

neau, ils portent chacun un couvercle d'argile destiné à l'introduction du minéral.

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

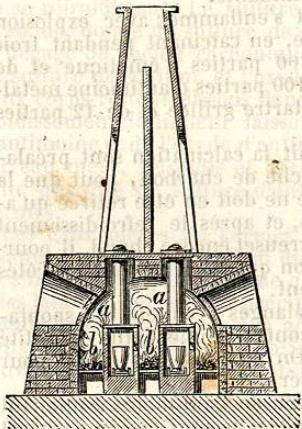


Fig. 124.

L'antimoine cru ainsi obtenu n'est pas toujours employé dans cet état à la préparation de l'antimoine métallique; on le soumet souvent au grillage dans les fourneaux à réverbère ordinaires, pour le transformer en oxyde.

Le minéral grillé est alors mêlé avec du charbon dans la proportion de 65 parties de sulfure grillé et 8 à 10 parties de charbon en poudre, et introduit dans des creusets qui sont

portés à la chaleur rouge. Le charbon a été préalablement arrosé d'une forte dissolution de carbonate de soude, qui a pour objet de réduire une partie du sulfure d'antimoine non décomposé par le grillage en formant du sulfure de sodium.

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

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

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

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

## CUIVRE. Cu.

Équiv. = 396,50 ou 31,75.

Le cuivre est connu de toute antiquité. A l'état natif, il est quelquefois cristallisé sous différentes formes qui dérivent du cube; mais le plus souvent il est en masses amorphes, en fragments, en feuillets ou en grains. Le cuivre existe dans la nature, surtout à l'état de sulfure, plus rarement à l'état d'oxyde ou de carbonate.

Le cuivre est d'un rouge rose tirant sur le brun; il acquiert une odeur désagréable par le frottement entre les doigts; il est très-malléable et très-ductile. Le cuivre occupe le troisième rang parmi les métaux pour la malléabilité, et le cinquième pour la ductilité; il est plus dur que l'or et que l'argent et donne de la dureté à ces métaux en s'alliant avec eux. Après le fer, c'est le plus tenace de tous les métaux: un fil de cuivre de 2 millimètres de diamètre ne se rompt pas sous un poids de 137 kilogrammes.

La densité du cuivre fondu est 8,921; celle du cuivre étiré en fils est 8,52. Le cuivre entre en fusion vers 1100°. Il cristallise par le refroidissement en rhomboédres, tandis que par voie humide il cristallise en cubes.

Le cuivre porté à une température très-élevée se volatilise sensiblement et produit des vapeurs qui donnent à la flamme une belle couleur verte; cependant il n'est pas volatil. Ayant chauffé pendant longtemps ce métal à la température d'un four à porcelaine, on reconnut qu'il n'avait perdu que 1/2 pour 100 de son poids (M. Berthier).

Le cuivre a peu d'affinité pour l'oxygène; il se conserve indéfiniment sans altération dans l'air et l'oxygène secs. Mais lorsqu'il reste exposé à l'air humide, il se recouvre d'une couche verte que l'on nomme improprement *vert-de-gris*, et qui est un carbonate de cuivre hydraté.

Quand on chauffe le cuivre au contact de l'air à une température peu élevée, il se forme à la surface du métal une couche rougeâtre de protoxyde de cuivre  $\text{Cu}^2\text{O}$ . Si l'on prolonge l'action de l'oxygène, le protoxyde de cuivre se change en bi-oxyde  $\text{CuO}$ , qui est noir.

Le cuivre ne décompose l'eau qu'avec une extrême lenteur, et seulement à une température très-élevée; il ne la décompose pas à froid, même sous l'influence des acides les plus énergiques.

L'acide azotique, même quand il est étendu et froid, attaque facilement le cuivre et produit de l'azotate de bi-oxyde de cuivre et du deutoxyde d'azote.

L'acide sulfurique étendu n'agit pas sur le cuivre; mais si l'acide est concentré, et qu'on élève la température, il se forme du sulfate de cuivre et de l'acide sulfureux. Lorsqu'on mouille

des feuilles de cuivre avec de l'acide sulfurique étendu, et qu'on les expose à l'air, il se produit du sulfate de cuivre. On a proposé d'analyser l'air atmosphérique en absorbant l'oxygène au moyen d'une lame de cuivre humectée d'acide sulfurique étendu (Gay-Lussac).

L'acide chlorhydrique attaque le cuivre assez difficilement, et seulement lorsque ce métal est divisé; il se produit du protochlorure de cuivre.

L'eau régale dissout rapidement le cuivre.

Les acides organiques déterminent en peu de temps l'oxydation du cuivre; les huiles grasses et les graisses agissent de la même manière.

L'ammoniaque dissout le cuivre sous l'influence de l'oxygène de l'air; il se forme du deutoxyde de cuivre, qui entre en dissolution dans l'ammoniaque et la colore en bleu.

En présence des vapeurs ammoniacales, le cuivre absorbe à la fois l'oxygène et l'azote de l'air, pour engendrer, suivant M. Péligot, un azotite basique de cuivre qui jouit, à la manière du réactif de Schweitzer, de la curieuse propriété de dissoudre la cellulose.

On peut fondre du nitre dans un vase de cuivre sans l'attaquer sensiblement; cependant, à une température rouge, le cuivre est oxydé par le nitre.

Les dissolutions étendues de sel marin dissolvent très-rapidement le cuivre; celles qui sont concentrées ne l'attaquent pas sensiblement. Aussi les feuilles de cuivre qui servent au doublage des navires sont-elles promptement attaquées par l'eau de mer.

Le soufre, le phosphore, l'arsenic, le chlore, le brome et la plupart des métaux s'unissent directement au cuivre. Quelques-unes de ces combinaisons se font avec dégagement de chaleur et de lumière. Une très-petite quantité de phosphore ou d'arsenic suffit pour blanchir le cuivre et le rendre dur et cassant.

Le carbone ne s'unit pas en proportions définies avec le cuivre. Ce métal, tenu longtemps en fusion dans un creuset brasqué, n'augmente pas sensiblement de poids.

Les sels de cuivre sont vénéneux. On peut employer comme contre-poison de ces sels, soit de l'albumine qui forme avec l'oxyde de cuivre un composé insoluble; ou du fer réduit par l'hydrogène, qui, décomposant les sels de cuivre, ramène ce corps à l'état métallique.

Le cuivre se combine avec l'oxygène dans les rapports suivants:

Protoxyde de cuivre.....	Cu <sup>2</sup> O;
Deutoxyde de cuivre.....	CuO;
Oxyde intermédiaire.....	Cu <sup>5</sup> O <sup>3</sup> = CuO, 2Cu <sup>2</sup> O
Peroxyde de cuivre.....	CuO <sup>2</sup> ;
Acide cuivrique.....	(CuO <sup>3</sup> ?)

PROTOXYDE DE CUIVRE. Cu<sup>2</sup>O.

Équiv. = 893, ou 71,50.

*sous-oxyde ou oxydule.*

Le protoxyde de cuivre anhydre est d'un rouge rosé, inaltérable à l'air et très-fusible; chauffé au contact de l'air, il se change rapidement en bi-oxyde. Les acides étendus le décomposent en cuivre métallique et en bi-oxyde de cuivre; l'acide azotique forme, avec le protoxyde de cuivre, de l'azotate de cuivre, en dégageant des vapeurs rutilantes. L'acide chlorhydrique concentré le dissout sans le décomposer.

Cet oxyde est soluble dans l'ammoniaque; si cette dissolution est faite à l'abri de l'air, elle est incolore; mais elle bleuie sous l'influence de la plus petite quantité d'oxygène, et le protoxyde de cuivre se change en deutoxyde; si l'on introduit une lame de cuivre dans la dissolution bleue, la liqueur redevient incolore, parce que le cuivre enlève au bi-oxyde la moitié de son oxygène et le ramène à l'état de protoxyde.

Le protoxyde de cuivre donne avec les fondants un verre d'un beau rouge rubis qui passe rapidement au vert, si l'on continue à chauffer au contact de l'air. Cette dernière teinte est due au bi-oxyde de cuivre qui prend naissance.

Le protoxyde de cuivre peut se combiner avec l'eau et former un hydrate jaune qui a pour formule: 4Cu<sup>2</sup>O.HO. A l'état d'hydrate, le protoxyde de cuivre se dissout dans les acides et forme des sels de protoxyde de cuivre.

On peut préparer le protoxyde de cuivre par différentes méthodes:

1° En chauffant au rouge sombre une lame de cuivre, au contact de l'air. Il se forme à la surface de ce métal une couche épaisse de protoxyde que l'on détache facilement en plongeant le cuivre dans l'eau froide lorsqu'il est encore rouge. Le protoxyde de cuivre préparé par cette méthode est toujours mêlé de bi-oxyde.

2° On produit le protoxyde de cuivre en calcinant au rouge, dans un creuset couvert, un mélange de carbonat de soude sec et de protochlorure de cuivre; il se forme du chlorure de sodium que l'on enlève par des lavages et du protoxyde de cuivre (MM. Liebig et Wöhler).

3° On prépare encore le protoxyde de cuivre anhydre et cristallisé, en faisant bouillir de l'acétate de cuivre avec du sucre, qui réagit sur le deutoxyde de cuivre et le réduit à l'état de protoxyde. Le tartrate double de cuivre et de potasse laisse aussi déposer du protoxyde de cuivre lorsqu'on le fait bouillir avec du glucose; on obtient d'abord un précipité jaune de protoxyde de cuivre hydraté qui se déshydrate promptement par l'ébullition.

4° On produit du protoxyde de cuivre en calcinant 5 parties de deutoxyde de cuivre avec 4 parties de limaille de cuivre.

5° L'hydrate de protoxyde de cuivre se prépare en décomposant le protochlorure de cuivre par la potasse.

Le protoxyde de cuivre se rencontre dans la nature; on lui donne le nom d'*oxydule de cuivre*. Il est d'un rouge cochenille et quelquefois d'un gris métallique, d'un éclat vitreux, le plus souvent opaque, quelquefois translucide et même transparent. Il cristallise sous des formes qui dérivent de l'octaèdre régulier. Sa densité est égale à 5,60. On le trouve à Chessy (Rhône) et dans les monts Altaï.

DEUTOXYDE DE CUIVRE.  $\text{CuO}$ .

Equiv. = 496,50 ou 39,75.

**Propriétés.** — Le deutoxyde de cuivre est d'un brun foncé, presque noir; il condense facilement l'humidité de l'air; porté à la température d'un rouge vif, il se décompose partiellement et se transforme en oxyde de cuivre intermédiaire.

L'hydrogène le réduit facilement et avec incandescence par une faible élévation de température.

Chauffé avec les matières organiques, il les brûle et les transforme complètement en acide carbonique et en eau; c'est à cause de cette propriété qu'on emploie l'oxyde de cuivre pour faire l'analyse élémentaire des matières organiques.

Le bi-oxyde de cuivre colore les fondants en vert; on utilise cette propriété dans la fabrication des verres colorés.

Il peut se combiner par voie sèche avec les alcalis; le résultat de cette combinaison est une masse bleue ou verte que l'eau décompose. En fondant le bi-oxyde de cuivre dans un creuset d'argent, avec quatre ou cinq fois son poids de potasse, abandonnant la masse à un refroidissement lent, et la traitant par l'eau qui dissout la potasse, on a obtenu des tétraèdres de bi-oxyde de cuivre, doués de l'éclat métallique (M. Becquerel).

Le deutoxyde de cuivre forme avec l'eau un hydrate qui a pour formule :  $\text{CuO}, \text{HO}$ ; on l'obtient en versant un excès de potasse ou de soude caustique dans un sel de cuivre.

Cet hydrate a une couleur bleue; il est très-peu stable: une légère ébullition suffit pour le décomposer et le transformer en oxyde brun anhydre. Il se dissout en grande quantité dans l'ammoniaque, surtout à la faveur d'un sel ammoniacal, et particulièrement du carbonate d'ammoniaque, en produisant une liqueur d'un beau bleu que l'on nomme *bleu céleste*.

Les dissolutions concentrées et froides de potasse ou de soude peuvent dissoudre l'hydrate de deutoxyde de cuivre; elles forment une liqueur bleue, qui se décompose par la chaleur et laisse déposer de l'oxyde anhydre.

**Préparation.** — On prépare en général le bi-oxyde de

cuivre destiné aux analyses organiques en calcinant l'azotate de cuivre; il se présente alors sous la forme d'une poudre noire d'une grande ténuité. On le forme aussi, 1° en grillant dans une moufle de la tournure ou des lames de cuivre; 2° en distillant l'acétate de cuivre et en chauffant à l'air le résidu de cette distillation.

Le deutoxyde de cuivre se trouve dans la nature; on lui donne le nom de *cuivre oxydé noir*. Il se présente en masses grenues, noires, tachant les doigts. Ce minéral n'est jamais très-abondant.

(\*) OXYDE DE CUIVRE INTERMÉDIAIRE.  $(\text{Cu}^2\text{O})^2, \text{CuO}$ .

Cet oxyde a été préparé en calcinant au rouge le deutoxyde de cuivre, qui perd ainsi les 0,08 de son poids (MM. Favre et Maumené).

L'oxyde de cuivre intermédiaire ne forme pas de sels particuliers; traité par les acides, il donne des mélanges de sels de protoxyde et de deutoxyde de cuivre.

(\*) PEROXYDE DE CUIVRE.  $\text{CuO}^2$ .

Cet oxyde a été obtenu en arrosant d'eau oxygénée l'hydrate de deutoxyde de cuivre.

Le peroxyde de cuivre est d'un brun jaune, il est très-peu stable; la chaleur de l'eau bouillante suffit pour le décomposer; les acides le transforment en sels de deutoxyde de cuivre, et en oxygène ou en eau oxygénée (Thenard).

HYDRURE DE CUIVRE.  $\text{Cu}^2\text{H}$ .

Equiv. = 803,5 ou 64,50.

Ce composé remarquable a été obtenu en chauffant, à la température de 70°, une dissolution de sulfate de cuivre mêlée à de l'acide hypophosphoreux; la liqueur prend d'abord une teinte verte et laisse déposer des flocons jaunes qui acquièrent bientôt une couleur brune; on arrête l'opération lorsque des bulles gazeuses commencent à prendre naissance. Le précipité lavé avec de l'eau chargée d'acide carbonique, est recueilli sur un filtre et desséché entre deux feuilles de papier joseph.

L'hydrure de cuivre est une poudre brune. Exposé à l'air, il se décompose; il en est de même au contact du chlore et de l'acide chlorhydrique (M. Wurtz).

## CARACTÈRES DES SELS DE CUIVRE

## SELS DE PROTOXYDE.

*Potasse.* — Précipité jaune-brun d'hydrate de protoxyde de cuivre, insoluble dans un excès de réactif.

*Ammoniaque.* — Précipité soluble dans un excès d'ammoniaque. Si la réaction se fait à l'abri de l'air, la liqueur est incolore; elle devient bleue par le contact de l'air.

*Carbonate de potasse ou de soude.* — Précipité jaune de carbonate de protoxyde de cuivre.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc qui devient rapidement rouge-brun au contact de l'air.

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

*Acide sulfhydrique.* — Précipité brun.  
Les sels de protoxyde de cuivre sont peu stables, et se changent rapidement en sels de deutoxyde, en absorbant de l'oxygène ou en abandonnant du cuivre métallique. Ces sels sont ordinairement incolores ou légèrement jaunâtres. Le fer et le zinc les décomposent et en éliminent du cuivre métallique.

## SELS DE BI-OXYDE.

*Potasse et soude.* — Précipité bleu d'hydrate de bi-oxyde de cuivre, insoluble dans un excès d'alcali. Le précipité bleu se déshydrate par l'ébullition et devient noir.

*Ammoniaque.* — Précipité verdâtre, soluble dans un excès d'ammoniaque et donnant immédiatement une liqueur d'un très-beau bleu (bleu céleste). Cette dissolution ammoniacale est précipitée, au bout d'un certain temps, par un excès de potasse.

*Carbonate de potasse.* — Précipité bleu de carbonate de cuivre, devenant noir par l'ébullition.

*Carbonate d'ammoniaque.* — Précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif.

(\*) *Acide oxalique.* — Précipité blanc verdâtre d'oxalate de cuivre.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité rouge-brun-marron.

(\*) *Cyanoferride de potassium.* — Précipité jaune-vert.

(\*) *Tannin.* — Précipité gris.

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

*Acide sulfhydrique.* — Précipité noir.

(\*) *Iodure de potassium.* — Précipité blanc.

(\*) *Chromate de potasse.* — Précipité rouge-brun.

*Zinc.* — Précipité de cuivre sous la forme d'un enduit noir qui prend l'éclat métallique sous le brunissoir.

*Fer.* — Précipité de cuivre avec la couleur rouge qui lui est propre.

Les sels de deutoxyde de cuivre sont bleus ou verts; ils sont toujours verts lorsqu'ils contiennent un excès d'acide; les sels insolubles neutres sont bleus; les sous-sels sont verts ou bruns.

Les sels neutres rougissent le papier de tournesol; en présence de certaines matières organiques, et surtout de l'acide tartrique, ils cessent d'être précipités par la potasse; la liqueur prend une très-belle teinte bleue.

Le meilleur réactif pour reconnaître le cuivre, même en présence des substances organiques, est le cyanoferrure de potassium, qui formé dans les sels de cuivre un précipité brun rougeâtre. On peut aussi déceler la présence de traces de cuivre dans une dissolution en y plongeant une lamé de fer poli qui se recouvre d'une couche de cuivre facile à reconnaître à sa couleur rouge. Lorsque cette couche est trop faible pour être visible, on trempe la lame de fer dans une dissolution de sel ammoniac, et on l'expose à la flamme d'une lampe à alcool qui prend alors une belle couleur verte caractéristique.

Lorsqu'on mêle un sel de cuivre avec une dissolution étendue d'acide phosphoreux, ou qu'on y fait passer de l'acide sulfureux, le cuivre se réduit peu à peu, et se sépare en petites paillettes d'une belle couleur rouge.

Tous les sels de cuivre sont vénéneux; pour combattre leur action sur l'économie animale, on emploie la limaille de fer; le fer détermine la précipitation du cuivre à l'état métallique (M. H. Edwards).

Pour reconnaître les sels de cuivre dans les cas d'empoisonnement, on doit calciner les matières animales suspectes avec de l'acide sulfurique, reprendre les cendres par l'acide sulfurique, l'acide azotique ou l'eau régale, et chercher à constater la présence du cuivre dans les liqueurs acides au moyen des réactifs ordinaires.

Ce que nous venons de dire pour le cuivre s'applique à la recherche de tous les métaux fixes, tels que le plomb, l'étain, le bismuth, etc.

En parlant de l'analyse des alliages de cuivre, nous ferons connaître un nouveau mode de dosage de ce métal, par voie humide.

(\*) PROTOCHLORURE DE CUIVRE.  $\text{Cu}^2\text{Cl}$ .

**Propriétés.** — Le protochlorure de cuivre est blanc; il est fusible au-dessous de la chaleur rouge; chauffé au contact de l'air, il répand des vapeurs abondantes et se volatilise.

Il est à peu près insoluble dans l'eau; l'acide chlorhydrique le dissout, en formant une liqueur légèrement colorée en brun, qui laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux tétraédriques blancs; cette même liqueur est précipitée par l'eau, qui en sépare le protochlorure de cuivre sous la forme d'une poudre blanche, pesante.

L'acide azotique le dissout en le décomposant. La potasse et la soude en précipitent de l'hydrate de protoxyde de cuivre de couleur jaune.

L'ammoniaque le dissout facilement; la dissolution est incolore lorsqu'elle est faite à l'abri de l'air; elle devient bleue par le contact de l'oxygène, et peut servir à constater la présence d'une très-petite quantité de ce gaz. On emploie quelquefois la dissolution de protochlorure de cuivre dans l'ammoniaque comme liquide eudiométrique, dans l'analyse de l'air ou d'un mélange g: zeux contenant de l'oxygène.

Le protochlorure de cuivre ammoniacal absorbe l'oxyde de carbone.

La dissolution de protochlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique est un désoxydant aussi énergique que le protochlorure d'étain. Elle verdit à l'air et se change en deutochlorure. Elle précipite l'or de ses dissolutions.

**Préparation.** — On obtient le protochlorure de cuivre : 1° en faisant passer du chlore sur du cuivre en excès porté au rouge; 2° en chauffant du cuivre avec du bichlorure de mercure; 3° en attaquant à chaud du cuivre par l'acide chlorhydrique; 4° en traitant du deutochlorure de cuivre par du cuivre métallique, et en précipitant la dissolution par l'eau; 5° en décomposant du bichlorure de cuivre par une dissolution concentrée et légèrement acide de protochlorure d'étain : il se forme alors un précipité blanc, facile à laver, qu'on peut obtenir cristallisé en tétraèdres incolores, en le dissolvant à l'abri de l'air dans l'acide chlorhydrique, et en abandonnant la dissolution au refroidissement.

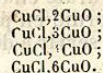
(\*) DEUTOCHLORURE DE CUIVRE.  $\text{CuCl}$ .

Equiv. = 840,25 ou 67,25.

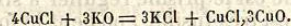
Ce corps est d'un brun jaunâtre lorsqu'il est anhydre; chauffé à une température qui dépasse 200°, il dégage du chlore, et se transforme en protochlorure. Il est soluble dans l'eau et même déliquescents; l'alcool le dissout et acquiert ainsi la propriété de brûler avec une flamme verte.

On peut obtenir le deutochlorure de cuivre : 1° en chauffant du cuivre dans un courant de chlore, ce gaz étant en excès : le chlore a une telle affinité pour le cuivre, qu'un fil de ce métal brûle avec un vif éclat, lorsque, après l'avoir légèrement chauffé, on le porte dans un flacon de chlore; 2° en dissolvant le cuivre dans un excès d'eau régale, et évaporant la liqueur à sec; 3° en dissolvant le bi-oxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique; 4° en précipitant le sulfate de cuivre par le chlorure de calcium, et en ajoutant dans la liqueur de l'alcool qui précipite le sulfate de chaux et dissout le chlorure de cuivre.

Le bichlorure de cuivre forme, en s'unissant au bi-oxyde de cuivre, les oxychlorures suivants :



L'oxychlorure  $\text{CuCl}_3\text{CuO}, 4\text{HO}$  peut être obtenu en précipitant une dissolution de bichlorure de cuivre avec la quantité de potasse indiquée par l'équation suivante :



Le précipité vert qui se produit de la sorte est identique, quant à la composition, avec un minéral vert qu'on trouve au Chili et au Pérou, cristallisé en prismes droits rhomboédriques, et avec la matière connue en peinture sous le nom de *vert de Brunswick*.

On prépare en grand le vert de Brunswick en mouillant de la tournure de cuivre avec de l'acide chlorhydrique ou avec une dissolution de sel ammoniac, et abandonnant le mélange au contact de l'air; il se forme à la surface du cuivre une couche d'oxychlorure qu'on en détache avec de l'eau et qu'on dessèche ensuite à une douce chaleur.

(\*) PROTOSULFURE DE CUIVRE.  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Equiv. = 993 ou 79,5.

Le protosulfure de cuivre correspond au protoxyde; ce corps est d'un gris noirâtre, faiblement métallique; il est plus fusible que le cuivre, et inaltérable par la chaleur. Il se grille facilement, et se change en sulfate de cuivre, qui, par une plus forte chaleur, se transforme en deutoxyde de cuivre. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique, et se dissout dans l'acide azotique et l'eau régale, mais moins facilement que le cuivre métallique. Le protosulfure de cuivre n'est pas décomposé par l'hydrogène. Le charbon ne le réduit que très-lentement; il est décomposé incomplètement sous l'influence de la chaleur par le fer, l'étain et l'antimoine.

Les oxydes de cuivre, chauffés avec le protosulfure de cuivre à une chaleur rouge, donnent de l'acide sulfureux et du cuivre métallique.

Le sulfure et le sulfate de cuivre se décomposent mutuellement à une température peu élevée, et donnent de l'acide sulfureux et du cuivre métallique :  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuO}, \text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + 3\text{Cu}$ .

On prépare facilement le protosulfure de cuivre en chauffant un mélange de 3 parties de soufre et de 8 parties de tournure de cuivre; la combinaison se fait avec dégagement de chaleur et de lumière. La masse que l'on obtient d'abord n'est pas du protosulfure pur, elle contient toujours du cuivre en excès; il

faut la réduire en poudre et la chauffer une seconde fois avec un excès de soufre.

Le bisulfure de cuivre hydraté chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène se transforme en protosulfure de cuivre  $\text{Cu}^2\text{S}$  parfaitement pur, qui peut servir à doser le cuivre dans les analyses (M. Brunner).

**État naturel.** — Le protosulfure de cuivre existe dans la nature; il est d'un gris noir, doué d'un faible éclat métallique; sa poussière est noire; il est tendre et se laisse couper au couteau. Sa forme principale est le prisme régulier à six faces. Sa densité est environ 5,0. Il est très-fusible; on peut le fondre à la flamme d'une bougie; il se grille assez facilement. Il contient ordinairement une petite quantité de sulfure de fer et de sulfure d'argent: c'est un des minerais de cuivre les plus riches. Il se trouve en Sibérie, en Suède, en Saxe, et surtout en Angleterre, dans le comté de Cornouailles.

(\*) CUIVRE PYRITEUX.  $\text{Fe}^2\text{S}^3, \text{Cu}^2\text{S}$ .

Equiv. = 2293, ou 183,45.

Ce minéral est assez répandu dans la nature; il fournit la majeure partie du cuivre du commerce. Il forme des filons puissants dans les terrains primitifs et dans les terrains de transition. Le cuivre pyriteux est considéré généralement comme une combinaison à équivalents égaux de sesquisulfure de fer et de protosulfure de cuivre.

Il est d'un jaune de laiton très-éclatant; sa cassure est souvent irisée. Il cristallise sous la forme de tétraèdres tronqués, qui ont une grande analogie avec l'octaèdre régulier. Sa densité est 4,169. Il fond plus facilement que le sulfure simple, et donne un globule rouge grisâtre cassant et magnétique. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique, mais soluble dans l'acide azotique et l'eau régale.

Lorsqu'on chauffe le cuivre pyriteux au contact de l'air, il se transforme en sulfates de fer et de cuivre; à une plus forte chaleur, il dégage de l'acide sulfureux, et donne des oxydes de cuivre et de fer.

En dissolvant le cuivre pyriteux dans l'acide azotique, on obtient une dissolution dans laquelle on constate les caractères des sels de cuivre et des sels de fer.

(\*) CUIVRE PANACHÉ.

On désigne sous le nom de cuivre panaché plusieurs minéraux qui sont composés, comme le cuivre pyriteux, de cuivre, de fer et de soufre, mais dans des proportions différentes.

(\*) CUIVRE GRIS.

On comprend, sous la dénomination de *cuivre gris*, un grand nombre d'espèces minérales, dont quelques-unes seulement sont bien connues.

Ces minéraux doivent être considérés comme des combinaisons de divers sulfures, et souvent comme des *arséniosulfures* ou des *antimoniosulfures*.

BISULFURE DE CUIVRE.  $\text{CuS}$ .

Equiv. = 596,60 ou 47,72.

Ce sulfure correspond au deutoxyde de cuivre; on l'obtient en précipitant un sel de deutoxyde de cuivre par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure soluble.

Il est noir, insoluble dans l'eau et dans les sulfures alcalins; il s'altère facilement à l'air et se transforme en sulfate de cuivre: aussi, dans les analyses, lorsqu'on précipite le cuivre à l'état de sulfure, doit-on avoir la précaution de laver ce composé avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique, pour précipiter le sulfate de cuivre qui pourrait se former par l'action de l'oxygène de l'air sur le sulfure.

Le bisulfure de cuivre étant facilement ramené à l'état de protosulfure par l'action de la chaleur, on ne peut l'obtenir par voie sèche.

Lorsqu'on précipite un sel de cuivre par des sulfures alcalins qui contiennent 2, 3 ou 5 équivalents de soufre, on obtient des sulfures de cuivre qui contiennent autant d'équivalents de soufre qu'il s'en trouvait dans les sulfures alcalins; ces polysulfures de cuivre sont à peine connus.

Le sulfure de cuivre produit avec l'oxyde de cuivre plusieurs oxy-sulfures. Le composé  $3\text{CuS}, \text{CuO}, \text{HO}$  se forme lorsqu'on verse un sulfure soluble dans une dissolution bouillante d'azotate de cuivre très-ammoniacale (Pelouze).

AZOTATE DE DEUTOXYDE DE CUIVRE.  $\text{CuO}, \text{AzO}^3, 4\text{HO}$ .

Equiv. = 1621,60 ou 129,72.

L'azotate neutre de deutoxyde de cuivre est un sel bleu, très-soluble dans l'eau et même déliquescent, soluble dans l'alcool; il se décompose par la chaleur, et donne d'abord de l'azotate de cuivre basique qui est vert et à peine soluble dans l'eau; une chaleur plus forte le transforme en deutoxyde de cuivre.

Il est réduit facilement, et quelquefois avec explosion, par le charbon.

Il agit vivement sur l'étain sous l'influence d'une faible chaleur. Si l'on enveloppe de l'azotate de cuivre avec une feuille d'étain, et qu'on le frappe avec un marteau sur un tas d'acier, l'étain s'oxyde avec ignition et se transforme en acide stannique.

On prépare l'azotate de cuivre en attaquant le cuivre par l'acide azotique étendu d'eau :  $3\text{Cu} + 4\text{AzO}^5 = 3(\text{AzO}^5, \text{CuO}) + \text{AzO}^2$ .

L'azotate de cuivre n'est pas connu à l'état anhydre : ce sel contient ordinairement 4 équivalents d'eau, et cristallise en prismes d'un bleu foncé. Quelquefois les cristaux sont d'un bleu plus clair, et contiennent 6 équivalents d'eau.

On connaît un azotate de cuivre quadribasique  $\text{AzO}^5, 4\text{CuO}$ .

Le sous-azotate de cuivre, mis en digestion pendant quelques minutes avec de l'ammoniaque caustique, se décompose en produisant de l'azotate de cuivre ammoniacal et un précipité d'hydrate de bi-oxyde de cuivre d'un bleu d'azur. Cef hydrate retient quelques traces d'ammoniaque qu'il perd à  $130^\circ$  en devenant vert ; il a alors pour formule :  $\text{CuO}, \text{HO}$ .

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans une dissolution très-concentrée d'azotate de cuivre, on obtient, par l'évaporation ou le refroidissement de la dissolution, des cristaux d'un bleu d'azur qu'on doit considérer comme formés d'*anhydure de cuivre* et d'azotate d'ammoniaque :  $\text{CuAzH}^3, \text{AzO}^5, \text{AzH}^3, \text{HO}$  (M. Kane).

Ce sel est soluble dans l'eau, et cristallise par évaporation de la liqueur sans avoir éprouvé d'altération.

SULFATE DE BI-OXYDE DE CUIVRE.  $\text{CuO}, \text{SO}^3, 5\text{HO}$ .

Équiv. = 1559,10 ou 124,72.

Le sulfate de bi-oxyde de cuivre est le plus important des sels de cuivre ; on lui donne souvent, dans le commerce, les noms de *vitriol bleu*, *couperose bleue*.

Ce sel est d'un très beau bleu ; il cristallise en parallépipèdes obliques, contenant 5 équivalents d'eau. Sa densité est égale à 2,19. Il se dissout dans 4 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante ; sa dissolution est bleue ; il est complètement insoluble dans l'alcool.

Exposé à l'air sec, il s'effleurit, perd 2 équivalents d'eau et devient opaque : à  $100^\circ$ , il ne retient plus qu'un seul équivalent d'eau ; vers  $200^\circ$ , il se transforme en une poudre presque blanche, qui est du sulfate de cuivre anhydre ; cette poudre redevient bleue et se redissout lorsqu'on la met en contact avec l'eau. Le sulfate de cuivre, porté à une température plus élevée, se décompose complètement et laisse un résidu de deu-toxyde de cuivre.

Le sulfate de cuivre hydraté peut se combiner en toutes proportions avec les sulfates de cobalt, de nickel et de zinc.

Lorsqu'on mêle à une dissolution de sulfate de cuivre un

grand excès de sulfate de fer, qui est isomorphe avec lui, on obtient, par l'évaporation et le refroidissement, des parallépipèdes obliques d'un sel mixte, dans lequel le sulfate de cuivre, au lieu de contenir 5 équivalents d'eau, en renferme 7, comme le sulfate de fer lui-même. Réciproquement, les cristaux formés par un mélange de ces deux sels, dans lequel le sulfate de cuivre est en excès, contiennent, comme le sulfate de cuivre à l'état de liberté, 5 équivalents d'eau.

(\*) Le sulfate de cuivre anhydre absorbe le gaz ammoniac sec, et forme le composé suivant :  $(\text{SO}^3, \text{CuO})^2, (\text{AzH}^3)^5$ . Dissous dans l'ammoniaque liquide, le sulfate de cuivre laisse déposer des cristaux qui ont pour formule :  $\text{SO}^3, \text{CuO}, 2\text{AzH}^3, \text{HO}$ .

**Préparation.** — On prépare le sulfate de cuivre :

1° En grillant les pyrites de cuivre et en les traitant ensuite par l'eau pour dissoudre le sulfate de cuivre formé : dans ce cas, le sulfate de cuivre contient presque toujours des sulfites de fer et de zinc : dans les usines à cuivre, on obtient ainsi, comme produit accessoire, de grandes quantités de sulfate de cuivre ;

2° En arrosant du cuivre avec de l'acide sulfurique faible, et laissant le métal se sulfatiser au contact de l'air ;

3° En faisant chauffer du cuivre avec de l'acide sulfurique concentré :  $2(\text{SO}^3, \text{HO}) + \text{Cu} = 2\text{HO} + \text{SO}^3, \text{CuO} + \text{SO}^2$  ;

4° En décomposant le sulfate d'argent par du cuivre, dans l'opération de l'affinage des alliages d'argent, d'or et de cuivre.

**Usages.** — Le sulfate de cuivre est employé en médecine comme léger escarrotique ; il sert aussi à chauler les blés, en détruisant un champignon particulier, l'*uredo*, qui se développe dans les grains. Il sert à préparer les sels de cuivre insolubles qui s'obtiennent par double décomposition.

On l'emploie dans la teinture en noir, et dans la préparation de l'encre. La galvanoplastie en fait maintenant une consommation considérable.

Le sulfate de cuivre sert dans la préparation du *magistral* pour le traitement des minerais d'argent, dans le procédé d'amalgamation américaine.

Ce sel, privé par la chaleur de son eau de cristallisation, peut être employé pour concentrer l'alcool ; on le mêle en poudre fine avec ce liquide, et l'on distille le mélange après quelques heures de contact ; l'eau est retenue par le sulfate de cuivre.

La plus grande partie du sulfate de cuivre qu'on trouve dans le commerce provient de l'affinage de l'argent.

CARBONATE DE CUIVRE BIBASIQUE  $(\text{CuO})^2, \text{CO}^2, \text{HO}$ .

Équiv. = 1380,70 ou 110,45.

On obtient ce sel en précipitant à froid un sel de cuivre par