ANTIMOINE</b> .....	855
Dosage de l'antimoine et de ses combinaisons oxygénées.....	856
Séparation des oxydes de l'antimoine et de l'acide titanique.....	860
Séparation de l'antimoine et de l'étain.....	861
Séparation de l'antimoine, du cadmium, du zinc, de l'uranium, du cobalt, du nickel, du chrome, du fer et du manganèse.....	863
Séparation des oxydes de l'antimoine, des oxydes terroirs et des oxydes alcalino-terreux.....	865
Séparation des oxydes de l'antimoine et des oxydes alcalins.....	865
Séparation de l'oxyde d'antimoine et de l'acide antimonique.....	866
<b>PROTOCHLORURE D'ANTIMOINE</b> .....	866
Préparation. — Usages.....	867
<b>PERCHLORURE D'ANTIMOINE</b> .....	867
Préparation.....	868
<b>BROMURE D'ANTIMOINE</b> .....	868
<b>IODURE D'ANTIMOINE</b> .....	869
<b>FLUORURE D'ANTIMOINE</b> .....	871
<b>SULFURES D'ANTIMOINE</b> .....	871
<b>PROTOSULFURE D'ANTIMOINE</b> .....	871
Préparation.....	873
<b>PERSULFURE D'ANTIMOINE</b> .....	873
<b>SULFO-ANTIMONIATE DE POTASSIUM</b> .....	873
<b>SULFO-ANTIMONIATE DE SODIUM</b> .....	874
Sulfo-antimoniate d'ammoniaque.....	874
Sulfo-antimoniates de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium, de zinc, de cadmium.....	875
<b>KERMÈS. — SOUFRE DORÉ D'ANTIMOINE</b> .....	875
Théorie de la préparation du kermès.....	876
<b>OXYSULFURES D'ANTIMOINE</b> .....	877
<b>SÉLÉNIURES D'ANTIMOINE</b> .....	877
<b>TELLURURES D'ANTIMOINE</b> .....	878
<b>PHOSPHURE D'ANTIMOINE</b> .....	878
<b>COMBINAISON DE L'ANTIMOINE AVEC L'HYDROGÈNE</b> .....	878

Arséniure d'antimoine.....	879
Siliciure d'antimoine.....	879
<b>ALLIAGES D'ANTIMOINE.....</b>	<b>879</b>
<b>AZOTATE D'ANTIMOINE BASIQUE.....</b>	<b>881</b>
<b>SULFATES D'ANTIMOINE.....</b>	<b>881</b>
Préparation.— Usages.....	882
Phosphates, phosphite et arséniate d'antimoine.....	882
Émétique.....	882
<b>TRAITEMENT DES MINÉRAIS D'ANTIMOINE.....</b>	<b>882</b>
<b>RECHERCHE DE L'ANTIMOINE OU DE SES COMPOSÉS DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.....</b>	<b>884</b>
<b>BISMUTH.....</b>	<b>886</b>
Préparation du bismuth pur.....	887
<b>COMBINAISONS DU BISMUTH AVEC L'OXYGÈNE.....</b>	<b>887</b>
<b>SOUS-OXYDE DE BISMUTH.....</b>	<b>887</b>
<b>PROTOXYDE DE BISMUTH.....</b>	<b>888</b>
<b>ACIDE BISMUTHIQUE.....</b>	<b>889</b>
<b>BISMUTHATE DE PROTOXYDE DE BISMUTH.....</b>	<b>889</b>
<b>CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE BISMUTH.....</b>	<b>890</b>
Dosage du bismuth et de l'oxyde de bismuth.....	891
Séparation de l'oxyde de bismuth et des oxydes de l'antimoine.....	892
Séparation de l'oxyde de bismuth et de l'acide titanique.....	892
Séparation des oxydes du bismuth et de l'étain.....	892
Séparation de l'oxyde de bismuth et de l'oxyde de cadmium.....	893
Séparation de l'oxyde de bismuth, des oxydes du zinc, de l'uranium, du cobalt, du nickel, du chrome, du fer, du manganèse, des oxydes terreux et des oxydes alcalins.....	893
<b>PROTOCHLORURE DE BISMUTH.....</b>	<b>894</b>
<b>CHLORURE DE BISMUTH.....</b>	<b>895</b>
Préparation.....	896
<b>BROMURE DE BISMUTH.....</b>	<b>896</b>
<b>IODURE DE BISMUTH.....</b>	<b>896</b>
Fluorure de bismuth.....	899
Cyanure de bismuth.....	899
Sulfocyanure de bismuth.....	899
<b>SULFURES DE BISMUTH.....</b>	<b>899</b>
<b>SOUS-SULFURE DE BISMUTH.....</b>	<b>899</b>
<b>SULFURE DE BISMUTH.....</b>	<b>900</b>
<b>SÉLÉNIURE DE BISMUTH.....</b>	<b>901</b>
<b>ALLIAGES DE BISMUTH.....</b>	<b>902</b>
<b>AZOTATE DE BISMUTH.....</b>	<b>902</b>
<b>AZOTATES BASIQUES DE BISMUTH.....</b>	<b>903</b>
Chlorate de bismuth.....	905
Bromate de bismuth.....	905
Iodate de bismuth.....	905
<b>SULFATES DE BISMUTH.....</b>	<b>905</b>
<b>PHOSPHATE ET PHOSPHITE DE BISMUTH.....</b>	<b>906</b>
<b>ARSÉNIATE DE BISMUTH.....</b>	<b>906</b>
<b>CARBONATE TRIBASIQUE DE BISMUTH.....</b>	<b>906</b>
Borate de bismuth.....	906
<b>CHROMATE ET MOLYBDATE DE BISMUTH.....</b>	<b>907</b>
<b>SULFOSELS DE BISMUTH.....</b>	<b>907</b>
Sulfarséniate de bismuth.....	907
Sulfarsénite de bismuth.....	907
Sulfocarbonate de bismuth.....	907
Sulfotungstate, sulfomolybdate et sulfotellurite de bismuth.....	907



<b>MINÉRAUX DE BISMUTH</b> .....	907
<b>BISMUTH NATIF</b> .....	907
<b>EXTRACTION DU BISMUTH</b> .....	908
<b>PLOMB</b> .....	909
Préparation du plomb pur.....	910
<b>COMBINAISONS DU PLOMB AVEC L'OXYGÈNE</b> .....	911
<b>SOUS-OXYDE DE PLOMB</b> .....	911
<b>PROTOXYDE DE PLOMB</b> .....	911
Préparation.....	912
<b>ACIDE PLOMBIQUE</b> .....	914
Préparation.....	914
<b>PLOMBATE DE POTASSE</b> .....	915
Préparation.....	915
<b>PLOMBATES DE PROTOXYDE DE PLOMB (miniums)</b> .....	916
Préparation.....	917
<b>CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PLOMB</b> .....	919
Dosage du plomb et de l'oxyde de plomb.....	920
Dosage des degrés supérieurs d'oxydation du plomb.....	924
Séparation du plomb et du bismuth.....	924
Séparation du plomb et de l'antimoine.....	925
Séparation de l'oxyde de plomb et de l'acide titanique.....	925
Séparation du plomb et de l'étain.....	925
Séparation de l'oxyde de plomb et de l'acide vanadique.....	926
Séparation de l'oxyde de plomb, des acides molybdique et tungstique.....	927
Séparation de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de cadmium.....	927
Séparation de l'oxyde de plomb, des oxydes de l'uranium.....	927
Séparation du plomb et du chrome.....	927
Séparation de l'oxyde de plomb, des oxydes du zinc, du cobalt, du nickel, du fer, du manganèse, des oxydes terreux et des oxydes alcalins.....	928
<b>CHLORURE DE PLOMB</b> .....	929
Préparation.....	930
<b>OXYCHLORURES DE PLOMB</b> .....	930
<b>CHLOROSULFURE DE PLOMB</b> .....	931
<b>BROMURE DE PLOMB</b> .....	931
<b>IODURE DE PLOMB</b> .....	931
<b>IODURE DE PLOMB BLEU</b> .....	932
<b>FLUORURE DE PLOMB</b> .....	933
<b>CYANURE DE PLOMB</b> .....	934
<b>SULFOCYANURE DE PLOMB</b> .....	934
<b>SULFURE DE PLOMB</b> .....	934
Préparation.— Usages.....	936
<b>PERSULFURE DE PLOMB</b> .....	936
<b>PHOSPHURE DE PLOMB</b> .....	936
<b>ARSÉNIURE DE PLOMB</b> .....	937
<b>SÉLÉNIURE DE PLOMB</b> .....	937
<b>TELLURE DE PLOMB</b> .....	937
<b>CARBURE DE PLOMB</b> .....	937
<b>BOROAZOTURE DE PLOMB</b> .....	938
<b>ALLIAGES DE PLOMB</b> .....	938
<b>AZOTATE DE PLOMB</b> .....	939
<b>HYPO-AZOTATES ET AZOTITES DE PLOMB</b> .....	940
<b>PERCHLORATE DE PLOMB</b> .....	942
<b>CHLORATE DE PLOMB</b> .....	942
<b>CHLORITE ET HYPOCHLORITE DE PLOMB</b> .....	942
<b>BROMATE DE PLOMB</b> .....	943

PERIODATE DE PLOMB.....	943
IODATE DE PLOMB.....	943
SULFATE DE PLOMB.....	943
HYPOSULFATES DE PLOMB.....	945
SULFITE ET HYPOSULFITE DE PLOMB.....	946
TRITHIONATE ET TÉTRATHIONATE DE PLOMB.....	946
PENTATHIONATE DE PLOMB.....	946
SÉLÉNIATE ET SÉLÉNITE DE PLOMB.....	946
TELLURATES ET TELLURITE DE PLOMB.....	947
CARBONATE DE PLOMB.....	947
Usages.....	948
Fabrication de la céruse.....	948
État naturel.....	951
PHOSPHATE NEUTRE DE PLOMB.....	951
CHLOROPHOSPHATE DE PLOMB.....	951
PYROPHOSPHATES DE PLOMB.....	952
MÉTAPHOSPHATES DE PLOMB.....	952
PHOSPHITE DE PLOMB.....	952
HYPOPHOSPHITE DE PLOMB.....	953
ARSÉNIATE DE PLOMB.....	953
Arsénites de plomb.....	953
BORATES DE PLOMB.....	953
SILICATE DE PLOMB.....	954
ALUMINATE DE PLOMB (plomb-gomme).....	954
CHROMATE NEUTRE DE PLOMB.....	954
État naturel. — Préparation. — Usages.....	955
CHROMATE DE PLOMB BIBASIQUE.....	955
URANATES DE PLOMB.....	956
TUNGSTATES ET MÉTATUNGSTATES DE PLOMB.....	956
MOLYBDATE DE PLOMB.....	956
VANADATES DE PLOMB.....	957
ANTIMONIATE DE PLOMB.....	957
ESPÈCES MINÉRALES CONTENANT DU PLOMB.....	958
MÉTALLURGIE DU PLOMB.....	958
MINÉRAIS SULFURÉS.....	958
Traitement des galènes au four à réverbère.....	959
Traitement des galènes au four à manche.....	963
MINÉRAIS OXYDÉS.....	966
Carbonates de plomb.....	966
Sulfates de plomb.....	968
ESSAI DES MINÉRAIS DE PLOMB.....	968
Minerais sulfurés.....	968
Minerais oxydés.....	970
PLOMB DE CHASSE.....	970
<b>CUIVRE.....</b>	<b>972</b>
Préparation du cuivre pur.....	974
COMBINAISONS DU CUIVRE AVEC L'OXYGÈNE.....	975
PROTOXYDE DE CUIVRE.....	975
État naturel. — Préparation.....	976
DEUTOXYDE DE CUIVRE.....	977
État naturel. — Préparation.....	978
OXYDE DE CUIVRE INTERMÉDIAIRE.....	979
PEROXYDE DE CUIVRE.....	979
ACIDE CUIVRIQUE.....	979
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE CUIVRE.....	980

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE DEUTOXYDE DE CUIVRE.....	980
Dosage du cuivre et du bioxyde de cuivre.....	981
Séparation de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de plomb.....	980
Séparation du bioxyde de cuivre et de l'oxyde de bismuth.....	990
Séparation du cuivre et de l'antimoine.....	991
Séparation de l'oxyde de cuivre et de l'acide titanique.....	991
Séparation du cuivre et de l'étain.....	991
Séparation du bioxyde de cuivre et des acides vanadique, molybdique et tungstique.....	991
Séparation du bioxyde de cuivre, de l'acide hyponitrique et de l'acide tantalique.....	992
Séparation du bioxyde de cuivre et de l'oxyde de cadmium.....	992
Séparation de l'oxyde de cuivre, des oxydes du zinc, de l'uranium, du cobalt, du nickel, du chrome, du fer, du manganèse, des oxydes terreux et des oxydes alcalins.....	992
PROTOCHLORURE DE CUIVRE.....	994
Préparation.....	995
DEUTOCHLORURE DE CUIVRE.....	996
Préparation.....	997
OXYCHLORURES DE CUIVRE.....	997
BROMURES DE CUIVRE.....	996
IODURES DE CUIVRE.....	999
FLUORURES DE CUIVRE.....	999
PROTOCYANURE DE CUIVRE.....	1000
FERROCYANURES DE CUIVRE.....	1001
FERRICYANURES DE CUIVRE.....	1001
NITROPRUSSIANURE DE CUIVRE.....	1002
SULFOCYANURE DE CUIVRE.....	1002
SULFOCYANIDE DE CUIVRE.....	1002
SÉLÉNIOCYANURE DE CUIVRE.....	1003
DETOCYANURE DE CUIVRE.....	1003
PROTOSULFURE DE CUIVRE.....	1004
État naturel.....	1004
Préparation.....	1005
CUIVRE PYRITEUX.....	1005
CUIVRE PANACHÉ.....	1006
CUIVRE GRIS.....	1006
BISULFURE DE CUIVRE.....	1007
SÉLÉNIURES DE CUIVRE.....	1008
PHOSPHURES DE CUIVRE.....	1008
ARSÉNIURES DE CUIVRE.....	1008
HYDURE DE CUIVRE.....	1009
AZOTURE DE CUIVRE.....	1009
CARBURE DE CUIVRE.....	1010
SILICIURES DE CUIVRE.....	1010
AZOTATE DE DEUTOXYDE DE CUIVRE.....	1011
AZOTITE DE CUIVRE.....	1012
CHLORATE DE CUIVRE.....	1012
Perchlorate de cuivre.....	1012
Hypochlorite de cuivre.....	1012
BROMATE DE CUIVRE.....	1012
IODATE DE CUIVRE.....	1013
SULFATE DE PROTOXYDE DE CUIVRE.....	1013
SULFATE DE DEUTOXYDE DE CUIVRE.....	1013
Préparation. — Usages.....	1015
SOUS-SULFATES DE CUIVRE.....	1015

SULFATE DOUBLE DE CUIVRE ET DE POTASSE.....	1016
SULFATE DOUBLE DE CUIVRE ET D'AMMONIAQUE.....	1017
SULFITES DE CUIVRE.....	1017
Sulfites doubles de protoxyde et de deutoxyde de cuivre.....	1017
Combinaisons des sulfites de cuivre avec les sulfites alcalins.....	1017
HYPOSULFATES DE CUIVRE.....	1018
HYPOSULFITE DE CUIVRE.....	1018
SÉLÉNIATE DE CUIVRE.....	1019
SÉLÉNITES DE CUIVRE.....	1019
TELLURATE DE CUIVRE.....	1019
TELLURITE DE CUIVRE.....	1020
PHOSPHATE DE CUIVRE.....	1020
PYROPHOSPHATE DE CUIVRE.....	1020
MÉTAPHOSPHATE DE CUIVRE.....	1020
PROSPRITE ET HYPOPHOSPHITE DE CUIVRE.....	1021
ARSÉNIATE DE CUIVRE.....	1021
ARSÉNITE DE CUIVRE (vert de Schéele).....	1021
CARBONATES DE CUIVRE.....	1022
CARBONATE DE CUIVRE BIBASIQUE.....	1023
CARBONATE SESQUIBASIQUE HYDRATÉ.....	1023
CARBONATE NEUTRE DE CUIVRE.....	1024
BORATE DE CUIVRE.....	1025
SILICATES DE CUIVRE.....	1025
CHROMATES DE CUIVRE.....	1025
Permanganate de cuivre.....	1026
Tungstate de cuivre.....	1026
Molybdate de cuivre.....	1026
Vanadates de cuivre.....	1026
Stannate de cuivre.....	1027
Antimoniate de cuivre.....	1027
SULFOSELS DE CUIVRE.....	1027
SULFOTELLURITE DE CUIVRE.....	1027
SULFOPHOSPHATE DE CUIVRE.....	1027
SULFOPHOSPHITE DE CUIVRE.....	1027
HYPOSULFOPHOSPHITES DE CUIVRE.....	1027
SULFARSÉNIATE DE CUIVRE.....	1028
SULFARSÉNITES DE CUIVRE.....	1028
SULFOCARBONATE DE CUIVRE.....	1028
SULFOTUNGSTATE DE CUIVRE.....	1028
Sulfomolybdate et hypersulfomolybdate de cuivre.....	1028
SULFANTIMONIATE ET SULFANTIMONITES DE CUIVRE.....	1028
ALLIAGES DE CUIVRE.....	1029
BRONZE D'ALUMINIUM.....	1029
ALLIAGES DE CUIVRE ET DE FER.....	1030
ALLIAGES DE CUIVRE ET DE ZINC.....	1030
Fabrication du laiton.....	1031
ALLIAGES DE CUIVRE ET D'ÉTAIN.....	1033
BRONZE.....	1035
Composition des différents bronzes.....	1036
Bronze des bouches à feu.....	1038
Fabrication des bouches à feu.....	1039
Bronze des tamtams et des cymbales.....	1041
Métal des cloches.....	1041
MAILLECHOR.....	1041
ÉTAMAGE DU CUIVRE ET DU LAITON.....	1042

ZINCAGE DU CUIVRE ET DU LAITON.....	1043
ANALYSE DU BRONZE ET DU LAITON.....	1043
ESSAI DES MONNAIES DE BRONZE.....	1043
MINÉRAUX CONTENANT DU CUIVRE.....	1047
MÉTALLURGIE DU CUIVRE.....	1048
CUIVRE NATIF.....	1048
MINÉRAIS OXYDÉS.....	1049
Traitement des minerais oxydés.....	1050
MINÉRAIS SULFURÉS.....	1051
Traitement des minerais sulfurés.....	1052
Grillage des minerais.....	1053
Préparation du cuivre noir.....	1054
Raffinage du cuivre noir.....	1058
Raffinage du cuivre pour rosettes.....	1058
PROCÉDÉ DE MM. RIVOT ET PHILLIPS POUR LE TRAITEMENT MÉTALLURGIQUE DES MINÉRAIS DE CUIVRE.....	1060
<b>MERCURE.....</b>	1063
Préparation du mercure à l'état de pureté.....	1064
Usages.....	1065
<b>COMBINAISONS DU MERCURE AVEC L'OXYGÈNE.....</b>	1065
<b>PROTOXYDE DE MERCURE.....</b>	1065
<b>DEUTOXYDE DE MERCURE.....</b>	1066
Préparation.....	1066
<b>CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES SELS DE MERCURE.....</b>	1067
<b>CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE MERCURE.....</b>	1068
<b>CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE DEUTOXYDE DE MERCURE.....</b>	1068
Dosage du mercure et des oxydes de mercure.....	1069
Séparation des oxydes du mercure et du bioxyde de cuivre.....	1075
Séparation du bioxyde de mercure et de l'oxyde de plomb.....	1076
Séparation des oxydes du mercure et de l'oxyde de bismuth.....	1077
Séparation du mercure et de l'antimoine.....	1077
Séparation du protoxyde de mercure et de l'acide titanique.....	1077
Séparation de l'étain et du mercure.....	1078
Séparation des oxydes du mercure, des acides vanadique, molybdique et tungstique.....	1078
Séparation des oxydes du mercure et de l'acide hyponitrique.....	1078
Séparation du protoxyde de mercure et de l'acide tantalique.....	1078
Séparation du deutoxyde de mercure et de l'oxyde de cadmium.....	1078
Séparation des oxydes du mercure, des oxydes du zinc, de l'uranium, du cobalt, du nickel, du chrome, du fer, du manganèse, des oxydes terreux et des oxydes alcalins.....	1079
Séparation du deutoxyde et du protoxyde de mercure.....	1080
<b>PROTOCHLORURE DE MERCURE.....</b>	1080
Préparation.....	1081
Combinaisons formées par le protochlorure de mercure.....	1082
<b>BICHLORURE DE MERCURE (sublimé corrosif).....</b>	1082
Préparation.....	1083
Usages.....	1084
Combinaisons formées par le bichlorure de mercure.....	1084
<b>OXYCHLORURES DE MERCURE.....</b>	1087
<b>PROTOMBROMURE DE MERCURE.....</b>	1088
<b>BIBROMURE DE MERCURE.....</b>	1088
<b>IODURES DE MERCURE.....</b>	1088
<b>PROTO-IODURE DE MERCURE.....</b>	1088

DEUTO-IODURE DE MERCURE.....	1089
Combinaisons formées par le deuto-iodure de mercure.....	1090
IODURE DE MERCURE INTERMÉDIAIRE.....	1091
PROTOFLUORURE DE MERCURE.....	1091
BIFLUORURE DE MERCURE.....	1092
CYANURE DE MERCURE.....	1093
Préparation.....	1094
Combinaisons formées par le cyanure de mercure.....	1094
SULFOCYANURE DE MERCURE.....	1097
SULFOCYANIDE DE MERCURE.....	1097
Séleniocyanure de mercure.....	1098
SULFURES DE MERCURE.....	1098
PROTOSULFURE DE MERCURE.....	1098
DEUTOSULFURE DE MERCURE.....	1098
État naturel. — Préparation.....	1100
SÉLÉNIURE DE MERCURE.....	1102
PHOSPHURE DE MERCURE.....	1102
ARSÉNIURE DE MERCURE.....	1103
AZOTURE DE MERCURE.....	1103
ALLIAGES DE MERCURE, OU AMALGAMES.....	1103
Amalgames d'étain.....	1104
Amalgames de bismuth, de cuivre.....	1104
AZOTATES DE PROTOXYDE DE MERCURE.....	1105
AZOTATE NEUTRE.....	1105
AZOTATES DE MERCURE BASIQUES.....	1106
AZOTATES DE DEUTOXYDE DE MERCURE.....	1106
AZOTITE DE DEUTOXYDE DE MERCURE.....	1108
PERCHLORATES DE MERCURE.....	1108
CHLORATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.....	1108
CHLORATES DE DEUTOXYDE DE MERCURE.....	1108
BROMATES DE PROTOXYDE DE MERCURE.....	1109
BROMATE DE DEUTOXYDE DE MERCURE.....	1109
IODATES DE MERCURE.....	1109
CYANATE DE MERCURE.....	1109
FULMINATE DE MERCURE (poudre d'Howard).....	1109
Préparation.....	1110
Fabrication des capsules fulminantes.....	1111
SULFATES DE MERCURE.....	1112
SULFATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.....	1112
SULFATE DE DEUTOXYDE DE MERCURE.....	1112
HYPOSULFATES DE MERCURE.....	1113
SULPITES DE MERCURE.....	1113
SULPITES DE DEUTOXYDE DE MERCURE.....	1113
COMBINAISONS DU SULFITE NEUTRE DE DEUTOXYDE DE MERCURE AVEC LES SULPITES ALCA- LINS.....	1114
SULFITE DE MERCURE ET DE POTASSE.....	1114
SULFITES DE MERCURE ET DE SOUDE.....	1114
SULFITE D'AMMONIAQUE ET BICHLORURE DE MERCURE.....	1115
HYPOSULFITES DE MERCURE.....	1115
SÉLÉNIATES DE MERCURE.....	1115
SÉLÉNITES DE MERCURE.....	1116
TELLURATES DE MERCURE.....	1116
TELLURITES DE MERCURE.....	1116
CARBONATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.....	1117
CARBONATE DE DEUTOXYDE DE MERCURE.....	1117

PHOSPHATES DE PROTOXYDE DE MERCURE.....	1117
PHOSPHATES DE DEUTOXYDE DE MERCURE.....	1117
ARSÉNIATES DE PROTOXYDE DE MERCURE.....	1118
Arsénite de protoxyde de mercure.....	1118
Arséniate de deutoxyde de mercure.....	1118
Arsénite de deutoxyde de mercure.....	1118
BORATES DE MERCURE.....	1118
CHROMATES DE MERCURE.....	1118
TUNGSTATES DE MERCURE.....	1119
MOLYBDATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.....	1120
VANADATES DE MERCURE.....	1120
STANNATES DE MERCURE.....	1120
ANTIMONIATES DE MERCURE.....	1120
SULFOSELS DE MERCURE.....	1120
SULFOTELLURITES DE MERCURE.....	1121
SULFOPHOSPHATE DE MERCURE.....	1121
SULFOPHOSPHITE ET HYPOSULFOPHOSPHITE DE MERCURE.....	1121
SULFARSÉNIATES DE MERCURE.....	1121
SULFARSÉNITES DE MERCURE.....	1122
SULFOCARBONATES DE MERCURE.....	1122
SULFOTUNGSTATES DE MERCURE.....	1122
SULFOMOLYBDATES ET HYPERSULFOMOLYBDATES DE MERCURE.....	1122
Sulfantimoniates de mercure.....	1122
COMPOSÉS AMMONIO-MERCURIQUES.....	1123
OXYDE AMMONIO-MERCURIQUE.....	1123
PRÉCIPITÉS FORMÉS PAR L'AMMONIAQUE DANS LA DISSOLUTION DU BICHLORURE DE MERCURE.....	1124
COMBINAISONS DU PROTOBROMURE DE MERCURE AVEC L'AMMONIAQUE.....	1125
COMBINAISONS DU BROMURE DE MERCURE AVEC L'AMMONIAQUE.....	1126
COMBINAISONS DU DEUTO-IODURE DE MERCURE AVEC L'AMMONIAQUE.....	1126
AZOTATE DE PROTOXYDE DE MERCURE AMMONIACAL (mercure soluble d'Hahnemann)..	1126
COMBINAISONS DE L'AZOTATE DE DEUTOXYDE DE MERCURE AVEC L'AMMONIAQUE.....	1127
COMBINAISON DU BROMATE DE MERCURE AVEC L'AMMONIAQUE.....	1127
COMBINAISONS DU SULFATE DE DEUTOXYDE DE MERCURE AVEC L'AMMONIAQUE.....	1128
COMBINAISON DE L'OXYDE DE MERCURE AVEC LE PHOSPHATE D'AMMONIAQUE.....	1129
COMBINAISON DE L'OXYDE DE MERCURE AVEC L'ARSÉNIATE D'AMMONIAQUE.....	1130
COMBINAISONS DE L'OXYDE DE MERCURE AVEC LE CARBONATE D'AMMONIAQUE.....	1130
RECHERCHE DU MERCURE OU DE SES COMPOSÉS DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.....	1130
MÉTALLURGIE DU MERCURE.....	1132
EXTRACTION DU MERCURE PAR LA CHAUX.....	1133
EXTRACTION DU MERCURE A ALMADEN.....	1133
EXTRACTION DU MERCURE A IDRIA.....	1134
ARGENT.....	1138
COMBINAISONS DE L'ARGENT AVEC L'OXYGÈNE.....	1140
SOUS-OXYDE D'ARGENT.....	1140
PROTOXYDE D'ARGENT.....	1140
ARGENT FULMINANT.....	1142
PEROXYDE D'ARGENT.....	1142
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'ARGENT.....	1143
Dosage de l'argent et de l'oxyde d'argent.....	1144
Séparation de l'oxyde d'argent et des oxydes du mercure.....	1146
Séparation de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de cuivre.....	1147
Séparation de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de plomb.....	1147
Séparation de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de bismuth.....	1147
Séparation de l'oxyde d'argent et des oxydes de l'antimoine.....	1148

Séparation de l'oxyde d'argent et de l'acide titanique.....	1148
Séparation de l'argent et de l'étain.....	1148
Séparation de l'oxyde d'argent et des acides du vanadium, du molybdène et du tungstène.....	1148
Séparation de l'oxyde d'argent et de l'acide hyponiobique.....	1148
Séparation de l'oxyde d'argent et de l'acide tantalique.....	1148
Séparation de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de cadmium.....	1149
Séparation de l'oxyde d'argent et des oxydes des autres métaux, ainsi que des oxydes terreux et des oxydes alcalins.....	1149
<b>CHLORURE D'ARGENT</b> .....	1149
État naturel.....	1151
<b>BROMURE D'ARGENT</b> .....	1151
État naturel.....	1152
<b>IODURE D'ARGENT</b> .....	1152
État naturel.....	1152
<b>FLUORURE D'ARGENT</b> .....	1152
<b>CYANURE D'ARGENT</b> .....	1153
<b>SULFOCYANURE D'ARGENT</b> .....	1154
<b>SULFURE D'ARGENT</b> .....	1154
État naturel. — Préparation.....	1155
<b>PHOSPHURE D'ARGENT</b> .....	1156
<b>CARBURES D'ARGENT</b> .....	1156
Siliciure d'argent.....	1156
<b>AZOTATE D'ARGENT</b> .....	1156
Préparation.....	1158
<b>AZOTITE D'ARGENT</b> .....	1159
<b>PERCHLORATE, CHLORATE, CHLORITE, BROMATE, PERIODATE, IODATE D'ARGENT</b> .....	1159
<b>CYANATE D'ARGENT</b> .....	1160
<b>FULMINATE D'ARGENT</b> .....	1160
Préparation.....	1161
<b>SULFATE D'ARGENT</b> .....	1161
Préparation.....	1162
<b>HYOSULFATE D'ARGENT</b> .....	1162
<b>SULFITE D'ARGENT</b> .....	1162
<b>HYOSULFITE D'ARGENT</b> .....	1162
<b>SÉLÉNIATE ET SÉLÉNITE D'ARGENT</b> .....	1163
<b>TELLURATE ET TELLURITE D'ARGENT</b> .....	1163
<b>PHOSPHATES D'ARGENT</b> .....	1163
<b>PHOSPHATE D'ARGENT TRIBASIQUE</b> .....	1164
<b>PHOSPHATE D'ARGENT NEUTRE</b> .....	1164
<b>ARSÉNIATE D'ARGENT</b> .....	1164
<b>ARSÉNITE D'ARGENT</b> .....	1164
<b>CARBONATE D'ARGENT</b> .....	1165
<b>BORATE D'ARGENT</b> .....	1165
<b>PERMANGANATE D'ARGENT</b> .....	1165
<b>CHROMATES D'ARGENT</b> .....	1165
Tantalate, antimoniato, tungstate, métatungstate, molybdates, vanadates d'argent.....	1166
<b>SULFOSELS D'ARGENT</b> .....	1166
<b>SULFOTELLURITE D'ARGENT</b> .....	1166
<b>SULFOPHOSPHATE D'ARGENT</b> .....	1167
<b>SULFOPHOSPHITE ET HYOSULFOPHOSPHITE D'ARGENT</b> .....	1167
<b>SULFARSÉNIATE ET SULFARSÉNITE D'ARGENT</b> .....	1167
<b>SULFOCARBONATE D'ARGENT</b> .....	1167
<b>SULFOTUNGSTATE D'ARGENT</b> .....	1168



Sulfomolybdate et hypersulfomolybdate d'argent.....	1168
SULFANTIMONIATE D'ARGENT (argent rouge).....	1168
ALLIAGES D'ARGENT.....	1168
Alliages d'argent et de cuivre.....	1169
Alliages d'argent et de zinc.....	1170
Plaqué.....	1171
Amalgames d'argent.....	1171
ESSAIS D'ARGENT PAR LA COUPELLATION.....	1172
ESSAIS D'ARGENT PAR LA VOIE HUMIDE.....	1178
Essai d'un alliage de cuivre et d'argent.....	1180
ESSAI A LA GOUTTE.....	1185
FABRICATION DES MONNAIES ET DES MÉDAILLES.....	1186
ARGENTURE DES GLACES.....	1188
ARGENTURE.....	1190
MINÉRAUX ARGENTIFÈRES.....	1191
MÉTALLURGIE DE L'ARGENT.....	1192
Procédé d'amalgamation.....	1193
Traitement des minerais d'argent par fondage.....	1197
Traitement du cuivre argentifère par liquation.....	1203
OR.....	1205
Préparation de l'or à l'état de pureté.....	1206
COMBINAISONS DE L'OR AVEC L'OXYGÈNE.....	1207
PROTOXYDE D'OR.....	1207
Préparation.....	1207
ACIDE AURIQUE.....	1207
Préparation.....	1208
AURATE DE POTASSE.....	1210
OXYDE D'OR INTERMÉDIAIRE.....	1212
OR FULMINANT.....	1212
POURPRE DE CASSIUS.....	1213
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES DISSOLUTIONS D'OR.....	1215
Dosage de l'or et de l'oxyde d'or.....	1215
Séparation de l'or et de l'acide aurique, des autres métaux et de leurs oxydes.....	1216
PROTOCHLORURE D'OR.....	1217
PERCHLORURE D'OR.....	1217
Préparation.....	1218
Combinaisons formées par le perchlorure d'or.....	1219
PERBROMURE D'OR.....	1219
IODURES D'OR.....	1219
CYANURES D'OR.....	1220
PROTOCYANURE D'OR.....	1220
PERCYANURE D'OR.....	1221
SULFURES D'OR.....	1221
Sélénure d'or.....	1222
PHOSPHURE D'OR.....	1222
Siliciure d'or.....	1222
HYPOSULFITE D'OR ET DE SOUDE.....	1222
ALLIAGES D'OR.....	1223
Alliages d'or et de cuivre.....	1223
Amalgames d'or.....	1225
Alliages d'or et d'argent.....	1225
Alliages d'or, d'argent et de platine.....	1226
Alliages d'or, d'argent et de palladium.....	1226
Alliages d'or, d'argent et de rhodium.....	1226
ANALYSE DES ALLIAGES D'OR.....	1226

Analyse des alliages d'or par la conpellation.....	1228
Analyse du doré.....	1231
Analyse des alliages d'or, d'argent, de cuivre et de plomb.....	1232
<b>AFFINAGE DES MÉTAUX PRÉCIEUX.....</b>	<b>1232</b>
<b>EXTRACTION DE L'OR.....</b>	<b>1236</b>
<b>OR DES TERRAINS D'ALLUVION.....</b>	<b>1238</b>
<b>OR DES FILONS.....</b>	<b>1239</b>
<b>DORURE.....</b>	<b>1241</b>
Dorure au mercure.....	1242
Dorure par immersion ou au trempé.....	1244
Théorie de la dorure au trempé.....	1247
Dorure galvanique.....	1248
<b>PLATINE.....</b>	<b>1251</b>
Historique. — Propriétés.....	1251
Préparation du platine pur. — Fusion du platine.....	1254
<b>COMBINAISONS DU PLATINE AVEC L'OXYGÈNE.....</b>	<b>1255</b>
PROTOXYDE DE PLATINE.....	1255
DEUTOXYDE DE PLATINE.....	1256
PLATINE FULMINANT.....	1256
<b>CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE PLATINE.....</b>	<b>1256</b>
<b>CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE DEUTOXYDE DE PLATINE.....</b>	<b>1257</b>
Dosage du platine.....	1257
Séparation du platine et de l'or.....	1258
Séparation du platine et de l'argent.....	1259
Séparation du platine et de la plupart des autres métaux.....	1259
PROTOCHLORURE DE PLATINE.....	1260
BICHLORURE DE PLATINE.....	1260
CHLORURE DOUBLE DE POTASSIUM ET DE PLATINE (chloroplatinate de potassium).....	1261
CHLORURE DOUBLE DE SODIUM ET DE PLATINE (chloroplatinate de sodium).....	1261
CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE ET CHLORURE DE PLATINE (chloroplatinate d'ammoniaque).....	1262
BROMURE, IODURES DE PLATINE.....	1262
PROTOCYANURE DE PLATINE.....	1262
ACIDE PLATINOCYANHYDRIQUE.....	1263
PLATINOCYANURE DE POTASSIUM.....	1263
Divers platinocyanures.....	1264
SESQUICYANURE DE PLATINE.....	1264
BICYANURE DE PLATINE.....	1265
CYANURE DE PLATINE INTERMÉDIAIRE.....	1265
SULFURES DE PLATINE.....	1266
SÉLÉNIURE DE PLATINE.....	1266
Arséniure de platine.....	1266
HYDRURE DE PLATINE.....	1266
AZOTURE DE PLATINE.....	1267
PHOSPHURE DE PLATINE.....	1267
CARBURE DE PLATINE.....	1267
BORURE DE PLATINE.....	1267
SILICIURE DE PLATINE.....	1267
ALLIAGES DE PLATINE.....	1268
AZOTATE DE PROTOXYDE DE PLATINE.....	1269
AZOTATE DE BIOXYDE DE PLATINE.....	1269
AZOTITES DE PLATINE.....	1270
SULFATE DE PROTOXYDE DE PLATINE.....	1270
SULFATE DE BIOXYDE DE PLATINE.....	1270
SULFITE DE PROTOXYDE DE PLATINE.....	1271

Sulfite de bioxyde de platine.....	1271
<b>COMPOSÉS AMMONIACO-PLATINIQUES.....</b>	<b>1272</b>
PROTOXYDE DE PLATINE AMMONIACAL.....	1272
Sels formés par le protoxyde de platine ammoniacal.....	1272
PROTOXYDE DE PLATINE BI-AMMONIACAL.....	1274
BIOXYDE DE PLATINE AMMONIACAL.....	1277
BIOXYDE DE PLATINE BI-AMMONIACAL.....	1279
OXYCHLORURE DE PLATINE BI-AMMONIACAL.....	1280
Série de Gros.....	1280
Série de M. Rzewsky.....	1281
<b>TABLEAU DES COMPOSÉS AMMONIACO-PLATINIQUES.....</b>	<b>1284</b>
<b>MINÉRAL DE PLATINE.....</b>	<b>1286</b>
<b>EXTRACTION DU PLATINE.....</b>	<b>1287</b>
Traitement des minerais par voie humide.....	1287
Traitement des minerais par voie sèche.....	1289
Traitement des minerais par voie mixte.....	1291
<b>PLATINAGE.....</b>	<b>1292</b>
<b>OSMIUM.....</b>	<b>1293</b>
Propriétés.....	1293
<b>COMBINAISONS DE L'OSMIUM AVEC L'OXYGÈNE.....</b>	<b>1294</b>
PROTOXYDE D'OSMIUM.....	1294
SESQUIOXYDE D'OSMIUM.....	1295
BIOXYDE D'OSMIUM.....	1295
ACIDE OSMIEUX.....	1295
Osmite de potasse. — Osmite de soude.....	1296
ACIDE OSMIQUE.....	1297
Propriétés.....	1297
<b>CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'OSMIUM.....</b>	<b>1298</b>
PROTOCHLORURE D'OSMIUM.....	1298
SESQUICHLORURE D'OSMIUM.....	1299
BICHLORURE D'OSMIUM.....	1299
Trichlorure d'osmium.....	1299
CYANURE D'OSMIUM.....	1300
ACIDE OSMIOCYANHYDRIQUE.....	1300
SULFURES D'OSMIUM.....	1300
PHOSPHURE D'OSMIUM.....	1301
AZOTURE D'OSMIUM.....	1301
ALLIAGES D'OSMIUM.....	1301
SULFATE D'OSMIUM.....	1301
SULFITES DE PROTOXYDE D'OSMIUM.....	1301
<b>BASES AMMONIACO-OSMIQUES.....</b>	<b>1302</b>
<b>EXTRACTION DE L'OSMIUM.....</b>	<b>1302</b>
<b>IRIDIUM.....</b>	<b>1304</b>
Historique. — Propriétés.....	1304
<b>COMBINAISONS DE L'IRIDIUM AVEC L'OXYGÈNE.....</b>	<b>1305</b>
PROTOXYDE D'IRIDIUM.....	1305
SESQUIOXYDE D'IRIDIUM.....	1306
BIOXYDE D'IRIDIUM.....	1306
ACIDE IRIDIQUE.....	1307
<b>CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE BIOXYDE D'IRIDIUM.....</b>	<b>1307</b>
CHLORURES D'IRIDIUM.....	1307
PROTOCHLORURE D'IRIDIUM.....	1307
SESQUICHLORURE D'IRIDIUM.....	1308
BICHLORURE D'IRIDIUM.....	1309

IODURES D'IRIDIUM.....	1309
SESQUICYANURE D'IRIDIUM.....	1310
SULFURES D'IRIDIUM.....	1310
CARBURE D'IRIDIUM.....	1311
SULFATE DE BIOXYDE D'IRIDIUM.....	1311
ALLIAGES D'IRIDIUM.....	1311
BASES AMMONIACO-IRIDIQUES.....	1312
PROTOXYDE D'IRIDIUM AMMONIACAL.....	1313
PROTOXYDE D'IRIDIUM BI-AMMONIACAL.....	1313
SESQUIOXYDE D'IRIDIUM AMMONIACAL.....	1313
EXTRACTION DE L'IRIDIUM.....	1314
<b>RHODIUM.....</b>	<b>1315</b>
COMBINAISONS DU RHODIUM AVEC L'OXYGÈNE.....	1315
PROTOXYDE DE RHODIUM.....	1315
SESQUIOXYDE DE RHODIUM.....	1316
BIOXYDE DE RHODIUM.....	1316
ACIDE RHODIQUE.....	1317
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE SESQUIOXYDE DE RHODIUM.....	1317
SESQUICHLORURE DE RHODIUM.....	1318
SESQUICYANURE DE RHODIUM.....	1319
SULFURES DE RHODIUM.....	1319
ALLIAGES DE RHODIUM.....	1319
SELS OXYGÉNÉS DU RHODIUM.....	1320
COMPOSÉS AMMONIACO-RHODIQUES.....	1321
EXTRACTION DU RHODIUM.....	1321
<b>PALLADIUM.....</b>	<b>1324</b>
Usages.....	1324
COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC L'OXYGÈNE.....	1324
PROTOXYDE DE PALLADIUM.....	1325
BIOXYDE DE PALLADIUM.....	1325
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE PALLADIUM.....	1325
SOUS-CHLORURE DE PALLADIUM.....	1326
PROTOCHLORURE DE PALLADIUM.....	1326
BICHLORURE DE PALLADIUM.....	1327
BROMURE ET IODURE DE PALLADIUM.....	1327
CYANURE DE PALLADIUM.....	1328
Fluorure de palladium.....	1328
SULFURE DE PALLADIUM.....	1328
Phosphure et arsénure de palladium.....	1328
CARBURE DE PALLADIUM.....	1328
ALLIAGES DE PALLADIUM.....	1328
SELS OXYGÉNÉS DE PALLADIUM.....	1329
BASES AMMONIACO-PALLADIQUES.....	1330
PROTOXYDE DE PALLADIUM AMMONIACAL.....	1330
Sels formés par le protoxyde de palladium ammoniacal.....	1330
PROTOXYDE DE PALLADIUM BI-AMMONIACAL.....	1332
Sels formés par le protoxyde de palladium bi-ammoniacal.....	1332
EXTRACTION DE PALLADIUM.....	1333
<b>RUTHÉNIUM.....</b>	<b>1334</b>
COMBINAISONS DU RUTHÉNIUM AVEC L'OXYGÈNE.....	1335
PROTOXYDE DE RUTHÉNIUM.....	1335
SESQUIOXYDE DE RUTHÉNIUM.....	1335
BIOXYDE DE RUTHÉNIUM.....	1335
ACIDE RUTHÉNIQUE.....	1336

ACIDE FERRUTHÉNIQUE.....	1336
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE RUTHÉNIUM.....	1337
PROTOCHLORURE DE RUTHÉNIUM.....	1339
SESQUICHLORURE DE RUTHÉNIUM.....	1340
BICHLORURE DE RUTHÉNIUM.....	1340
CYANURE DE RUTHÉNIUM.....	1341
SULFURES DE RUTHÉNIUM.....	1341
ALLIAGES DE RUTHÉNIUM.....	1341
BASES AMMONIACO-RUTHÉNIQUES.....	1341
PROTOXYDE DE RUTHÉNIUM AMMONIACAL.....	1342
PROTOXYDE DE RUTHÉNIUM BI-AMMONIACAL.....	1342
Sels formés par le protoxyde de ruthénium bi-ammoniacal.....	1342
EXTRACTION DU RUTHÉNIUM.....	1343
TRAITEMENT DE L'OSMIURE D'IRIDIUM ET DU RÉSIDU DE LA MINE DE PLATINE.....	1347
Traitement de l'osmiure d'iridium.....	1348
Traitement du résidu de la mine de platine.....	1351
ANALYSE DES MINÉRAIS DE PLATINE.....	1358
Méthode de Berzelius.....	1359
Méthode de M. Claus.....	1362
Méthode de MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray.....	1364
Méthode de M. Döbereiner.....	1367
ANALYSE DE L'OSMIURE D'IRIDIUM.....	1368
ESSAIS DES MINÉRAIS DE PLATINE.....	1375
ESSAIS DES RÉSIDUS DE LA MINE DE PLATINE.....	1377
CLASSIFICATION DES MÉTAUX DE LA MINE DE PLATINE.....	1379
<b>THALLIUM</b> .....	1381
Historique. — Propriétés.....	1381
État naturel.....	1383
Préparation du thallium métallique.....	1383
COMBINAISONS DU THALLIUM AVEC L'OXYGÈNE.....	1384
PROTOXYDE DE THALLIUM.....	1384
PEROXYDE DE THALLIUM.....	1385
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE THALLIUM.....	1385
CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PEROXYDE DE THALLIUM.....	1386
Dosage du thallium.....	1387
Séparation du thallium et de l'argent.....	1388
Séparation du thallium et du mercure.....	1388
Séparation du thallium et du cuivre.....	1388
Séparation du thallium et du plomb.....	1388
Séparation du thallium, de l'antimoine, de l'étain et du bismuth.....	1389
Séparation du thallium et du zinc.....	1389
Séparation du thallium et du cadmium.....	1389
Séparation du thallium, du nickel, du cobalt, du manganèse, du chrome, de l'aluminium.....	1389
Séparation du thallium et du fer.....	1389
Séparation du thallium et de la magnésie.....	1390
Séparation du thallium d'avec la baryte, la strontiane et la chaux.....	1390
Séparation du thallium et des métaux alcalins.....	1390
CHLORURES DE THALLIUM.....	1390
PROTOCHLORURE DE THALLIUM.....	1391
SESQUICHLORURE DE THALLIUM.....	1391
BICHLORURE DE THALLIUM.....	1392
PERCHLORURE DE THALLIUM.....	1392
BROMURES DE THALLIUM.....	1393

IODURES DE THALLIUM.....	1394
FLUORURES DE THALLIUM.....	1395
CYANURE DE THALLIUM.....	1395
SULFURE DE THALLIUM.....	1396
SÉLÉNIURE DE THALLIUM.....	1396
ALLIAGES DE THALLIUM.....	1396
AZOTATE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.....	1396
AZOTATE DE PEROXYDE DE THALLIUM.....	1397
CYANATE DE THALLIUM.....	1397
SULFATE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.....	1397
ALUNS DE THALLIUM.....	1398
SULFATE DE PEROXYDE DE THALLIUM.....	1398
HYPOSULFITE DE THALLIUM.....	1399
SÉLÉNIATE DE THALLIUM.....	1399
SÉLÉNITES DE THALLIUM.....	1399
PHOSPHATES DE PROTOXYDE DE THALLIUM.....	1400
PHOSPHATES DE PEROXYDE DE THALLIUM.....	1401
ARSÉNIATES DE PROTOXYDE DE THALLIUM.....	1401
ARSÉNIATES DE PEROXYDE DE THALLIUM.....	1402
CARBONATE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.....	1402
CHROMATES DE THALLIUM.....	1403
EXTRACTION DU THALLIUM.....	1403
<b>RUBIDIUM ET COESIUM.....</b>	<b>1408</b>
État naturel. — Diffusion.....	1408
COMPOSÉS DU RUBIDIUM ET DU COESIUM.....	1409
SÉPARATION ET DOSAGE DU RUBIDIUM ET DU COESIUM.....	1411
EXTRACTION DU RUBIDIUM ET DU COESIUM.....	1413
<b>RUBIDIUM.....</b>	<b>1416</b>
Préparation.....	1416
HYDRATE D'OXYDE DE RUBIDIUM.....	1417
CHLORURE DE RUBIDIUM.....	1418
CHLOROPLATINATE DE RUBIDIUM.....	1418
Iodure de rubidium.....	1418
Bromure de rubidium.....	1418
Cyanure de rubidium.....	1418
Ferrocyanure de rubidium.....	1418
AZOTATE D'OXYDE DE RUBIDIUM.....	1419
PERCHLORATE D'OXYDE DE RUBIDIUM.....	1419
CHLORATE D'OXYDE DE RUBIDIUM.....	1419
SULFATES D'OXYDE DE RUBIDIUM.....	1420
Hyposulfate de rubidium.....	1420
CARBONATE D'OXYDE DE RUBIDIUM.....	1420
BICARBONATE D'OXYDE DE RUBIDIUM.....	1421
Borate d'oxyde de rubidium.....	1421
CHROMATES D'OXYDE DE RUBIDIUM.....	1421
<b>COESIUM.....</b>	<b>1422</b>
Préparation.....	1422
HYDRATE D'OXYDE DE COESIUM.....	1422
CHLORURE DE COESIUM.....	1422
CHLOROPLATINATE DE COESIUM.....	1423
AZOTATE D'OXYDE DE COESIUM.....	1423
SULFATE NEUTRE D'OXYDE DE COESIUM.....	1423
BISULFATE D'OXYDE DE COESIUM.....	1424
CARBONATE D'OXYDE DE COESIUM.....	1424

BICARBONATE D'OXYDE DE COBALTUM.....	1425
<b>INDIUM</b> .....	1426
Historique. — Propriétés.....	1426
Extraction.....	1427
<b>COMPOSÉS DE L'INDIUM</b> .....	1428
Oxyde d'indium, chlorure d'indium.....	1428
Sulfure d'indium, ferrocyanure d'indium, azotate, sulfate, phosphate, carbonate d'indium.....	1429
<b>PHOTOGRAPHIE</b> .....	1430
Historique.....	1430
<b>PHOTOGRAPHIE SUR PLAQUES</b> .....	1435
Procédé primitif de Nicéphore Niepce.....	1435
Procédé de M. Blanquart-Evrard (Daguerréotype).....	1435
Images photochromatiques.....	1440
<b>PHOTOGRAPHIE SUR PAPIER</b> .....	1442
Procédé de M. Talbot.....	1442
Procédé de M. Bayard.....	1444
Procédé de M. Blanquart-Evrard.....	1444
Procédé de M. Humbert de Molard.....	1446
Papier négatif gélatiné.....	1447
Procédé sur papier ciré sec.....	1448
<b>PROCÉDÉS SUR GLACES ALBUMINÉES</b> .....	1451
Procédé rapide sur albumine, par M. H. de Molard.....	1453
<b>PROCÉDÉ SUR COLLODION HUMIDE</b> .....	1454
<b>PROCÉDÉS SUR COLLODION CONSERVÉ HUMIDE</b> .....	1463
Procédé au sirop de miel, par M. Mansell.....	1464
Procédé au sirop de miel, par Maxwell Lyte.....	1464
Procédé à la glycérine, par M. Llewelyn.....	1465
Procédé au sucre, par MM. Bayard et Fierlants.....	1465
<b>PROCÉDÉS SUR COLLODION SEC</b> .....	1465
Procédés secs aux résines, au camphre, etc.....	1466
Procédé sur collodion albuminé, gélatiné, etc.....	1467
Procédé au tannin.....	1470
<b>ÉPREUVES POSITIVES</b> .....	1472
Épreuves positives au charbon.....	1477
Épreuves aux sels de fer, de chrome, etc.....	1480
Épreuves positives directes.....	1481
Collodions transportés sur papier et sur toile cirée.....	1481
<b>GRAVURE HÉLIOGRAPHIQUE</b> .....	1483
<b>LITHOPHOTOGRAPHIE</b> .....	1486
<b>GALVANOPLASTIE</b> .....	1488
Historique.....	1488
Appareils employés par la galvanoplastie.....	1489
Moules employés en galvanoplastie.....	1491
Dissolutions métalliques utilisées en galvanoplastie.....	1494
Applications de la galvanoplastie.....	1495
<b>PRINCIPES GÉNÉRAUX DE L'ANALYSE QUALITATIVE</b> .....	1501
<b>ESSAIS AU CHALUMEAU</b> .....	1510
<b>RÈGLES GÉNÉRALES DANS LES ANALYSES QUALITATIVES AU CHALUMEAU</b> .....	1511
<b>ESSAIS DES SUBSTANCES SANS RÉACTIFS</b> .....	1511
Essais sans réactifs dans un tube fermé par un bout, ou dans un petit ballon de verre.....	1512
Essais sans réactifs dans un tube ouvert aux deux bouts.....	1513

**TABLE DES MATIÈRES.**

1379

Essais sur le charbon.....	1513
Essais des substances relativement à leur fusibilité.....	1514
Essai des substances d'après la coloration qu'elles communiquent à la flamme intérieure.....	1514
<b>ESSAIS DES SUBSTANCES AVEC L'AIDE DES RÉACTIFS.....</b>	<b>1518</b>
Grillage de la substance sur le charbon.....	1518
Essai des substances à l'aide du borax.....	1518
Essai des substances à l'aide du sel de phosphore.....	1520
Essai d'une substance à l'aide du carbonate de soude.....	1520
Essai par dissolution.....	1523
<b>CARACTÈRES QUI PERMETTENT DE RECONNAÎTRE AU MOYEN DU CHALUMEAU LA NATURE DE L'ACIDE CONTENU DANS UN SEL.....</b>	<b>1523</b>
<b>CARACTÈRES QUI PERMETTENT DE RECONNAÎTRE LES MÉTAUX AU MOYEN DU CHALUMEAU..</b>	<b>1525</b>
<b>DE L'ACTION DES MÉTALLOIDES SUR LE VERRE ET DE LA PRÉSENCE DES SULFATES ALCA- LINS DANS TOUS LES VERRÉS DU COMMERCE.....</b>	<b>1546</b>
<b>RECHERCHES CHIMIQUES SUR LES CIMENTS HYDRAULIQUES....</b>	<b>1553</b>

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.











