

H. F. U. 4. 57143

RECHERCHES

SUR

LES SULFURES MÉTALLIQUES,

ET

APERÇUS

SUR QUELQUES RESULTATS DE LEUR TRAITEMENT
MÉTALLURGIQUE.

DEUXIÈME THÈSE

Présentée et soutenue le 16 mars 1853,
devant la Faculté des Sciences de l'Académie de Paris;

PAR J. FOURNET,

DIRECTEUR DES MINES DE PONT-GIBAUD. DÉPARTEMENT DU PUY-DE-DÔME.

Hunc itaque effectum sulphuris in metalla
et semi-metalla ut jam consideremus necesse
est priusquam de genuina mineræ indole
eiusdemque tractatione in igne quidpiam dicere
possimus. WALLERIIUS, Elem. mét., p. 154.

Paris.

Imprimerie et Fonderie de Fain.

Rue Racine, n°. 4, Place de l'Odéon.

1855.



ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES.

PROFESSEURS.

MM. THENARD.
LACROIX.
BIOT.
DESFONTAINES.
POISSON.

MM. FRANCOEUR.
GEOFFROY-S.-HILAIRE
BEUDANT.
DULONG.

PROFESSEURS-ADJOINTS.

MM. MIRBEL.
HACHETTE.
DE BLAINVILLE.

MM. POUILLET.
CONSTANT PRÉVOST
DUMAS.

SUPLÉANTS.

M. LEFEBVRE DE FOURCY.

A M. P. BERTHIER,

MEMBRE DE L'INSTITUT,

INGÉNIEUR EN CHEF DES MINES, PROFESSEUR DE DOCIMASIE
A L'ÉCOLE ROYALE DES MINES.

Témoignage des sentimens de recon-
naissance de son élève,

J. FOURNET.

RECHERCHES

SUR

LES SULFURES MÉTALLIQUES,

ET

APERÇUS

SUR QUELQUES RÉSULTATS DE LEUR TRAITEMENT
MÉTALLURGIQUE

La chimie minérale ayant pris son point de départ dans la métallurgie qui possédait déjà une masse imposante de données, il en résulta que le soufre, dont le rôle dans le traitement des métaux est si important, occupa aussi spécialement les alchimistes et les premiers chimistes et produisit en eux cette propension qui se remarque à chaque instant dans leurs écrits, à rapporter la plupart des phénomènes à la présence de ce corps, modifié suivant le besoin de leurs idées, tantôt en une substance terreuse, sale et grossière, tantôt subtile, tantôt humide, etc., etc.

Sortis enfin peu à peu de cette voie toute chimérique, mais soumis toujours à l'impulsion primitive, une des premières comme des plus importantes questions dont ils eurent à s'occuper, fut naturellement celle de la détermination générale de l'ordre d'affinité des métaux pour le soufre. Une assez grande série d'essais fut dirigée vers ce but par les Geoffroy, Gellert, Wallerius,

Bergmann, etc. Le résultat en est consigné dans les tables d'affinité ou de décomposition qu'ils nous ont laissées et auxquelles on s'est tenu jusqu'à présent ; mais ils méritaient d'être répétés surtout depuis que le calcul atomistique, venant à l'appui de l'expérience, faisait espérer des faits plus précis et d'un intérêt plus général. J'ai entrepris ce travail en cherchant, toutefois, autant que le sujet le comportait, à expliquer divers faits métallurgiques qui s'y rattachent, et me bornant pour le moment aux seuls métaux usuels dont les sulfures peuvent se rencontrer dans les fourneaux.

Dès les premières expériences, on est frappé d'une difficulté qui nuit beaucoup au dosage des produits ; elle provient de ce que les métaux ont généralement la propriété de s'imbiber des divers sulfures en contact avec eux ou réciproquement, et cela en proportions variées suivant que la liquation peut s'effectuer avec plus ou moins de facilité. Celle-ci est influencée elle-même par plusieurs causes, comme, par exemple, par la masse des corps, par leur fusibilité et leur fluidité relative, leur faculté à rester plus ou moins longtemps en fusion, leur adhérence mécanique, leur capillarité, leur pesanteur spécifique, et enfin leur tendance à former des sous-sulfures métalliques, généralement peu stables, mais qui existent quelquefois dans certaines circonstances dont nous verrons des exemples.

Un autre effet vient encore compliquer ces résultats, c'est la vaporisation qui a lieu, soit sur les sulfures, soit sur leurs composans, et qui en se portant surtout sur le soufre, tend à altérer la composition et la proportion des produits.

Cependant, malgré ces principes d'erreur, les

produits que l'on obtient sont encore assez approximatifs pour être calculables avec certitude, et les formules chimiques servent alors à rectifier les variations provenant des causes énoncées, en sorte qu'à l'aide de légères abstractions on peut compter sur des résultats très-précis.

Dans ce mémoire les métaux seront traités chacun dans l'ordre suivant lequel l'un désulfure l'autre, en commençant par celui qui manifeste la plus forte affinité pour le soufre. La série qui en résulte diffère complètement de l'ordre d'oxidabilité, et cette divergence donne lieu à des phénomènes variés quand il y a complication par suite des actions simultanées de l'oxygène et du soufre; nous en verrons plusieurs exemples qui serviront à démontrer combien il est essentiel de tenir compte de la présence de tous les agens, si l'on veut s'expliquer ce qui se passe dans les opérations métallurgiques.

1°. Sulfure de cuivre.

Le cuivre paraît être un des métaux dont l'affinité pour le soufre est la plus forte; il l'emporte même sur le fer, car d'après les recherches de M. Berthier (*Ann. des mines*, tome 1^{er}., 2^e série), on ne peut pas extraire la plus petite portion de métal du cuivre pyriteux par les carbonates alcalins et par le fer métallique. De mon côté j'ai chauffé au creuset brasqué, à 150 pyro., le mélange suivant :

Sulfure de cuivre. . .	CuS	1 at. . .	9,92	} 13,31
Fer métallique. . .	FeS ²	1 at. . .	3,39	

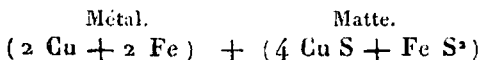
duquel devait résulter d'une part du proto-sulfure de fer, Fe S², et de l'autre, du cuivre métal-

lique si la décomposition eût été possible. Le culot pesait. 13,25.

Il était composé, 1°. d'une matte cassante, faiblement magnétique, d'une belle couleur rouge foncé, à éclat métallique, à grain fin et uni et par conséquent très-chargée de cuivre sulfuré; 2°. d'un culot métallique aigre, cassant, formé lui-même de deux parties superposées : l'une supérieure, en contact avec la matte, et dont il était impossible de la séparer complètement, était blanche et ferrugineuse; l'autre inférieure, rouge et cuivreuse; mais toutes deux du reste fort impures. Le cuivre et le fer se sont donc séparés l'un de l'autre, vu leur peu d'affinité réciproque, et chacun s'est établi suivant l'ordre des densités respectives.

Le culot métallique pesait.	5,45	}	13,35
Reste donc pour la matte.	7,90		

Le mélange primitif $CuS + \frac{1}{2} Fe = 6Cu + 3Fe + 6S$ a donc donné



Formule à laquelle correspond

Métal	{	Cuivre métallique.	264	}	4,90	}	13,31
		Fer métallique.	226				
Matte	{	Cuivre sulfuré.	661	}	8,41		
		Fer sulfuré.	180				

quantités qui diffèrent assez peu de celles obtenues par l'essai pour qu'on puisse les admettre comme réelles, surtout si l'on considère que le fer et le cuivre sulfurés en se réduisant par le contact du charbon de la brasque, comme nous le

verrons plus loin, ont dû augmenter la portion métallique aux dépens de la matte, et qu'enfin on n'a pas pu détacher entièrement cette dernière du culot inférieur.

La formule $4\text{Cu S} + \text{Fe S}^2$ de la matte nous démontre que le soufre est resté de préférence uni au cuivre, et par conséquent que son affinité est prépondérante.

Dans une seconde expérience, faite dans les mêmes circonstances que la précédente, j'ai opéré sur un mélange à peu près inverse, c'est-à-dire :

Sulfure de fer Fe S^2 . . . 1 at. . . 1080	}	18,71
Cuivre métallique. Cu. . . 1 at. . . 791		
La masse totale pesait après l'opération.		18,85
Augmentation de poids.		0,14

Elle se composait de deux parties, savoir :

1°. D'une matte abondante qui tirait beaucoup plus sur le jaune du sulfure de fer que la précédente, et pesant.	}	18,85
2°. D'un culot de fonte grise cassante, fortement magnétique, sans traces de cuivre visible.		
		3,30

Le cuivre a donc été complètement sulfuré, une portion du fer réduite, et la formule primitive, modifiée d'après cette nouvelle combinaison, donne :

	Matte.		Culot.	
	$(\text{Cu S} + \frac{1}{2} \text{Fe S}^2)$	+	$(\frac{1}{2} \text{Fe})$,	
Matte	{	$\text{Cu S} = 9,92$	}	18,71
	{	$\frac{1}{2} \text{Fe S}^2 = 5,40$		
Métal		$\frac{1}{2} \text{Fe} = 3,39$		
		3,39	

Le sulfure de fer a une grande tendance à s'unir au sulfure de cuivre en proportions très-variées ;

les mélanges suivans, soumis au creuset brasqué;
à 150 pyr. :

Fe S ²	1 at....	10,80...	1 at....	10,80....	2 at... 21,60
Cu S.....	2 at....	19,85...	1 at....	9,92....	1 at... 9,92
		<hr/>		<hr/>	
Totaux....		30,65		20,72	31,52
ont donné des)					
culots pesant }	... 30,70		20,75		31,50

Ces culots sont très-homogènes et correspondent à diverses variétés de bunt-kupfererz ou cuivre sulfuré panaché des minéralogistes.

Ils paraissent d'autant plus cassans, d'un rouge plus faible et tirant davantage au jaune qu'ils renferment plus de proto-sulfure de fer; en général le fer communique à ces mattes une cassure grenue et lamellaire, tandis que le sulfure de cuivre leur donne une cassure plus compacte et un rouge violacé.

On remarque, dans la plupart de ces résultats, une augmentation de poids qui n'est qu'accidentelle à cause de sa variabilité; cependant comme elle diminue et tourne même en perte avec de fortes doses de fer, ainsi qu'on le voit dans le dernier mélange, il est probable qu'elle dépend alors de l'action du carbone, et je suis d'autant plus porté à le croire, qu'ayant soumis celui-ci de nouveau à une température intense au point de ramollir le creuset,

Son poids s'est réduit à.	30,20	} 31,52
D'où il suit qu'on a eu un déchet		
total de.	1,32	

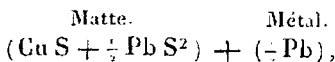
Le dégagement du soufre s'est manifesté par les petites fibres de cuivre métallique qui s'était liquaté à la surface du culot (car ce métal n'a

aucune tendance à rester uni au sulfure), et par la forte attraction que le culot exerçait sur le barreau aimanté.

On sait depuis long-temps que le cuivre réduit la galène, mais toujours on suppose que c'est imparfaitement et qu'une portion du cuivre s'unit au plomb; néanmoins le peu d'affinité que le cuivre métallique manifeste pour ce métal permettait d'admettre que la réduction devait s'effectuer aussi bien que pour le fer, en prenant les précautions convenables. Je fis donc les mélanges suivans, qui furent chauffés à 50 pyro. dans un creuset ordinaire.

Cuivre métallique...	1 at...	23,73...	2 at...	47,48
Galène.....	1 at...	89,73...	1 at...	89,73
		<hr/>		<hr/>
Totaux.....		113,46.....		137,21
Plomb produit.....		35,00.....		70,50
		<hr/>		<hr/>
D'où matte par différence..		78,46.....		66,71

Dans le premier cas, j'ai obtenu la moitié environ du plomb contenu dans le sulfure parce qu'un atome de cuivre ne se charge que d'un atome soufre à cette température et la formule devient :



à laquelle correspond,

Plomb métallique...	$\frac{1}{2}$ at...	3882.....	3882	} 11343
Sulfure de cuivre....	1 at....	2976	} 7461	
Sulfure de plomb....	$\frac{1}{2}$ at....	4485		

La matte était fortement lamelleuse, à reflets miroitans comme une galène, mais beaucoup plus noire, ses caractères coïncident donc avec ceux d'un sulfure double.

Dans le second cas j'ai obtenu tout le plomb contenu dans la galène, ou le double de la quantité précédente, et le déchet que l'on remarque ne provient dans l'un et l'autre cas que de la vaporisation qui est assez intense, car chaque fois qu'on découvrait le creuset il se dégageait une forte flamme blanche bleuâtre.

La matte avait tous les caractères de sulfure de cuivre pur et l'on n'a trouvé que de très-petites grenailles de ce métal à la base du culot de plomb.

Pour obtenir des résultats aussi précis, il ne s'agit que de laisser refroidir graduellement le creuset, par ce moyen, la liquation des métaux d'avec les sulfures s'opère aussi parfaitement que possible.

Les métallurgistes ont basé divers traitemens sur cette propriété du cuivre; ainsi pour les galènes cuprifères on obtient d'abord des mattes plumbeuses qui, après plusieurs refontes, deviennent de plus en plus riches en sulfure de cuivre et que l'on finit par traiter pour ce dernier métal.

A Chemnitz, du temps de Jars et Duhamel on avait imaginé un procédé de séparation de l'or et l'argent d'avec les mattes cuivreuses, qui était fondé sur les mêmes lois d'affinité, et qui évitait des frais de traitemens compliqués et dispendieux. Les mattes cuivreuses aurifères, obtenues par le traitement des pyrites, étaient fondues au fourneau à manche avec de la litharge. L'or métallique ne pouvant pas s'unir au soufre, ni par conséquent au sulfure de cuivre, se concentrait dans le plomb réduit.

Il est évident que le procédé eût été loin d'être parfait si le sulfure de cuivre eût cédé du soufre à ce dernier métal.

Nous pouvons conclure de ces divers faits, que

le cuivre est un excellent désulfurant pour la galène, et que, si on ne l'emploie pas, c'est plutôt à cause de son prix élevé, et parce que son excès se réunit au plomb, qu'à cause d'une imparfaite réduction.

2°. Sulfure de fer.

Le fer se comporte avec la galène comme le cuivre, mais, son sulfure contenant beaucoup plus de soufre, il est d'un emploi plus avantageux; aussi a-t-il été déjà très-anciennement employé à cet usage, et l'expérience a démontré qu'environ 0,25 de fer métallique suffisait, ou autrement qu'il fallait employer 1 at. de galène pour 1 at. de fer métallique, c'est-à-dire rigoureusement 0,22 de ce dernier métal. Le produit est d'une part du proto-sulfure de fer $F e S^2$ et de l'autre environ 80 pour 100 de plomb métallique, la perte ne roule que sur la vaporisation, et sur une très-faible imbibition de plomb dans la matte.

Si l'on n'emploie que la moitié du fer nécessaire, comme dans le mélange suivant que l'on a traité à 50 pyrométriques.

Sulfure de plomb.	2 at.	59,82	} 66,60
Fer métallique.	1 at.	6,78	

On obtient un plomb très-aigre, imbibé de matte, qui se détache d'ailleurs assez imparfaitement de celle-ci;

Son poids s'élève à	21,40	} 66,60
D'où matte.	45,20	

C'est-à-dire que l'on n'obtient qu'environ la moitié du plomb contenu dans la galène, et que la matte est formée par un sulfure double des deux

métaux, comme on l'a déjà remarqué pour le cuivre; celle-ci est dans le cas présent poreuse, semblable à une galène à moyennes facettes, seulement son éclat tire faiblement sur le rougeâtre, elle est peu magnétique, et jouit comme la galène de la propriété de filtrer à travers des creusets de terre sans s'y combiner, propriété qu'elle tient essentiellement du sulfure de plomb, celui de fer ne paraissant pas jusqu'à présent participer de cette faculté.

Si l'on compare le résultat réel avec celui qui résulte du calcul de la formule

	Métal.	Matte.	
	$2 \text{ Pb S}^2 + \text{ Fe} = (\text{ Pb }) + (\text{ Pb S}^2 + \text{ Fe S}^2)$		
Plomb mét.	25,89	25,89	}
Sulfure de plomb. 1 at.	29,91	40,71	
Sulfure de fer. . 1 at.	10,80		
			66,60

On voit que la matte a dû retenir considérablement de plomb métallique par imbibition; c'est ce qui se voit à chaque instant dans les traitemens métallurgiques où l'on obtient ce produit; car, si après la percée on laisse la surface du bain se figer, on peut en enlever un disque circulaire d'épaisseur variable, composé généralement de sulfure double, lequel, posé verticalement sur son diamètre pendant qu'il est encore rouge, laisse ruisseler de sa surface le plomb métallique qu'il contient, comme s'il y avait liquation; mais la majeure partie est réabsorbée dans le trajet qu'elle parcourt sur la matte avant de venir à terre, et l'on n'obtient que de faibles quantités de métal. Comme ces mattes de sulfure double de fer et de plomb sont très-poreuses, on peut expliquer en partie par cette texture l'action qu'elles exercent

sur le plomb métallique, qui dépendrait beaucoup de la capillarité; nous verrons plus tard une autre cause de ce phénomène.

Dans une seconde expérience j'ai opéré sur les mêmes mélanges que précédemment, mais à une haute température au creuset brasqué.

Le culot ductile pesait.	27,70	}	53,10	}	66,60
Et la matte.	25,40				
D'où il suit que la vaporisation s'est élevée à			13,50		

Le mélange $2 \text{ Pb S}^2 + \text{ Fe}$ s'est donc décomposé en trois parties.

Métal.	Matte.	Vaporisation.
(Pb)	$+ (\text{Fe S}^2 + \frac{1}{2} \text{ Pb S}^2)$	$+ (\frac{1}{2} \text{ Pb S}^2)$

Ce qui donne

Métal. { . . . Pb = 2589	}	. . . 25,89	}	66,59.
Matte. { $\frac{1}{2}$ Pb S ² = 1495				
{ Fe S ² = 1080				
Vaporisation. { $\frac{1}{2}$ Pb S ² = 1495		. . . 14,95		

D'après le calcul, la portion de plomb réduit serait plus faible que par le fait. On a déjà remarqué un pareil résultat dans mes recherches sur la vaporisation de la galène; il peut provenir en grande partie de ce que la galène se réduit partiellement en plomb métallique par suite de la décomposition qu'elle éprouve à cette haute température.

Si, au lieu d'opérer un mélange parfait, on employait dans ce cas de petits clous en guise de limaille de fer

La vaporisation pourrait s'élever jusqu'à.	23,00	}	. 66,60
La quantité de plomb serait peu différente.	25,20		
Mais la matte ne pèserait plus que	18,40		

Ces faits divers, rapprochés les uns des autres, nous font concevoir les circonstances auxquelles il faut avoir égard dans le traitement direct de la galène par le fer; ainsi une allure rapide est indispensable afin de réduire à sa plus simple expression la perte par vaporisation; cette marche est provoquée fortement par une dose abondante de scories d'affinage de fer dont l'emploi est d'autant plus avantageux ici, que non-seulement elles impriment un mouvement descensionnel accéléré aux matières contenues dans le fourneau, en vertu de leur fusibilité, mais encore parce qu'une portion de l'oxide qui y est contenu, étant réduit par le soufre et le charbon contribue aussi à la désulfuration.

Il faut, tant que possible, mettre le fer sous un petit volume ou le granuler comme on le pratique en différentes localités, afin que les mélanges soient parfaits, et multiplier ainsi les points de contact du fer et de la galène. Une température élevée favorise beaucoup la décomposition, probablement parce qu'elle seule suffit déjà pour décomposer partiellement le sulfure de plomb, et que cette action devient essentielle en présence des masses; c'est ainsi qu'à Tarnovitz, avec les minerais les plus purs, on n'a obtenu de bons résultats au fourneau à manche, qu'en faisant usage de *cook* au lieu de charbon de bois; ou bien même en opérant au demi-haut-fourneau, si les matières étaient un peu moins pures. A Pont-Gibaud, avec des schlichs très-blendeux et pyriteux, je n'ai pu obtenir, par ce procédé, des mattes exemptes de plomb qu'en faisant de même usage de ce dernier fourneau; enfin une grande pureté du minerai contribue beaucoup à la réussite; s'il contient des

pyrites et autres sulfures, ceux-ci augmentent la proportion des mattes qui retiennent toujours une certaine dose de plomb en imbibition, et toute perte devient notable quand on opère sur des quantités considérables.

Ces sulfures cèdent d'ailleurs quelquefois et sous certaines influences comme celles de l'oxygène et de la silice combinés, une partie de leur soufre au plomb qui est assez peu oxidable et le font entrer ainsi dans la matte, quoiqu'il ait directement moins d'affinité pour le soufre que ces métaux étrangers.

En faisant usage d'une plus forte proportion de fer que celle qui est nécessaire pour décomposer la galène, comme par exemple en opérant à 50° pyrométriques sur

Fer métallique. 2 at.	40,68		130,68
Galène. 1 at.	90,00		

on obtient une matière fluide, et, comme on devait s'y attendre, autant de plomb que par le dosage rigoureux. La matte est abondante sans séparation de fer métallique; on pourrait donc croire à l'existence d'un sous-sulfure ferreux FeS , surtout d'après l'aspect homogène qu'elle possède; elle est d'ailleurs fortement magnétique; mais si on essaie de la porphyriser, elle se réduit partiellement en poussière, et l'autre partie reste sous forme de petits grains métalliques ductiles et blancs qui ne sont que l'excès du fer, retenu mécaniquement dans la matte sans même avoir été fondu; on en a traité au creuset brasqué à 150° pyr. 20.00
qui ont produit un culot bien fondu
et pesant. 18.00

D'où perte par vaporisation. 2.00

Ce culot était composé d'une matte ferrugineuse, jaune de laiton, et grenue comme le proto-sulfure de fer pur, $Fe S^2$, et à sa base s'était rassemblée de la fonte blanche très-aigre que je n'ai pu séparer assez parfaitement pour la peser; c'était le fer excédant qui n'avait pas pu entrer primitivement en combinaison; enfin le tout était enveloppé d'une lamelle très-mince de plomb ductile qui ne pouvait être que le produit de la portion de ce métal restée en imbibition dans la matte.

Il faut donc une certaine élévation de température pour que le fer métallique puisse se séparer de son sulfure dans lequel il n'est que disséminé. Pour confirmer cet aperçu, j'ai chauffé à 140° pyro. seulement et au creuset brasqué le mélange:

Sulfure de fer. $Fe S^2$. . . 1 at.	10,80	} 17,58
Fer métallique Fe 1 at.	6,78	
J'ai obtenu un culot pesant.		17,75
Augmentation de poids.		<u>0,17</u>

Le culot était bronzé, homogène, magnétique, bulleux et à bulles tapissées de cristaux, qui semblaient être des tétraèdres emboîtés les uns dans les autres; mais il ne s'était pas encore séparé de fer métallique, que l'on pouvait d'ailleurs retrouver disséminé en petits grains à l'aide de la simple pulvérisation.

Un autre mélange pareil au précédent, soumis directement à un coup de feu capable de ramollir le creuset, m'a donné au contraire un culot total pesant. 17,90

qui se composait de fonte blanche cassante. 5,12	} 17,90
Matte. 12,78	

D'où résulte un augmentation de poids. 0,32

qui ne peut tenir comme dans le cas précédent qu'à une combinaison du carbone avec le fer libre.

Les essais démontrent qu'il ne peut exister de sous-sulfure de fer en présence du charbon, et à une température suffisante.

Il me semble donc que les sous-sulfures que Bredberg a rencontrés parmi les produits du traitement de divers minerais, ne sont autre chose que de ces culots connus sous le nom de loups ou de renards, et dans lesquels j'ai reconnu quelquefois un mélange de fonte cassante, de fer imparfaitement malléable, imprégnés de sulfure de fer d'une façon analogue à ce qu'on voit dans les essais précédens, sans qu'il soit permis, pour ces petites doses de soufre, d'en conclure l'existence de sous-sulfures métalliques pareils à ceux qu'Arfvedson a produits en réduisant à l'aide de l'hydrogène divers sulfates ferreux.

Le charbon réduit le sulfure de fer, FeS_2 à l'aide d'une température convenable.

Ainsi, sulfure de fer.	10,80
Chauffés dans un creuset brasqué à 150° pyro., ont laissé un culot pesant.	10,26
D'où il suit qu'il y a eu perte de.	0,54
Le même culot soumis une seconde fois à la même épreuve s'est réduit à	10,02
On a donc eu un nouveau déchet de.	0,24
Et la perte totale s'élève à	0,78

Enfin, ce qu'il y a de remarquable et qui confirme d'ailleurs bien que la perte ne peut être attribuée qu'au soufre, c'est que le sulfure primitif n'était guère magnétique, comme l'est en général le proto-sulfure de fer bien préparé, tandis qu'après ces opérations il jouissait au contraire

à un haut degré de cette propriété; il s'était donc formé du fer libre qui restait encore en mélange dans le sulfure, parce qu'il était en trop petite proportion pour pouvoir s'en séparer. D'après Karsten (*Manuel de la Mét. du fer*, page 122), le proto-sulfure, exposé des heures entières avec le charbon à la plus forte chaleur blanche, n'éprouve point de changemens essentiels, il absorbe seulement une petite dose de carbone et devient plus cassant; ce résultat est, comme on le voit, positivement contredit par les précédens, et d'ailleurs le carbone ayant un poids atomique environ trois fois moindre que le soufre, il s'ensuit qu'à mesure qu'un atome du premier expulse un atome du second, la masse totale doit éprouver une perte sensible.

3°. Sulfure d'étain.

Ce sulfure est très-difficile à produire en alliant directement le soufre à l'étain; car le dégagement de calorique est tel que la majeure partie du soufre se volatilise, et il reste une masse ductile se séparant en fragmens anguleux qui ne sont autre chose que de l'étain métallique, divisé simplement par de grandes lames de sulfure noir bleuâtre et cassant, sans qu'on puisse en déduire qu'il y ait combinaison entre le sulfure et le métal.

Les essais suivans nous feront voir comment on peut l'obtenir facilement par voie sèche.

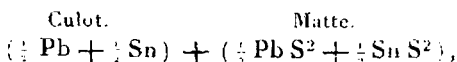
Etain métallique.....	1 at...	44,10...	2 at...	44,10
Plomb sulfuré.....	1 at...	89,73...	1 at...	44,86
		<hr/>		<hr/>
		133,83		88,96

Le premier mélange s'est fondu à 50° pyro. en dégageant une flamme bleuâtre, et par

un refroidissement lent, il a tellement gagné en volume par sa cristallisation, qu'il a déterminé la rupture du creuset; on a trouvé un culot composé de deux parties; l'une supérieure cristallisée en grandes lames métalliques, très-éclatantes, d'un gris foncé ou noir, et non susceptibles de se couper au couteau; l'autre inférieure, divisée en parties anguleuses par une portion du sulfure supérieur qui s'y était dissout, comme c'est le cas pour le sulfure d'étain; ces dernières se coupaient très-bien au couteau, étaient d'un blanc argentin, et se comportaient dans les essais comme un alliage de plomb et d'étain.

La partie inférieure pesait. 64,00 }
 D'où il suit que la matte s'élevait à. 69,83 } 133,83

En admettant celle-là comme composée de $\frac{1}{2}$ atome de plomb et de $\frac{1}{2}$ atome d'étain, on aura la formule :



qui approche suffisamment de la réalité, car, traduite en nombres, elle nous donne pour :

L'alliage { Etain métallique. . 22,05 } 60,88 }
 { Plomb métallique. 38,83 }
 Et la matte { Sulfure de plomb. 44,86 } 72,94 }
 { Sulfure d'étain. . . 28,08 } 133,82

Quantités qui concordent assez passablement avec le résultat de l'expérience, surtout si l'on considère la forte imbibition de sulfure qui a eu lieu dans l'alliage.

Le soufre se partage donc également entre le plomb et l'étain; cependant l'affinité de ce dernier est prépondérante, puisque, dans le second

essai, qui renfermait deux atomes d'étain, on a obtenu une masse totale pesant..... 86.00

Composée de métal.	59,00	} 86,00	} 88,96
matte.	27,00		
D'où vaporisation.	2,96		

Or,

1 at. d'étain métallique. . =	22,05	} 60,88	} 88,96
1 at. de plomb métallique. =	38,83		
et 1 at. d'étain sulfuré. . . =	28,08	} 28,08	

D'où il suit que la galène a été désulfurée complètement par deux atomes d'étain; qu'il se forme dans l'un et l'autre essais un alliage identique des deux métaux, et qu'en traitant de la galène par un excès d'étain on produit du sulfure d'étain.

M. Berthier a essayé de séparer l'étain de son alliage avec le fer, en faisant usage de pyrites (*Annales des Mines*, tome XIII); mais il n'a obtenu que des sulfures doubles. J'ai pensé qu'en divisant, à l'aide du plomb, l'affinité que le sulfure d'étain manifeste pour le sulfure de fer, et qu'en sulfurant seulement ce dernier métal par la galène, employée en proportion convenable, la réussite devait être certaine; d'ailleurs, l'alliage obtenu étant d'un usage presque aussi général que celui de l'étain pur, on pourrait en tirer facilement parti après l'avoir purifié par liquation.

J'ai donc composé, au creuset brasqué, à 150° pyrométriques un alliage de fer et d'étain, atome pour atome. Le métal obtenu se laissait pulvériser. A cet alliage j'ajoutai un atome de galène :

Fer métallique.	6,78	} 51,39
Etain métallique.	14,70	
Sulfure de plomb.	29,91	

et il a produit, en opérant comme un essai de plomb, un culot total pesant 49.80.

Composé d'alliage ductile.	35,20	}	49,80
et de matte.	14,60		
Vaporisation.			1,59
Total.			<u>51,39</u>

La réduction n'avait donc pas été complète; dans une seconde tentative faite en mélangeant simplement les trois substances, je suis parvenu à peu près au même résultat, et les mattes, vu leur couleur grise, retenaient évidemment un sulfure étranger en combinaison. Supposant que ce manque de succès provenait de ce que la température n'était pas suffisamment élevée pour détruire la combinaison, j'ai encore opéré au creuset brasqué à 150° pyro. et j'ai obtenu :

Un culot ductile qui ne pesait que	34,20	}	51,39
et la matte.	11,95		
D'où il suit que la vaporisation s'élevait à	5,24		

Le poids de la matte était encore un peu trop fort, et il n'aurait dû s'élever qu'à 10.80.

Il paraît, d'après cela, qu'il y a toujours une forte tendance à la combinaison entre le sulfure de fer et d'étain, et que la réussite de ce procédé, si on venait jamais à l'appliquer en grand, serait assez délicate; cependant, pour confirmer ce que j'avance sur la probabilité du succès d'un pareil traitement, je citerai le fait suivant arrivé à l'usine de Pontgibaud.

Parmi les ferrailles employées à la réduction des schlichs grillés, encore plus ou moins sulfurés, il se rencontra un jour une assez grande quantité de fer-blanc qui fut mis sur les lits de fusion.

Le plomb d'œuvre qui en provint, soumis à la coupellation, fournit, comme de coutume, ses abstrichs ou oxisulfures, mais après leur enlèvement, et avant la production des litharges, il se forma, sur le bain, une nappe infusible qui, détachée avec un rable, se présentait sous forme d'écaillés, ou de lames brisées, très-minces et jaunâtres; sitôt enlevée, il s'en reproduisait une nouvelle, et l'on fut obligé de continuer ainsi pendant plusieurs heures, jusqu'à ce que le plomb fût débarrassé par l'oxidation de tout ce corps étranger. Quelques essais m'ont d'ailleurs fait reconnaître facilement que ces lames n'étaient qu'une combinaison d'oxide d'étain et de plomb analogue à la potée d'étain; ainsi donc, une quantité notable d'étain s'était réunie dans le plomb.

4°. *Sulfure de zinc.*

Le sulfure de zinc se réduit, comme la plupart des sulfures métalliques, par le contact du charbon et une température élevée :

Sulfure de zinc. 1 at.	12,08
Soumis au creuset brasqué s'est réduit dans une première opération à	8,41
	<hr/>
D'où vaporisation.	3,67

Le même culot traité de nouveau à une température à peu près semblable ne pesait plus que	5,45
D'où une nouvelle vaporisation de.	2,96
et la perte totale s'est élevée à	6,63

ou à environ la moitié de la quantité de blende employée; mais, dans ces opérations, le sulfure m'a toujours paru identique et fusible; car les culots étaient alors tous arrondis, quoique peu cohérens; en sorte qu'il y a probablement, dans ces

décompositions, formation de sulfure de carbone et de zinc métallique, tous deux volatils.

La décomposition de la blende est fortement favorisée par le cuivre, le fer et l'étain métallique, c'est ce qui m'a déterminé à fixer sa place après ces divers métaux.

Sulfure de zinc. . . 1 at.	12,08		
Cuivre métallique. 2 at.	15,82	}	27,90
ont produit un culot total comp. de matte.		18,53	} 20,73
et de cuivre rouge cassant et pâle.		2,20	
D'où vaporisation.			7,17
			27,90

La matte n'était que du sulfure de cuivre pur.

Quant au petit culot de cuivre, il était allié, soit à du zinc, soit peut-être aussi à des traces de fer métallique, provenant de la blende qui était un peu ferrugineuse; ces circonstances sont probablement cause de ce que la vaporation ne s'est pas élevée à 806, comme elle aurait dû être si la décomposition eût été complète; dans tous les cas, cet essai est suffisant pour démontrer que la blende est complètement réduite par la dose de cuivre nécessaire pour absorber tout le soufre et constituer le sulfure CuS .

M. Berthier a déjà apprécié cette action du cuivre dans le traitement de galènes blendeuses et cuprifères (*Ann. des Mines*, 3^e. série, tome I); quand après avoir discuté le rôle du zinc dans les diverses usines, et qui, notamment à Pont-Gibaud se concentre à l'état de sulfure dans la scorie, il dit : « Nous voyons à Holzappel l'opposé » de ce qui se passe à Pont-Gibaud; les mattes ne » renferment presque pas de zinc, et les scories en » retiennent une très-grande proportion à l'état » d'oxide. Il n'aurait pas été possible de prévoir

» ce résultat à *priori* ; il paraît dépendre de la
 » présence du cuivre dont l'oxide est très-rédu-
 » tible, et qui a beaucoup d'affinité pour le soufre.»

Le fer réduit la blende avec un peu plus de
 difficulté que le cuivre, et cela d'une manière
 très-variable, suivant la température. Ainsi, un
 mélange de :

Sulfure de zinc. . .	1 at. .	12,08	}	18,86
Fer métallique. . .	1 at. .	6,78		

soumis au creuset brasqué, à des chaudes crois-
 santes, depuis 140° environ jusqu'au point de
 ramollissement du creuset, a donné les résultats
 suivans :

	1°.	2°.
Culots.	15,20	11,45
Vaporisation. . .	3,66	7,41
Totaux.	18,86	18,86

Dans le premier cas, le culot était peu cohérent,
 excepté au centre où il était fondu et cristallin, de
 couleur brune; par la porphyrisation on a re-
 trouvé même au centre des globules métalliques
 de fer ductile; la température n'avait donc pas été
 suffisante.

Dans le second cas, le culot paraissait retenir
 encore des lamelles de blende noire ou combinée
 à du sulfure de fer, mais seulement en mélange
 mécanique, car la masse était du sulfure de fer
 pur; une plus forte dose de calorique eût achevé
 cette décomposition; en outre on a obtenu, comme
 pour le cuivre, mais en moindre proportion, une
 petite grenaille de fonte blanche réunie à la base
 du culot, et qui était entourée d'une couche mince
 de graphite. Ce corps, qui s'est isolé ainsi par re-

froidissement, comme on le voit souvent à la surface des gueuses, vient bien à l'appui de la combinaison du fer en excès dans les proto-sulfures avec le carbone, comme j'ai déjà cherché à l'établir précédemment; et l'on voit encore combien peu le fer a de tendance à rester dissout dans son sulfure.

Un très-grand excès de fer favorise le dégagement du zinc; ainsi, en soumettant à la même température que le dernier essai un mélange de

Sulfure de zinc. . . 1 at.	12,08	}	25,64
Fer métallique. . . 2 at.	13,56	}	
Le culot total pesait.			17,60
D'où vaporisation.			8,04

Dans ce cas tout le zinc s'est donc vaporisé, et le culot se composait effectivement d'une matte jaune de laiton, ou de proto-sulfure de

Fer pesant	14,08	}	17,60
et d'un culot de fonte blanche cassante.	3,52	}	

une portion du fer était donc restée, comme généralement, dans les autres cas, en imbibition dans le sulfure.

Il est essentiel de fortement chauffer, une température moindre a donné quelquefois des pertes qui ne s'élevaient qu'à 6,14, et le sulfure de zinc était visiblement désséminé dans les mattes.

En général, le sulfure de zinc s'unit très-bien au sulfure de fer. On rencontre, à chaque instant, ce mélange dans la nature; c'est lui qui colore en jaune, brun, rouge ou noir les diverses blends, et quelquefois même il en résulte des combinaisons atomiques, telles que la marmatite de Bous-singault, dont la composition est $\text{FeS}^2 + 3\text{ZnS}^2$,

et la blende de Cogolin (département du Var), analysée par M. Berthier, qui donne lieu à la formule $4\text{ZnS}^2 + \text{FeS}^2$. C'est aussi cette combinaison du sulfure de zinc et du sulfure de fer qui augmente notablement la solubilité des blends dans l'acide muriatique, dans lequel le sulfure pur et même récemment précipité est presque insoluble.

J'ai cherché à produire, par voie sèche, des combinaisons analogues; les précédentes sont trop peu fusibles à cause de l'excès de zinc pour que la réussite soit complète, mais avec les mélanges :

		1		2		2
Sulfure de fer.	1 at.	10,80	. 2 at.	21,60	. 4 at.	21,60
Sulfure de zinc.	1 at.	12,08	. 1 at.	12,08	. 1 at.	6,04
		—————		—————		—————
Total.	. . .	22,88	33,68	27,64
Culots produits .		20,10	32,00	26,40
Vaporisation. . .		2,78	1,68	1,24

on obtient des culots fondus homogènes bulleux d'un noir intense, excepté pour le dernier qui tirait déjà sur le jaune du sulfure de fer et plus ou moins friables; les pertes par vaporisation résultent toutes de la décomposition d'une petite portion de blende par le charbon, et elle est variable avec la température, ou plutôt diminue avec la dose de sulfure de fer qui retient le sulfure de zinc par son affinité.

L'étain désulfure aussi la blende; mais comme ce métal est très-fusible, et que la blende est réfractaire et laisse une masse très-poreuse, on n'obtient pas de résultat convenable en mélangeant simplement la blende avec des copeaux d'étain, parce que le métal filtre de suite au fond du creuset et se soustrait ainsi à l'action du sulfure; il faut donc mettre la blende pulvérisée au fond de

la brasque, la tasser un peu et y superposer l'étain. De cette manière :

Sulfure de zinc. 1 at.	12,08	}	26,78
Etain métallique. 1 at.	14,70		
ont laissé un culot pesant.			4,92
			<hr/>
D'où vaporisation.			21,85

Le culot n'est autre chose que de l'étain mélangé mécaniquement de blende pulvérulente non décomposée, et il est probable qu'une action un peu plus prolongée eût amené une décomposition complète; quoi qu'il en soit, il faut que tout le sulfure d'étain se vaporise avec le zinc métallique, puisqu'on n'en aperçoit guère que de faibles traces, et que la blende paraît pure; en sorte qu'il n'y aurait pas de combinaison possible entre ces deux corps.

L'action du zinc sur la galène méritait d'autant mieux d'être étudiée, que ces deux substances se rencontrent à chaque instant associées dans la nature comme dans les traitemens métallurgiques.

Dans un premier essai je mélangeai simplement des copeaux de zinc métallique avec la galène, et j'opérai comme pour un essai ordinaire de ce minerai par le fer.

Zinc. 1 at.	24,18	}	114,18
Galène. 1 at.	90,00		

furent échauffés graduellement pour que la réaction ne fût pas trop instantanée; bientôt la flamme du fourneau se colora en bleu verdâtre très-beau; il se brûla donc considérablement de zinc. Le résidu de l'opération composait une masse cohérente grise, terreuse, mêlée de zones de

galène inaltérée et agglomérée par la fusion. Par la pulvérisation et le lavage par décantation, on obtint quelques paillettes de plomb ductile. La réduction a donc été fort imparfaite par suite de la combustion et de la vaporisation du zinc.

Au lieu d'opérer comme précédemment, j'ai voulu faire usage d'une cornue de verre, malheureusement elle s'est trouvée trop fusible, en sorte que je n'ai obtenu aucune réaction à la température du verre fondant au rouge cerise naissant; la matière avait seulement un peu terni et pris une teinte noire; mais comme tout s'est dissout assez facilement dans la muriatique, il n'y a eu aucune formation de blende.

Pour me mettre enfin à l'abri à la fois de toutes ces causes de non réussite, j'ai fait usage du creuset brasqué, au fond duquel j'ai introduit un excès de zinc métallique en morceaux, savoir :

	4 at.	32,24	} 62,15
Puis par-dessus, galène.	1 at.	29,91	

Le tout fut recouvert de poussière de charbon, luté, puis échauffé graduellement, et finalement on a donné un bon coup de feu. Au bout de quelque temps de chauffage la vaporisation du zinc, entraînant avec soi du sulfure de plomb, ne tarda pas à se manifester par une belle flamme bleue verdâtre, et après l'opération on trouva au couvercle du creuset un fort sublimé de galène entraîné par le zinc.

Le culot resté dans le creuset pesait.	27,00	} 62,15
D'où il suit que la vaporisation s'est		
élevée à	35,15	

et par conséquent a été plus forte que la dose de zinc employé.

Le culot se composait de deux parties : l'une de sulfure de zinc assez abondant, floconneux ou en lamelles presque rectangulaires, ou en petits cristaux très-vifs et de couleur jaune ou brunâtre ; l'autre de plomb métallique en grenailles ou en masses tellement imprégnées par le sulfure précédent qu'elles étaient cassantes et ne pouvaient se réunir à cause de son infusibilité.

Le produit n'a donc pas pu être évalué même approximativement ; mais il n'en est pas moins constaté que le zinc réduit la galène, et si c'est imparfaitement c'est en majeure partie à sa grande volatilité qu'il faut l'attribuer.

En modifiant, un peu l'appareil et faisant arriver le zinc métallique sous forme de vapeur à travers la galène, on pourrait préparer des cristaux de sulfure de zinc ; jusqu'à présent on n'avait guères pu y réussir à cause des explosions que ce métal produit dans son contact avec le soufre ou les sulfures, tels que ceux de mercure et de potassium ; peut-être même, qu'en décomposant celui de mercure peu à peu par le procédé que j'indique au lieu d'opérer tout à coup par voie de fusion sur un mélange direct, réussirait-on encore mieux qu'avec la galène.

Dans les fourneaux le rôle du zinc est assez varié suivant les corps avec lesquels il est en contact ; un excès d'oxygène le réduit en oxide, et il passe comme tel dans les scories ; en présence d'un excès de soufre sans oxygène il est amené à l'état de sulfure et se combine aux mattes ; avec certaines proportions de soufre et d'oxygène, il forme un oxi-sulfure de zinc et se concentre ainsi autour de la tuyère des fourneaux à manche, où il cristallise abondamment en prismes hexagonaux

infusibles à la haute température qu'il éprouve dans cette partie du fourneau; enfin il est réduit par le fer et le charbon, et se réunit alors dans les parties les plus froides du fourneau sous forme de globules métalliques, s'il se trouve dans du poussier de charbon, au travers lequel l'air ne puisse pénétrer qu'après avoir perdu tout son oxygène; autrement il s'oxide et constitue principalement autour du gueulard ces masses d'oxide de zinc testacé plus ou moins pures, connues sous le nom de cadmies.

Il était encore assez important d'examiner comment le sulfure de zinc se comportait avec celui de plomb. C'est ce que j'ai déjà fait dans mon précédent mémoire sur la vaporisation de la galène, et j'ai reconnu que ces corps n'ont aucune affinité réciproque; en sorte qu'il est nécessaire d'user de l'intermédiaire d'un troisième sulfure, tel que celui de fer, pour opérer une combinaison. Voici quelques nouveaux faits qui confirment cette assertion. Ces deux sulfures se rencontrent presque toujours ensemble dans la nature; leur formation paraît simultanée dans les filons; mais malgré cette analogie de gisement, jamais on n'a observé de combinaison entre eux, même dans le contact le plus intime.

C'est ainsi qu'au Katzenthal, près de Wissembourg, département du Bas-Rhin, on trouve des géodes testacées, creuses, formées de blende qui alterne avec des couches très-minces de galène; quoiqu'ici leur formation soit tellement contemporaine qu'elles aient concouru toutes deux en quelque sorte simultanément à la formation d'une seule masse, cependant il y a eu une séparation décidée entre elles.

Certaines blendes, dites métalloïdes, ne doivent leur aspect qu'à du sulfure de plomb interposé en lamelles excessivement fines entre celles qui constituent les cristaux de cette substance, en sorte qu'en rayant le minerai on déchire la pellicule de galène et l'éclat terreux du sulfure de zinc paraît; mais par la pulvérisation et un lavage soigné on peut isoler ces deux corps qui, dans le cas présent, ont cristallisé ensemble bien évidemment.

A Baad-Ems, sur la rive droite du Rhin, près de Coblenz, on rencontre des minerais qui offrent un grain tellement fin, que la masse est au premier coup d'œil compacte, homogène, sans le moindre indice de clivage, et sans éclat à la lumière diffuse; mais en les cassant dans certaines directions, et en les exposant à une vive lumière, il est aisé d'y reconnaître alors les points isolés et brillans de galène, ainsi que les nodules de blende compacte et irrégulièrement disséminés de telle sorte qu'il est impossible d'admettre de combinaison; c'est cependant là un des exemples les plus frappans et qui tendrait le plus à faire admettre l'existence d'un sulfure double compact des deux métaux, si l'on se bornait à l'analyse sans avoir égard à un examen minéralogique soigné.

Outre ces exemples de simple aggrégation mécanique, produite par cristallisation, j'ajouterai les faits chimiques suivans :

En fondant un mélange de blende et de galène en proportion telle que celle-ci puisse n'être pas retenue par la porosité de la masse, elle se sépare peu à peu de la blende, et finit par filtrer à travers le creuset. Je tiens cette expérience de M. Berthier.

J'ai observé encore à Holzappel et à Pont-Gibaud où les minerais sont très-chargés de zinc, que dans les grillages en tas opérés sur les minerais en morceaux il s'opérait souvent, par l'intensité de la chaleur, une fusion qui donne lieu à la formation de grosses masses de galène dans l'intérieur desquelles se trouvent des noyaux de blende lamellaire seulement un peu altérée dans sa couleur. Ce cas est cependant, très-favorable à une combinaison si elle pouvait avoir lieu; la chaleur est très-forte, le contact est prolongé pendant plusieurs semaines, et enfin on a l'action des masses qui souvent aussi manifeste une influence.

En fondant les oxides des deux métaux avec du foie de soufre, il n'y a pas plus de succès. Après la dissolution du sulfure de potassium par l'eau, il reste une masse brune, poreuse et friable, qui, coupée au couteau, laisse voir les nodules de sulfure de plomb.

Ce défaut d'affinité est très-favorable au traitement des minerais de plomb blendeux et pyriteux, comme c'est généralement le cas; car en grillant convenablement ces minerais, soit en tas, soit au réverbère, on les oxide en grande partie; alors le fer, dont l'affinité pour l'oxygène est prépondérante, et qui, en outre, trouve à se combiner avec la silice des gangues, forme des scories très-fusibles; le zinc, réduit à l'état de vapeurs métalliques, sert de désulfurant, à moins qu'il n'y ait suffisamment de cuivre qui a encore moins d'affinité pour l'oxygène, et une plus grande pour le soufre. Le sulfure de zinc formé est entraîné par la scorie, sans production de matte isolée, et il reste un plomb d'œuvre plus ou moins

imbibé de sulfure de plomb, que l'on peut traiter directement par la coupellation pour en extraire l'argent; tandis que, dans le cas contraire, il y aurait eu combinaison entre le sulfure de plomb et celui du zinc. Le plomb d'œuvre en eût été plus pur, mais aussi, pour extraire les portions de ce métal contenues dans le sulfure double, il eût fallu prolonger le traitement par la série du grillage et de la refonte des mattes, opérations longues, difficiles et dispendieuses, et qui n'auraient pu encore, malgré tous les soins possibles, s'effectuer qu'avec une déperdition énorme de plomb, entraîné par la vaporisation du zinc.

M. Berthier a, du reste, déjà suffisamment développé cette action dans son important mémoire sur le traitement de la galène dans diverses usines, et il eût été inutile de revenir sur ce sujet, si je n'y avais été en quelque sorte amené par la série des faits.

Une question intéressante était encore à résoudre: la blende qui se forme ainsi dans les fourneaux est-elle, malgré sa qualité réfractaire, en dissolution dans la scorie encore fluide, ou bien n'est-elle entraînée que mécaniquement, et en suspension.

Les observations suivantes prouvent que c'est réellement le premier de ces faits qui a lieu; en effet si l'on puise dans le bassin de réception une certaine quantité de scorie encore liquide, que l'on fait refroidir brusquement, elle est vitreuse dans son entier; si, au contraire on la laisse figer lentement sur la surface du bain, on reconnaît dans la cassure généralement deux parties: l'une supérieure, qui a eu le contact de l'air,

et qui s'est refroidie très-lentement, est cristalline; celle inférieure, au contraire, qui était encore fluide lors de l'enlèvement, et qui se trouve refroidie brusquement, puisqu'elle ne reçoit plus le calorique des parties contiguës, est vitreuse comme précédemment. Cette cristallisation de la blende dans les parties qui sont sujettes à un refroidissement gradué, ne peut provenir que d'une véritable fusion ou dissolution, qui est encore bien confirmée par l'homogénéité de la masse vitreuse à refroidissement brusque. Il y a mieux, les bonnets dont j'ai déjà suffisamment développé la formation et les caractères, dans mon mémoire sur l'influence du coke dans les fourneaux à manche, ne sont que des masses de scories surchargées de blende cristalline qui s'est réunie par voie de cristallisation dans le fond même du bassin de réception.

Les densités relatives du sulfure et de la scorie ne jouent donc aucun rôle, puisque ce sulfure se rassemble indifféremment au fond ou à la surface du bain, suivant qu'il trouve des circonstances favorables à sa concentration. Ces bonnets zincifères contiennent d'ailleurs jusqu'à 0,25 de blende, tandis que les scories provenant du même travail n'en retiennent que 9 à 10 pour 100, d'après les analyses de M. Berthier.

En général on peut déduire de ces observations, que le zinc, que les métallurgistes redoutent tant en présence du plomb, traité convenablement ne présente d'inconvénient bien réel que celui de la vaporisation qu'il provoque énergiquement; mais ce défaut est bien compensé par l'avantage qu'il offre d'être dans certains cas un bon désulfurant sans produire de mattes isolées.

Comme il est très-pénible de répéter des expériences aussi dangereuses que celles de la fusion des mélanges très-blendeux, voici quelques résultats positifs qui serviront à éclairer la marche des praticiens, en leur indiquant les limites que la blende présente à la fusibilité au fourneau à manche.

Dans un fondage exécuté à Pont-Gibaud, on fit le mélange suivant :

Minerai riche grillé.	4,55 kilog. tenant plomb.	2,44
Minerai blendeux grillé.	3,90	1,22
Sole de coupelle.	1,10	66
Abstrichs.	55	35
Ferraille.	50	"
Chaux fluatée.	50	"
Scories ordinaires	5,00	"
	Totaux.	4,67

Il passa avec la plus grande difficulté; les scories arrivaient très-fluides par intervalles, puis pâteuses, et une partie se transformait en bonnet. Le fourneau s'engorgeait tellement de cadmies plumbeuses et zincifères, qu'il fallait au moins quatre fois toutes les douze heures les extraire sous forme de poussières; sans cette précaution, les charbons cimentés ensemble par les sublimés métalliques refusaient de brûler, et en même temps bochaient tout passage à l'air, en sorte que toute trace de vaporisation disparaissait au gueulard. Les fumées condensées, par cela même, d'autant plus rapidement dans le fourneau, augmentaient le mal-aise, et la fonte s'arrêtait presque instantanément.

Après quelques jours d'une allure pareille, on modifia le lit de fusion de la manière suivante :

Minerai riche grillé. . .	535	tenant plomb. . .	294
Minerai blendeux grillé.	300		94
Sole de coupelle.	110		66
Abstrich.	55		35
Ferraille.	50		»
Chaux fluatée.	50		»
Scories ordinaires. . .	500		»
	<hr/>		<hr/>
Totaux.	1600		489

Aussitôt le fondage reprit une allure convenable, sans cependant être aussi parfaite qu'on aurait pu le désirer; les scories étant encore promptes à devenir pâteuses, boursoufflées et retenant, par conséquent, des grenailles de plomb.

La fonte a encore été passable en mélangeant $\frac{1}{3}$ du premier lit avec $\frac{2}{3}$ du second, ce qui donnait :

Minerai riche grillé. . .	505
Minerai blendeux grillé. .	330
Sole de coupelle.	110
Abstrich.	55
Ferraille.	50
Chaux fluatée.	50
Scories ordinaires. . . .	500
	<hr/>
Total.	1600

Si l'on compare ce dernier lit avec le premier, on voit qu'il faut des variations très-peu importantes en apparence pour provoquer de grands changemens dans l'allure d'un fourneau; c'est aussi ce dont je me suis convaincu dans mes nombreuses expériences : il m'est arrivé constamment de la modifier complètement par l'addition ou la soustraction d'environ 50 kilog. de minerai blendeux et pyriteux, sur un mélange total pareil aux précédens.

La perte en plomb n'a cependant pas été aussi

forte qu'on aurait pu le supposer d'après une marche aussi vicieuse; car sur une teneur totale de 9,000 kilog., on a obtenu directement 7089, et le lavage des cadmies et poussières compensera environ $\frac{1}{4}$ du déchet.

Ces minerais sont, au reste, analogues à ceux dont M. Berthier a déjà fait l'analyse dans son mémoire sur le traitement du plomb à Pont-Gibaud.

5°. *Sulfure de plomb.*

Nous avons vu jusqu'à présent que le plomb sulfuré est décomposé plus ou moins complètement par le cuivre, le fer, l'étain et le zinc, suivant l'ordre de leur affinité pour le soufre. Les métaux qui vont suivre nous manifesteront au contraire moins de tendance à s'unir à ce gazolithe et ne décomposent par conséquent pas la galène; ainsi le plomb se trouve naturellement placé ici dans la série.

Ce métal paraît se combiner à ce corps dans plusieurs proportions, quelques-unes sont même assez déterminées pour avoir fixé l'attention des chimistes. Ainsi on sait que quand on fond de la galène avec du plomb métallique en excès, on obtient deux culots, l'un inférieur qui est du plomb métallique, et l'autre supérieur qui est une combinaison de plomb avec la moitié du soufre de la galène, par conséquent le sous-sulfure plombique PbS .

Ce même composé s'obtient encore d'après Bredberg, en mélangeant du borax avec 25 de galène et 21,60 de plomb et en faisant fondre le mélange dans un creuset ordinaire; il s'oxide du métal qui se dissout dans le sel jusqu'à ce qu'il reste le sulfure PbS qui n'est plus attaqué.

Je l'ai obtenu plus directement encore, en fondant ensemble

1 at. de galène.	29,91	} 55,80
1 at. de plomb.	25,89	

et en prenant les précautions nécessaires pour éviter la vaporisation, comme en opérant dans une corne dont le bec plonge dans l'eau.

Le produit est homogène, lamellaire, très-faiblement ductile ou plutôt moins fragile que la galène et susceptible de se laisser couper, mais la portion entaillée finit par se casser.

Comme ce composé se rencontre quelquefois dans les traitemens métallurgiques, il a été étudié par divers chimistes, notamment par MM. Puvvis, Berthier et Bredberg. Le premier l'a considéré sous le rapport du rôle qu'il peut jouer dans le traitement de la galène au réverbère; le second sous celui de la coupellation de ce même sulfure, et le dernier a eu égard à sa présence dans les mattes.

Il est inutile de revenir ici sur les deux premières questions, je me bornerai donc à faire quelques observations sur cette dernière. Suivant les observations récentes de ce chimiste, les mattes seraient en général des composés en proportions définies de sulfure de fer FeS^2 et des sous-sulfures de plomb PbS , de zinc ZnS , et de cuivre CuS ; il n'y a aucun doute relativement à l'existence de la combinaison du sulfure de cuivre CuS , car ce métal à haute température n'admet qu'un atome de soufre; mais il n'en est pas de même pour les deux autres. D'abord on ne connaît jusqu'à présent aucun sulfure de zinc, représenté par ZnS , aussi dois-je le dire, Bredberg

n'admet qu'avec doute les sulfures doubles où il entre constitué ainsi : pour moi, rien jusqu'à présent ne m'a paru autoriser cette supposition, et même tous les sulfures doubles de fer et de zinc que j'ai déjà cités dans ce mémoire y sont absolument contraires; le déchet variable qui s'observe s'expliquant naturellement par la décomposition du sulfure de zinc en présence du charbon.

Reste donc à examiner si le sulfure de plomb PbS est susceptible de cette combinaison; mes expériences me font tirer une conclusion opposée; en effet, dans celle où j'ai fait agir le fer métallique dans la proportion d'un atome contre deux atomes de galène, j'ai trouvé une matte composée exactement de

$Fe S^2$	1 at.	10,80	}	25,75
$Pb S^2$	$\frac{2}{3}$ at.	14,95		
L'expérience ayant donné.				25,40

Dans celles que j'ai faites à l'occasion de mes recherches sur la vaporisation du plomb en présence de divers sulfures, j'ai trouvé pareillement la matte composée de :

$Fe S^2$	1 at.	10,80	}	30,74
$Pb S^2$	$\frac{2}{3}$ at.	19,94		
L'expérience ayant donné.				30,95

Ces résultats sont trop concordans pour qu'ils puissent être combattus, et par conséquent pour pouvoir y admettre un sous-sulfure de plomb.

J'ignore encore comment Bredberg a obtenu les résultats qu'il mentionne; si toutefois ce n'est pas par des essais directs, mais en se bornant à l'analyse des mattes obtenues dans les fonderies, il est une raison bien simple à donner à l'existence de

l'excès de plomb qu'il a pu rencontrer, c'est l'imparfaite liquation qui s'opère de ce métal d'avec les mattes, et je m'en rapporte au fait déjà cité précédemment, savoir que la matte réabsorbe le plomb qui s'en est liquaté à une certaine température. En général, le degré de chaleur a une grande influence sur ces absorptions. M. Puvis a déjà remarqué depuis long-temps, dans son mémoire sur le traitement du plomb par le réverbère, que le sous-sulfure PbS soumis à une chaleur graduée, est susceptible de se décomposer par liquation : la partie de métal qui se trouve en excès cède alors son soufre au reste qui devient ainsi une galène moins fusible que le sous-sulfure, et qui surnage le bain de plomb métallique libre formé; mais si dans cette circonstance le plomb ne peut s'écouler et reste en contact avec la matte qui s'échauffe de plus en plus, il arrive un point, celui de la liquéfaction totale, où il rentre en combinaison pour réformer la matte primitive. Un refroidissement assez rapide peut l'y maintenir, mais un pareil mode de formation est trop sujet à variation pour présenter un grand caractère de fixité et autoriser l'application des proportions définies.

Le même chimiste admet que les mattes sont des combinaisons du genre $R + Fe$, $R^2 + Fe$, $R^3 + Fe$ et $R + Fe^2$, etc.

On pourrait le combattre ici par des raisonnemens analogues à ceux que M. Berthier a déjà fait valoir contre lui quand il a avancé que les scories étaient susceptibles d'être exprimées rigoureusement à l'aide des formules atomiques; mais je regarde comme inutile de m'appesantir davantage sur ce sujet.

Une température élevée expulse une nouvelle dose de soufre du sous-sulfure PbS : j'ai démontré dans mes recherches sur la vaporisation du plomb que l'on peut parvenir après diverses transformations à n'avoir plus pour

galène 1 at.	29,91
que du sous-sulfure plombeux Pb_3S	8,97

composé que Bredberg a aussi obtenu en mélangeant le plomb avec la galène dans les mêmes proportions que pour obtenir le sous-sulfure plombique PbS , et chauffant jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de vaporisation.

Cette combinaison s'obtient encore en fondant dans un creuset de Hesse à 50° pyro. seulement.

Galène 1 at.	14,95
plomb métal. · 3 at.	38,84

Ce culot est malléable quoiqu'il ne tarde pas à se gercer, bleu comme la galène, simplement grenu, se coupe imparfaitement; il m'a cependant paru un peu plus ductile à la base qu'au sommet, mais cette circonstance est peu caractérisée.

Enfin, j'ai trouvé ce même corps dans les expériences que je fis pour constater l'influence des cokes sulfureux sur le plomb; il se forme alors sous l'influence de la pyrite qui, en présence du carbone, cède peu à peu son soufre à ce métal, augmente son poids jusqu'au point où il en a suffisamment absorbé pour qu'il commence à se former une certaine quantité de sous-sulfure plombique PbS qui se volatilise, et les poids deviennent décroissans; cette dernière circonstance n'a lieu qu'avec des cokes très-sulfureux.

Ce sous-sulfure paraît se former fréquemment dans les traitemens métallurgiques et constitue la majeure partie des plombs d'œuvre, c'est lui qui se sépare à des températures convenables d'avec les mattes ferreuses et autres pour lesquelles il n'a pas d'affinité en y laissant les autres sulfures en combinaison; mais il est alors aussi lui-même toujours plus ou moins mêlé à d'autres sulfures de plomb et étrangers; et à divers métaux qui, à la coupellation, se dénotent dans les abstrichs.

Il est ultérieurement décomposable par une haute température: ainsi en fondant au creuset brasqué à 150° pyrom., un mélange de

Galène 1 at.	14,95	53,78
Plomb 1 at.	38,83	

qui aurait du laisser le sous-sulfure Pb^2S

on obtient un culot pesant. 43,35

D'où vaporisation. 10,43

Ce culot est évidemment composé de plomb ductile et de sulfure mélangés; la partie voisine de la base pouvait se marteler assez long-temps sans se gercer, tandis que le sommet se crevassait très-vite; en second lieu, en examinant la cassure, on y reconnaissait un mélange de parties nerveuses et blanches comme le plomb doux, et de parties grenues bleuâtres comme le sous-sulfure. Ce dernier est donc simplement imbibé dans le plomb métallique.

Pour mieux confirmer la décomposition de ce sous-sulfure, je repris une portion du culot précédent, pesant

17,23.

qui fut de nouveau soumise à la même tempéra-

ture au creuset brasqué ; le poids du résidu ne se montait plus qu'à

15,80.

D'où vaporisation

1,43.

et il n'offrait plus rien que le nerf, la ductilité et la blancheur du plomb pur.

En résumant les observations faites à l'occasion de ce métal, on peut en conclure qu'il existe réellement trois sulfures de plomb, offrant peu de stabilité, susceptibles, suivant certaines influences de température, de se dissoudre en toutes proportions l'un dans l'autre et dans le plomb métallique, enfin d'être amenés à l'état de métal pur par une forte chaleur, et peut-être aussi en vertu de la présence du charbon.

6°. Sulfure d'argent.

Le sulfure d'argent, traité seul au creuset brasqué à 150° pyrom., abandonne complètement son soufre.

Sulfure d'argent 1 at.	31,05
a laissé un culot pesant.	<u>26,40</u>
D'où vaporisation.	4,65

La perte est accidentellement un peu forte, du reste le métal est à considérer comme à peu près pur.

Mais ce sulfure, une fois uni à un autre sulfure fixe, se décompose beaucoup moins facilement; ainsi en soumettant à la même température le mélange.

Sulfure d'argent 1 at.	31,05	} 40,97
Sulfure de cuivre 1 at.	9,92	

j'ai obtenu un culot, cassant, à cassure imparfai-

tement conchoïde, grenu, gris d'acier foncé, avec un globule d'argent métallique à sa base, lequel pesait 7,66.

J'ai perdu le poids du culot total.

Avec un sulfure plus décomposable que celui de cuivre, même quand il est employé en plus grande proportion :

Sulfure d'argent 1 at.	31,05	}	52,65
Sulfure de fer . 2 at.	21,60		
Le culot produit pesait.			48,84
			<hr/>
D'où vaporisation.			3,81

Et il y a eu une réduction d'environ		}	48,84
les $\frac{2}{3}$ de l'argent,	19,90		
plus une matte fortement ferrugineuse, mais grise.	28,94		

Ainsi, comme l'a déjà observé M. Berthier, il est très-difficile d'extraire l'argent d'une matte, d'autant plus que, dans les procédés métallurgiques, les corps se soustraient promptement à l'influence de ces températures élevées; cependant, en présence des sulfures qui cèdent facilement leur soufre au carbone, cette réduction est plus facile que pour le sulfure pur : ainsi, un sulfure double composé ainsi : $3\text{AgS}^2 + 4\text{SbS}^3 =$ 10,00

A laissé un culot pesant. 8,20

blanc, laminaire, cassant, et en tout semblable aux alliages d'antimoine et d'argent, tandis que le sulfure double primitif était noir; tout le soufre s'est donc vaporisé sans provoquer de perte en métal, car le calcul fait voir que, dans cette hypothèse, on aurait dû avoir un reste = 8,00, ou bien correspondant à la formule $3\text{Ag} + 4\text{Sb}$. Nous verrons plus loin que la légère augmentation de poids trouvée dans l'expérience ne tient qu'à une

imperfection dans la formation de la combinaison.

Les recherches de M. Berthier ont suffisamment prouvé que l'argent n'est pas sulfuré par la galène; cependant comme l'action réciproque de ces deux corps m'a présenté quelques faits curieux sous le rapport de l'application dont ils sont susceptibles à la minéralogie, je vais mentionner ici les expériences que j'ai tentées.

Galène. . . 1 at. . . .	29,91 . . .	2 at. . .	29,91
Argent métal. 1 at. . . .	27,03 . . .	1 at. . .	13,51

Ont été fondus ensemble à un feu vif au creuset ordinaire et refroidis graduellement; le premier mélange donna un culot semblable à une galène à fines et moyennes facettes, quoique la galène primitive fût entièrement à larges facettes cubiques; et ce qu'il y a de remarquable c'est que son grain diminuait progressivement jusque vers la base du culot où il présentait tout-à-fait la texture dite à grain d'acier au contact d'une grosse bulle tapissée d'argent métallique qui se perdait insensiblement dans la masse; mais rien n'était assez nettement isolé pour établir une pesée de quelque valeur.

Le second mélange, chauffé plus fortement que le précédent, a donné un résultat à peu près semblable: seulement le culot, qui était un peu plus nettement tranché, pesait 15,50; il s'est donc trouvé trop pesant parce que l'argent qui le compose en majeure partie était infiltré de galène.

Si l'on fond à 50° pyr. 1 at. de galène avec 2 atomes de sulfure d'argent, la texture du sulfure double qui en résulte est à facettes plus grandes que celles du sulfure de plomb imbibé sim-

plement d'argent métallique comme précédemment.

On pourrait donc conclure de ces faits, autant qu'il est permis de le faire en appliquant des opérations aussi brusques à la marche de la nature, que la galène à grains d'acier qui est ordinairement si argentifère ne doit cette finesse qu'à l'argent métallique intercalé et non pas au sulfure de ce dernier métal, d'autant plus que, comme je l'ai mentionné, le grain était à son minimum de grosseur vers les points de contact de l'argent; et ce qui m'autorise encore à tirer cette conséquence, c'est que je possède dans ma collection un morceau de galène de Lacroix aux Mines (Vosges), renfermant dans ses cavités de l'argent natif ramuleux qui montre absolument la même texture et dans le même ordre relativement à la distance de l'argent métallique.

Un mélange d'argent métallique 1 at.	13,52	}	28,47
et de sulfure de plomb.	14,95		
Chauffé au creuset brasqué à 150° pyr.			
a laissé un culot total pesant.			21,45
			<hr/>
D'où vaporisation.			7,02

Le culot était imparfaitement ductile, recouvert superficiellement d'une couche mince de sulfure de plomb; dans la cassure il était généralement gris, à grain fin, mais peu, homogène, car l'argent était presque par à la base.

Soumis à la coupelle il a laissé argent.	13,37.
il y a donc eu un déchet sur celui-ci par vaporisation ou peut-être accidentellement d'environ.	0,15.

Quoi qu'il en soit il paraîtrait qu'il ne se serait vaporisé essentiellement qu'un peu moins d'un demi-atome de galène.	7,47.
---	-------

Et que le surplus de ce sulfure est resté dans le culot ; j'ai déjà observé un pareil excès de poids dans l'expérience que je fis à l'occasion de la vaporisation du sulfure de plomb en présence du sulfure d'argent ; il semble donc que ce dernier métal retient la galène avec une grande force.

La forte affinité que le sulfure d'argent manifeste pour les autres sulfures, a donné lieu au procédé métallurgique dit la fonte crue, usité en Saxe et en Hongrie, pour l'extraction de ce métal fin.

Comme la série des opérations qu'il comporte est parfaitement décrite dans une foule de mémoires et d'ouvrages, il est inutile d'y revenir ici, d'autant plus que tous les essais et observations précédentes en établissent suffisamment la théorie.

7°. *Sulfure d'antimoine.*

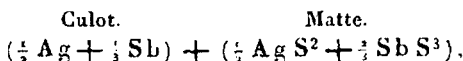
Le sulfure d'antimoine est connu depuis longtemps comme un excellent sulfurant ; il contient en effet beaucoup de soufre qu'il cède facilement, et de plus il est très-fusible, circonstance qui favorise beaucoup le jeu des affinités ; aussi les anciens métallurgistes savaient en enlever le soufre par l'intermède de divers métaux, pour produire le régule et s'en servaient pour la séparation bien connue de l'or d'avec l'argent par voie sèche.

Dans cette opération l'argent sulfuré partiellement, s'unit à une partie du sulfure d'antimoine, et la partie de ce dernier métal qui est réduite s'unit au reste de l'argent pour former un alliage. Un pareil échange devait être soumis à des lois analogues à celles que nous avons déjà trouvées pour tous les autres sulfures, et pour les déterminer j'ai fondu dans un creuset de Hesse à 50° pyro, les mélanges suivans :

Argent métallique....	1 at...	27,03...	1 $\frac{1}{2}$ at...	40,54
Sulfure d'antimoine.	1 at...	22,16...	1 at...	22,16
		<hr/>		<hr/>
	Totaux....	49,19		62,70
Il s'est formé des culots mé-				
talliques.....		15,00.....		29,00
D'où matte.....		34,19.....		33,70
		<hr/>		<hr/>
	Totaux....	49,19		62,70

La matte provenant du premier mélange était noire en masse, mais sa poussière rouge sombre et le culot d'un blanc tirant un peu au bleu, lamellaire, cassant et se détachait du reste nettement de la matte.

La formule $Ag \times SbS^3$ du premier mélange devient ici



qui donne en nombres

$$\begin{array}{l} \text{Alliage} \\ \text{Matte} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} Ag \dots = 13,51 \\ \frac{1}{2} Sb \dots = 5,37 \\ \frac{1}{2} Ag S^2 \dots = 15,52 \\ \frac{1}{2} Sb S^3 \dots = 14,77 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 18,88 \\ 30,29 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Alliage} \\ \text{Matte} \end{array}} \right\} 49,17$$

A la vérité le culot réel est trop faible comparativement au culot calculé, cette circonstance n'est due qu'à une imparfaite liquation qui a déterminé de l'argent métallique à rester uni à la matte; aussi, traitée au creuset brasqué, elle m'a donné un poids plus fort que celui qu'indiquait le calcul, comme on a pu le voir à l'essai de décomposition déjà mentionné du sulfure double d'argent et d'antimoine, pour lequel on a fait usage de celle-ci.

Le second mélange a produit un culot métallique absolument semblable au précédent, mais

la matte était rouge sombre et sa poussière d'un beau rouge ; si l'argent eût été susceptible de désulfurer complètement le sulfure d'antimoine, il n'aurait pas dû rester d'alliage ni dans l'un ni dans l'autre cas, les mélanges étant tels qu'il y avait suffisamment de soufre présent pour opérer la sulfuration complète de l'argent. La formule correspondante au produit du dernier essai est

	Matte.	Culot.	
	$(Sb S^3 + 3 Ag S^2) + (3 Ag + 2 Sb),$		
Alliage	$\left. \begin{array}{l} 2 Sb. \\ 3 Ag. \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 8,06 \\ 20,27 \end{array} \right\}$	28,33
Matte	$\left. \begin{array}{l} 2 Sb S^3. . . . \\ 3 Ag S^2. . . . \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 11,08 \\ 23,28 \end{array} \right\}$	34,36
			62,70

Le culot aurait donc la même composition que le précédent. Il est irréductible ultérieurement par une haute température, et, chauffé à 150° pyr. au creuset brasqué, je n'ai pas eu d'autre déchet que celui qu'on peut ranger dans la classe des pertes accidentelles, ou autrement la vaporisation est si faible qu'on ne peut l'apprécier avec certitude.

La matte est un véritable argent rouge dont elle possède tous les caractères physiques; en sorte que, si l'on pouvait conserver encore quelques doutes sur la nature si long-temps problématique de cette belle espèce minérale, ce mode de formation suffirait pour les lever; elle s'obtiendrait encore sans aucun doute, plus directement, en unissant par la fusion les deux sulfures en proportion convenable.

La production de cette combinaison avait déjà fortement travaillé l'imagination des anciens chimistes, qui, faute de moyens analytiques

suffisans, cherchaient à la former par tâtonnement; Henkel observe que le fer est nécessaire à sa constitution; Wallerius, de son côté, indique plusieurs mélanges dans lesquels, guidé peut-être par les idées de Henkel, il fait entrer aussi du fer, de l'arsenic, et, en outre, de l'oxide d'argent et même du nitre; n'ayant pas répété ces expériences, j'ignore quel peut en être le produit.

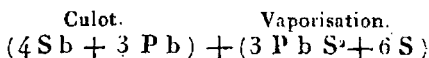
Il est évident, d'après ces recherches, que l'antimoine cru devait être, à plus forte raison, désulfuré par le plomb métallique. J'ai donc opéré sur des mélanges analogues aux précédens, en remplaçant l'argent par ce dernier métal; mais les résultats n'en étaient pas bien caractérisés; et, quoiqu'une partie des culots eût de l'analogie avec l'antimoine métallique, et le reste avec la galène, cependant le défaut de séparation, nettement tranchée, ne m'a pas permis d'y appliquer le calcul.

Dans un autre essai, j'ai soumis à 150° pyr., au creuset brasqué, le mélange de :

Sulfure d'antimoine.	1 at.	22,16	} 60,99
Plomb métallique.	1 $\frac{1}{2}$ at.	38,83	
Le culot produit pesait.		36,90	} 60,99
D'où vaporisation.		24,09	

Il est très - probable que, dans cette circonstance, tout le soufre s'est encore vaporisé, comme je l'ai déjà fait voir pour le sulfure double d'argent et d'antimoine, en partie à l'état de sulfure de carbone, car on sait que l'antimoine cède assez volontiers son élément électro-négatif à ce gazolithe, et en partie à l'état de sulfure de plomb, et que le culot n'est composé que d'un alliage d'antimoine et de plomb, dont il possède les ca-

ractères. D'après cette hypothèse, la formule devient, en la multipliant par 4, pour éviter les fractions.



qui donne en nombres :

$$\begin{array}{l} \text{Culot.} \quad \dots \quad \left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ S b} \dots = 1612 \\ 3 \text{ P b} \dots = 1941 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 3553 \\ \\ \end{array} \\ \text{Vaporisation.} \quad \left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ P b S}^2 \dots = 2343 \\ 6 \text{ S} \dots = 302 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2545 \\ \\ \end{array} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Culot.} \\ \text{Vaporisation.} \end{array}} \right\} 6098.$$

Cette expérience tend à confirmer encore ce que j'ai déjà établi dans un précédent mémoire, sur la fixité que l'antimoine acquiert en présence du plomb.

La facilité avec laquelle le soufre se dégage des sulfures doubles d'antimoine et de quelques autres métaux était déjà connue des anciens chimistes ; Henkel, qui s'est beaucoup occupé dans ses recherches de la cause qui produit l'espèce de végétation que présente l'argent natif ramuleux, l'attribue à la décomposition de l'argent rouge : « Car, dit-il, je suis parvenu par le seul moyen » d'un feu bien conduit et sans rien ajouter, à » faire végéter la mine d'argent rouge, de sorte » qu'un demi-gros de ce minéral remplissait un » vaisseau de deux pouces-cubes de diamètre, » sous la forme d'un petit buisson, ce qui faisait » quelque chose de fort agréable à la vue, et un » spectacle merveilleux pour les ignorans. »

Ce mode de formation de ce minéral n'est, au reste, pas le seul qu'on puisse concevoir ; on peut aussi l'obtenir en chauffant convenablement du sulfure d'argent, ou bien par voie humide, en ré-

duisant lentement du nitrate d'argent étendu d'eau, par son contact avec des corps organiques, tels que la fibre végétale, et lui présentant en même temps un fil de platine, auquel il puisse adhérer, et autour duquel il paraît végéter. Le nitrate d'argent fondu ou la pierre infernale, qui est noircie par le mélange d'une portion d'argent métallique, étant simplement humecté, enveloppé de papier, et abandonné, dans cet état, pendant long-temps, présente un phénomène du même genre, mais très-remarquable, en ce qu'il y a d'abord véritable séparation en deux parties, l'une d'argent métallique qui cristallise, et l'autre de nitrate blanc, et pareillement cristallisé. Les cristaux sont mêlés les uns avec les autres, et atteignent la grosseur d'une tête d'épingle; finalement, tout le nitrate se réduit, et il ne reste plus qu'une masse cohérente d'argent métallique hérissée de pointemens cristallins.

8° *Sulfure d'arsenic.*

L'arsenic métallique ne reste pas aussi facilement uni à ses combinaisons que l'antimoine; il se dégage, par exemple, en entier du plomb par une chaleur convenable; en présence du soufre il s'échappe même complètement de plusieurs autres corps: ainsi du mispickel, $\text{Fe S}^4 + \text{Fe As}^2$, se réduit au creuset brasqué en sulfure Fe S^2 , car un minéral naturel de Tortevesse, en Auvergne, m'a donné pour. 50 g.,00

Un eulot pesant.. . . . 27,35

D'où vaporisation. 22,65

résultat qui serait d'accord avec la formule, à peu de chose près. Cependant Lampadius (supplém. à la Mét., pag. 180), a soumis à la distillation dans une cornue de grès la même substance, provenant des mines de Saxe, pendant trois heures consécutives, mais en élevant la température seulement au blanc faible; il n'a obtenu ainsi que 27,15 d'arsenic pour 100, quelques traces de soufre, et le résidu pesait 70,20. Il n'a donc extrait qu'environ la moitié de l'arsenic contenu dans le mispickel, et cependant comme il avance que, d'après un essai fait en traitant le résidu avec du salpêtre, il n'y avait plus trouvé que des traces de ce demi-métal, et qu'il ajoute encore que son minerai était semblable à celui analysé par Stromeyer, il s'ensuit qu'il y a erreur manifeste dans son résultat, et je ne m'en servirai ici que pour confirmer qu'il ne se dégage en quelque sorte dans ces opérations que de l'arsenic métallique, puisque c'est pour ainsi dire le seul sublimé qu'il ait obtenu.

Si l'on veut obtenir du sulfure d'arsenic à l'aide de ce minerai, il faut y ajouter du soufre ou des pyrites sulfureuses FeS^4 ; l'union se fait lors de la sublimation, et la nouvelle combinaison se condense sur les corps environnans: c'est aussi ainsi que l'on opère pour se procurer ce corps.

Mais si l'action de l'oxygène vient à s'interposer dans cette opération, comme quand on fait griller en tas des pyrites arsenicales et sulfureuses mélangées, il se forme alors de superbes cristaux d'acide arsenieux, divers sulfures d'arsenic et une combinaison fort remarquable par la beauté de sa couleur jaune orangé et sa translucidité assez parfaite. Les sulfures d'arsenic purs étant

beaucoup plus opaques, je soupçonnai dans ce nouveau corps la présence de l'oxigène, et cherchai à le former directement en traitant dans une cornue de verre, dont le bec plongeait dans l'eau, un mélange de,

Réalgar.	1 at.	13,43	} 38,24
Acide arsenieux.	2 at.	24,81	

Il devait résulter de l'action des six atomes d'oxigène de l'a. arsenieux et des deux atomes de soufre du réalgar, deux atomes de gaz sulfureux et se sublimer simplement de l'arsenic métallique; mais ce résultat n'a pas lieu en ce qu'il se forme probablement un oxî-sulfure analogue à ceux d'antimoine, de zinc et autres sur lesquels quelques chimistes ont porté leurs investigations, et dont l'étude approfondie jettera un nouveau jour sur la métallurgie des sulfures dans le traitement desquels l'oxigène joue un rôle si important.

La distillation s'est effectuée avec un dégagement modéré de gaz sulfureux; il s'est déposé dans le bec de la cornue une substance en partie pulvérulente, en partie compacte, d'une riche couleur orangée, tapissée de cristaux d'acide arsenieux, et dans sa panse il y avait un résidu de réalgar fondu sans que j'aie aperçu la moindre trace d'arsenic métallique.

Le produit orange qui contenait si visiblement de l'acide arsenieux a été distillé de nouveau à une douce température: il y a eu production d'un sublimé analogue au précédent, mais plus riche en arsenic blanc, qui s'est de nouveau réuni dans le bec de la cornue, et il est resté dans la panse un résidu semblable, pour ses caractères physiques, à de la gomme-gutte, sans traces visibles d'acide

arsénieux libre; c'est ce résidu que je considère provisoirement comme un oxi-sulfure; cependant comme il est lui-même complètement désagrégé par l'eau pure qui dissout son acide arsénieux en laissant déposer une poussière jaune, on pourrait soupçonner qu'il n'offre pas de caractères suffisants de stabilité pour être définitivement considéré comme une véritable combinaison. De nouvelles recherches doivent donc être entreprises pour confirmer cette découverte qui n'a pour elle, jusqu'à présent, que l'analogie et la non-production d'arsenic métallique; c'est principalement dans le résidu de la dissolution par l'eau qu'il faudra chercher l'oxygène, la masse totale pouvant être considérée encore comme un oxi-sulfure retenant de l'acide arsénieux en mélange. Je m'en occuperai par la suite, me contentant pour le moment d'avoir fait pressentir l'existence de ce corps.

Le sulfure d'arsenic est un sulfurant encore plus énergique que celui d'antimoine; il offre en outre l'avantage de laisser dégager complètement son métal d'avec le sulfure formé, en sorte que l'on peut avoir dans certains cas du sulfure métallique pur.

Sulfure d'arsenic As S ²	13,43	} 39,32
Plomb métallique Pb.	25,89	

chauffés ensemble dans un creuset luté ont laissé un résidu pesant. 29,10

Il était boursoufflé en partie et hérissé de petits cubes de galène, dont il possédait au reste tous les caractères; d'ailleurs le résultat correspondait à peu de chose près à celui d'un atome de galène, sauf la légère perte que la vaporisation a dû nécessairement occasioner.

Il sulfure si puissamment l'argent métallique, que si on échauffe un peu ce métal, et qu'on y pose un grain de réalgar, l'action a lieu avec incandescence, vaporisation d'arsenic, et le résidu est du sulfure d'argent.

Enfin, j'ai encore traité de l'antimoine métallique par ce corps; mais, le produit s'étant en partie infiltré dans le creuset, je n'ai pu apprécier convenablement le résultat qui m'a cependant paru avoir les caractères de l'antimoine sulfuré sans les traces de régule.

Il resterait encore, comme on le voit, une multitude d'expériences à faire pour déterminer le rôle de plusieurs autres sulfures importants, notamment de ceux alkalo-terreux; mais leur action étant généralement très-compiquée dans les fourneaux, par la présence de l'oxygène et de la silice, je m'en occuperai spécialement dans un nouveau Mémoire pour lequel j'ai déjà réuni beaucoup de données.

On peut conclure des faits rapportés dans ce Mémoire, que : 1°. les métaux se rangent dans l'ordre suivant d'affinité pour le soufre : cuivre, fer, étain, zinc, plomb, argent, antimoine et arsenic. Deux métaux contigus dans cette série se désulfurent assez difficilement, tandis que cette action est très-tranchée sur les métaux éloignés les uns des autres : ainsi le sulfure de plomb est réduit facilement par le cuivre et le fer ; mais il n'en est plus de même avec l'étain ; de même l'antimoine sulfuré n'est pas complètement réduit par l'argent métallique.

2°. Les sulfures métalliques se réduisent plus ou moins facilement en présence du charbon et d'une haute température suffisamment soutenue : le fer dans ce cas s'unit même au carbone, et passe à l'état de fonte qui se sépare assez complètement quand elle est en quantité suffisante.

3°. Les métaux ont peu d'affinité pour leurs propres sulfures, et la formation des sous-sulfures métalliques est restreinte à certains cas peu nombreux et qui n'existent qu'entre certaines limites de température. Dans la plupart des cas on a pris pour des sous-sulfures métalliques, de simples mélanges souvent appréciables par des moyens purement mécaniques.

4°. Les mattes obtenues dans les opérations métalliques ne peuvent pas être en général des combinaisons de sulfures ou de sous-sulfures en proportions définies, quoique les résultats de la décomposition des sulfures par les métaux et de la combinaison directe des sulfures entre eux permettent d'établir des proportions pareilles quand les mélanges primitifs ont eux-mêmes été établis rigoureusement.

5°. La vaporisation des sulfures et la décomposition qui en est la suite se fait en proportions définies, quand la température est convenablement appliquée; j'ai principalement fait ressortir ce fait dans un mémoire spécial, et celui-ci nous en offre quelques nouveaux exemples.

6°. Certains sulfures manifestent peu d'affinité les uns pour les autres, tel est entre autres celui de zinc qui ne paraît pas pouvoir s'unir ni à celui de plomb ni à celui d'étain; d'autres au contraire montrent une telle tendance à rester unis, que la réduction à l'état métallique de l'un d'eux devient fort difficile; nous en avons vu des exemples pour le fer et l'étain, l'argent et d'autres sulfures.

7°. Le sulfure de zinc jouit de la propriété de se dissoudre dans les scories fusibles, et d'y cristalliser par un refroidissement gradué; les autres sulfures tels que ceux de fer, de plomb, etc., ne se présentent jamais de cette manière; s'il se trouve de ces derniers dans une scorie, c'est toujours sous forme de nodules ou de veines isolées, et le composé n'est jamais homogène.

8°. L'antimoine métallique acquiert en présence du plomb et de l'argent, une grande fixité, et laisse dans ce cas échapper le soufre avec la plus grande facilité sans être entraîné lui-même; l'arsenic au contraire se dégage très-aisément sans soustraire de soufre aux sulfures quand ceux-ci toutefois ne sont que des proto-sulfures, et sont d'ailleurs suffisamment fixes.

9°. La présence de l'oxygène modifie singulièrement l'action du soufre seul; ainsi, en présence d'une suffisante quantité de ce gaz, le fer ne peut plus désulfurer, ni la galène, ni la blende, tandis que le cuivre, qui est moins oxidable que ces métaux, joue toujours jusqu'à un certain point son rôle de désulfurant.

10°. L'oxygène tend à former aussi, dans certains cas, des oxisulfures, ainsi que nous l'avons vu pour le zinc, et peut-être pour l'arsenic; cette action est, au reste, évidente dans plusieurs autres opérations métallurgiques, telles que la formation des abstrichs, etc., etc.

Il faut donc ne jamais négliger d'avoir égard à la présence de cet agent dans les traitemens métallurgiques, si l'on veut éviter de tomber dans des erreurs préjudiciables.

Il me reste à observer ici que, m'étant procuré récemment divers mémoires de M. Berthier, j'ai reconnu qu'il avait déjà signalé plusieurs des faits que j'ai avancés; je ne puis donc que me féliciter de l'appui que mes résultats acquièrent par cette

coïncidence, espérant qu'on y trouvera un gage de l'exactitude du reste de mon travail.

Vu et approuvé par le doyen de la Faculté des sciences de l'Académie de Paris.

9 mars 1833.

BARON **THENARD.**

Permis d'imprimer.

L'inspecteur général des études, chargé de l'administration de l'Académie de Paris,

ROUSSELLE.