

L'oxyde de plomb se combine avec l'eau et forme un hydrate blanc ($2\text{PbO},\text{HO}$) 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.

ACIDE PLOMBIQUE. PbO^2 . — PLOMBATES. PbO^2,MO .

Equiv. = 1494,50 ou 119,56.

Propriétés. — 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 une combustion incomplète.

L'acide plombique mêlé 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: $\text{PbO}^2 + \text{SO}^2 = \text{SO}^3,\text{PbO}$. Cette propriété est souvent utilisée dans les analyses 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.

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.

Mais on a démontré ensuite que l'oxyde puce de plomb forme avec différentes bases, et principalement avec la potasse ($\text{KO},\text{PbO}^2,3\text{HO}$) des sels parfaitement définis et cristallisables et que cet oxyde se comporte par conséquent comme un véritable acide métallique (Frémy).

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 formé 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.

On peut aussi 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.

MINIUM. $2\text{PbO},\text{PbO}^2$.

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*.

On prépare le minium hydraté en faisant réagir deux dissolutions alcalines de protoxyde de plomb et de plombate de potasse; il se forme un précipité jaune qu'une légère calcination transforme en minium, $2\text{PbO},\text{PbO}^2$, d'une belle couleur rouge. Le minium est donc bien un plombate de protoxyde de plomb (Frémy).

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 contre 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 que se prépare 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 miniums.

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; les fabricants de cristal donnent toujours la préférence aux miniums intermédiaires.

Le massicot destiné à la préparation du minium est introduit dans des caisses de tôle qui en contiennent environ 25 kilogrammes, et soumis, 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.

On doit employer pour la préparation du minium un plomb aussi pur que possible; il paraît démontré, cependant, que certaines espèces de plomb contenant du manganèse conviennent parfaitement à cette fabrication; aussi n'est-il pas rare de trouver 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.

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 en rendraient l'affinage presque impossible. 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. Pour reconnaître cette fraude, on fait 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. Gélis et Fordos).

CARACTÈRES 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. Le contact prolongé de ces sels 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 sulfates 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.

Sulphydrate d'ammoniaque. — Précipité noir insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulphydrique. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Lorsque les sels de plomb sont dissous dans une grande quantité d'acide chlorhydrique, l'hydrogène sulfuré y produit un précipité rouge formé 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 sulphydrique. Ce dernier caractère permet de le distinguer immédiatement 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 jaune 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 l'acide sulphydrique.

Le fer, le zinc, l'étain, précipitent le plomb de ses dissolutions sous forme de lamelles brillantes. Si l'on plonge dans un flacon qui contient une dissolution étendue d'acétate neutre de plomb 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 devenu basique.

(*) CHLORURE DE PLOMB. PbCl.

Équiv. = 1738,25 ou 139,06.

Le chlorure de plomb est blanc, à peine soluble dans l'eau : il exige environ 33 fois son poids d'eau bouillante pour se dis-

soudre ; 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 bouillant ; il est insoluble dans l'alcool.

Le chlorure de plomb entre facilement en fusion au-dessous du rouge, et se prend par le refroidissement en une masse grise, transparente, flexible, pouvant se couper au couteau, à laquelle les anciens chimistes ont 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.

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 peut être 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 l'acide chlorhydrique, et en laissant refroidir la liqueur lentement.

(*) OXYCHLORURES DE PLOMB.

Le plus important de ces composés a pour formule $PbCl_2 \cdot 7PbO$; il est connu sous les noms de *jaune minéral*, *jaune de Paris*, *jaune de Vérone*, *jaune de Turner*, *jaune de Cassel*.

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 octaèdres 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 chauffant un mélange de 10 parties de litharge et de 7 parties 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.

Le chlorure et l'oxyde de plomb paraissent s'unir en toutes proportions par la voie sèche.

(*) SULFURE DE PLOMB. PbS .

Equiv. = 1494,50 ou 119,56.

Propriétés. — 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 faces cristallines dérivent du cube. Sa densité est 7,585 ; 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 volatilise, 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, 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. Cessous-sulfures peuvent être représentés par les formules Pb^4S et Pb^2S .

Les alcalis ou les terres alcalines décomposent par voie sèche le sulfure de plomb, en éliminant du plomb pur, et forment une scorie 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, produit de l'acide sulfureux et du plomb métallique : $PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$.

En chauffant au rouge un mélange de galène et de sulfate de

plomb, on obtient aussi de l'acide sulfureux et du plomb métallique : $\text{PbS} + \text{SO}^2, \text{PbO} = 2\text{Pb} + 2\text{SO}^2$.

Ces deux dernières réactions servent de base à la métallurgie du plomb.

Préparation. — On obtient artificiellement le sulfure de plomb en faisant agir 1 partie de soufre sur 3 parties de plomb en grenaille ; 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.

Usages. — Le sulfure de plomb est surtout employé pour l'extraction du plomb métallique. Les potiers de terre s'en servent sous le nom d'*alquifoux*, pour vernir leurs poteries.

Gisement. — 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 toujours plus riche en argent que celle dont les cristaux sont volumineux.

(*) AZOTATE DE PLOMB. AzO^5, PbO .

Equiv. = 2069,50 ou 165,56.

On obtient l'azotate de plomb neutre en dissolvant dans l'acide azotique le plomb métallique, l'oxyde ou le carbonate de plomb.

Ce sel 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 rouges 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 basiques bien définis : l'un est bibasique : $\text{AzO}^5, 2\text{PbO}, \text{HO}$, et l'autre est quadribasique : $\text{AzO}^5, 4\text{PbO}, 3\text{HO}$. 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.

L'azotate quadribasique s'obtient sous forme d'un précipité blanc lorsqu'on traite l'azotate neutre ou le sel bibasique par un excès d'ammoniaque. Mis en contact avec un grand excès d'ammoniaque, ce sel se transforme en hydrate de protoxyde de plomb (Gerhardt).

(*) SULFATE DE PLOMB. SO^4, PbO .

Equiv. = 1894,50 ou 151,56.

Propriétés. — Le sulfate de plomb est blanc, pulvérulent, insipide, toujours anhydre, 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 décompose et donne naissance à de l'acide sulfurique libre et à du chlorure de plomb.

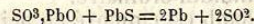
L'acide sulfurique dissout le sulfate de plomb en quantité d'autant plus grande qu'il est plus concentré.

Le sulfate de plomb n'est pas décomposable par la chaleur ; c'est le seul sulfate métallique proprement dit qui présente cette propriété.

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. Laurence Smith).

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 plomb, ou du plomb métallique.

Le sulfate de plomb est transformé en plomb métallique et en acide sulfureux par le sulfure de plomb :



Le fer et le zinc chauffés avec le sulfate de plomb, en présence de l'eau pure, ou mieux de l'eau acidulée, réduisent complètement le sulfate de plomb :



Le plomb ainsi préparé ne retient pas d'argent, et peut servir pour la coupellation.

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 se fait par voie sèche.

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 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 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 à la fabrication du cristal ; en le chauffant avec du sable et une petite quantité de charbon, on produit une fritte qui peut entrer facilement dans la composition du cristal.

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.

CARBONATE DE PLOMB. CO_2, PbO .

Equiv. = 1669,50 ou 133,56.

Le carbonate de plomb est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, sensiblement 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 est employé en peinture, et porte les noms de *blanc de plomb*, de *céruse* et de *blanc d'argent* ; il forme la base de presque toutes les peintures à l'huile. On le mélange dans ce cas avec des huiles siccatives, telles que l'huile de lin.

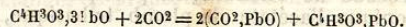
La céruse broyée avec une petite quantité d'huile constitue le *mastic des vitriers* ; mais, le plus souvent, les vitriers remplacent la céruse par la craie dans la composition de leur mastic. Un mélange à parties égales de céruse, de minium et d'huile de lin, forme un mastic qui acquiert à la longue la dureté de la pierre.

La céruse a l'inconvénient de tous les sels de plomb : elle noircit sous l'influence de l'acide sulfhydrique ; elle est d'un maniement dangereux ; les poussières de céruse, absorbées avec l'air, attaquent l'appareil digestif et occasionnent des accidents

graves, connus sous le nom de *coliques de plomb*. M. Melsens conseille, comme remède, l'emploi de l'iodure de potassium qui, rendant solubles les combinaisons du plomb, les entraîne dans les urines.

Préparation industrielle de la céruse. — On prépare la céruse par trois procédés qui diffèrent par le mode d'opérer, quoique des réactions semblables se produisent dans les trois cas.

1° *Procédé de Clichy.* — Cette méthode, due à Thénard, 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.

2° *Procédé hollandais.* — On donne le nom de *procédé hollandais* à un mode de fabrication qui est surtout employé dans les environs de Lille et de Valenciennes et qui nous vient de la Hollande.

Pour produire la céruse par ce procédé, on introduit, dans des pots de grès vernis à l'intérieur, une petite quantité de vinaigre de basse qualité (vinaigre de bière, etc.).

Les pots portent dans leur intérieur un rebord sur lequel vient reposer une feuille mince de plomb roulée en spirale. On les range les uns à côté des autres dans de grandes cases de bois, et on les recouvre de disques de plomb. 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.

Bientôt le fumier entre en fermentation : la température s'élève graduellement et peut atteindre jusqu'à 400° ; il se dégage des quantités considérables d'acide carbonique. Des courants d'air sont ménagés avec 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 des vinaigres 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.

3° *Procédé anglais.* — On fait arriver un courant d'acide car-

bonique 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 râeaux, 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 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, le céder de nouveau, et un nombre de fois en quelque sorte illimité, à 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 plus 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 (Pelouze). Il faut donc admettre que, dans le procédé hollandais, il se produit un sous-acétate de plomb qui cède, comme dans le procédé de 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.

La céruse ne consiste pas ordinairement en carbonate de plomb pur, elle contient presque toujours de l'oxyde de plomb hydraté.

La céruse préparée par le procédé hollandais a pour formule : $(\text{CO}_2, \text{PbO})^2, \text{PbO}, \text{HO}$ (M. Link).

D'autres céruses ont donné à l'analyse des résultats correspondant à la formule $(\text{CO}_2, \text{PbO})^3, \text{PbO}, \text{HO}$ (M. Mulder).

Les céruses du commerce sont quelquefois mêlées avec 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, 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 à quatre pans. Quelquefois le carbonate de plomb natif 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.

(*) CHROMATE DE PLOMB. CrO_3, PbO (JAUNE DE CHROME).

Équiv. = 2022,62 ou 101,81.

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 dans cette calcination un chromate basique de sesquioxyde de chrome et de protoxyde de plomb (M. Marchand).

On prépare le chromate neutre de plomb par double décomposition, en précipitant du chromate neutre de potasse par de 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 forte proportion d'oxyde de plomb.

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 chro-

mate 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 23 de chromate de plomb, 15 de sulfate de plomb et 60 de sulfate de chaux.

La couleur connue sous le nom de *vermillon* de chrome est un chromate basique; on l'obtient en traitant le chromate de plomb par une dissolution de potasse caustique ou en faisant bouillir dans l'eau 15 parties de chromate jaune avec 2 parties de chaux.

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 : CrO_3, PbO .

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).

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'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 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 écritaires.

L'alliage de plomb et d'antimoine, qui est formé de 4 parties de plomb pour 1 partie 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.

(*) EXTRACTION DU PLOMB.

Le plomb est un métal dont l'extraction remonte à la plus haute antiquité.

Le minerai d'où on le retire est en général le sulfure de plomb. La galène est souvent mêlée ou combinée à 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.

Nous nous contenterons de donner ici les principes théoriques sur lesquels repose la métallurgie du plomb.

1° Le sulfure de plomb, grillé au contact de l'air, se transforme en sulfate de plomb qui est presque indécomposable par la chaleur : $\text{PbS} + \text{O}^2 = \text{SO}_3, \text{PbO}$.

2° 3 équivalents de sulfate et 1 équivalent de sulfure de plomb produisent, sous l'influence de la chaleur, de l'oxyde de plomb et de l'acide sulfureux : $3(\text{SO}_3, \text{PbO}) + \text{PbS} = 4 \text{PbO} + 4 \text{SO}_2$.

3° Le sulfure de plomb est décomposé, sous l'influence de la chaleur, par le sulfate de plomb, et donne de l'acide sulfureux et du plomb métallique : $\text{SO}_3, \text{PbO} + \text{PbS} = 2 \text{Pb} + 2 \text{SO}_2$.

4° L'oxyde de plomb est réduit par le sulfure de plomb : $\text{PbS} + 2 \text{PbO} = 3 \text{Pb} + \text{SO}_2$.

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, décomposé par le fer à une température élevée, donne du sulfure de fer et du plomb métallique.

7° L'oxyde de plomb est réduit par le charbon et donne du plomb métallique.

On voit que l'on peut retirer le plomb de la galène : 1° par la méthode de *réaction*, en la grillant et en faisant réagir le sulfate et l'oxyde de plomb sur le sulfure; 2° par la méthode de *réduction*, en réduisant par le charbon l'oxyde de plomb provenant du grillage; 3° en décomposant le sulfure de plomb par le fer. Les différentes méthodes de traitement des minerais de plomb peuvent être ramenées à trois procédés qui sont précisément fondés sur ces trois réactions.

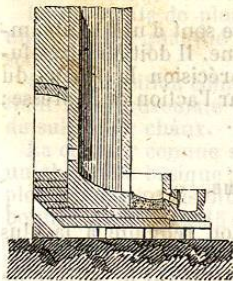
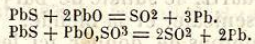
Traitement de la galène par grillage et réduction de l'oxyde par le charbon au fourneau à manche.

Fig. 122.

— On réduit souvent la galène dans des fourneaux à manche; mais alors le minerai doit avoir été préalablement grillé aussi complètement que possible; le fourneau à manche produisant une température plus élevée que le four à réverbère, permet de traiter des minerais qui sont moins riches en plomb; comme la fusion est plus rapide, le minerai grillé que l'on destine au fourneau à manche doit renfermer peu de sulfate de plomb (fig. 122).

Dans cette opération, la galène est d'abord transformée par un grillage incomplet en sulfate et en oxyde de plomb; puis le sulfure non oxydé réagit sur le sulfate et sur l'oxyde pour donner du plomb.



C'est aussi toujours dans des fourneaux à manche que l'on repasse les crasses provenant du traitement des minerais de plomb au four à réverbère.

Traitement de la galène par le fer. — Ce procédé consiste à réduire la galène par le fer dans des fourneaux à manche, des demi-hauts fourneaux, ou même de véritables hauts fourneaux chauffés au coke ($\text{PbS} + \text{Fe} = \text{Pb} + \text{FeS}$).

Les minerais sont fondus avec un mélange formé de 12 à 14 pour 100 de fer en grenaille, 12 de scories de forge et 36 de scories pures provenant d'une fonte précédente.

Traitement mixte de la galène. — La réduction de la galène par le fer est presque toujours appliquée à des minerais qui contiennent des sulfures d'argent, de cuivre et de zinc.

Cette circonstance complique beaucoup l'opération; on est obligé d'avoir recours à un procédé mixte, qui consiste à employer moins de fer qu'il n'en faudrait pour révivifier tout le plomb; on retire seulement une partie du plomb contenu dans la galène, et l'on obtient des mélanges de différents sulfures qui portent le nom de *mattes*.

Ces mattes sont ensuite soumises à des grillages successifs, et donnent naissance à de l'oxyde et à du sulfate de plomb, qui, en réagissant sur le sulfure de plomb, produisent une nouvelle quantité de plomb; on finit ainsi par enlever presque tout le plomb du minerai et par concentrer le cuivre dans les mattes: celles-ci sont traitées à part pour cuivre noir.

On obtient ainsi un plomb argentifère qui porte le nom de

plomb d'œuvre, et que l'on traite par des procédés qui seront décrits en parlant de la métallurgie de l'argent.

Lorsque les minerais sont riches en argent, on les réduit en général par le charbon, après un grillage complet; on obtient, il est vrai, moins de plomb que par l'addition du fer, mais il ne se forme pas de mattes qui sont toujours assez riches en argent, et dont une portion notable reste disséminée dans les scories.

(*) BISMUTH. Bi.

Équiv. = 1330 ou 106,4.

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 trémières pyramidales qui dérivent du cube. Ses cristaux sont ordinairement recouverts à leur surface d'une couche très-mince d'oxyde, qui présente 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.

La densité du bismuth est 9,8. Il 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 au rouge vif, il répand d'abondantes vapeurs: on peut même le distiller en vases clos, mais il faut le soumettre alors à une chaleur extrêmement élevée.

Le bismuth est le type des substances diamagnétiques, comme le fer est le type des substances magnétiques.

Le bismuth ne s'oxyde pas dans l'air sec, à la température ordinaire, mais il se ternit à 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 forme des paillettes blanches de sous-carbonate de bismuth.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus n'agissent sur le bismuth que très-lentement; 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.