

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 :  $PbS + O^2 = SO^2, PbO$ .

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 :  $3(SO^2, PbO) + PbS = 4PbO + 4SO^2$ .

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 :  $SO^2, PbO + PbS = 2Pb + 2SO^2$ .

4° L'oxyde de plomb est réduit par le sulfure de plomb :  $PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2$ .

5° Le sulfure de plomb en excès, chauffé avec du sulfate de plomb, forme un sous-sulfure de plomb qui, porté à une température modérée, se transforme en plomb métallique et en protosulfure de plomb.

6° Le sulfure de plomb, 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° en la grillant, et en faisant réagir le sulfate et l'oxyde de plomb sur le sulfure ; 2° en réduisant par le charbon l'oxyde de plomb, provenant du grillage ; 3° en décomposant le sulfure de plomb par

le fer. Les 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.** — 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

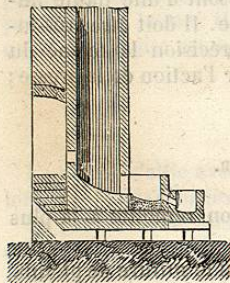


Fig. 122.

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).

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.

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 réveiller 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 = 1330,38).

Le bismuth est d'un blanc gris un peu rougeâtre : il est cassant et facile à réduire en poudre. Sa structure est lamelleuse ; il

crystallise avec une grande facilité, et forme des trémies pyramidales qui dérivent du cube. Ses cristaux sont ordinairement recouverts à leur surface d'une couche très-mince d'oxyde, qui 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 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.

## OXYDES DE BISMUTH.

Le bismuth forme avec l'oxygène les composés suivants :

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

## SOUS-OXYDE DE BISMUTH.

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

fusion de ce métal. Il est noir, s'enflamme à l'air comme l'amadou, et se transforme en protoxyde de bismuth ; l'acide azotique étendu le décompose en protoxyde qui entre en dissolution et en bismuth métallique.

PROTOXYDE DE BISMUTH. Bi<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

On obtient cet oxyde à l'état d'hydrate Bi<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.HO en précipitant un sel de bismuth par la potasse ou l'ammoniaque en léger excès.

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

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

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

ACIDE BISMUTHIQUE. Bi<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.

Cet acide, encore peu connu, se forme en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de potasse très-concentrée tenant en suspension de l'oxyde de bismuth (M. Arppe).

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

On avait signalé depuis longtemps la production du bismuthate de potasse en calcinant à l'air un mélange de protoxyde de bismuth et de potasse (M. Jacquelin).

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

BISMUTHATE DE PROTOXYDE DE BISMUTH. Bi<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, Bi<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

L'acide bismuthique paraît se combiner en plusieurs proportions avec le protoxyde de bismuth. On peut obtenir un composé représenté par la formule Bi<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, Bi<sup>2</sup>O<sup>3</sup> en faisant chauffer au contact de l'air, pendant quelque temps, un mélange d'oxyde de

bismuth et de potasse. L'oxyde absorbe lentement l'oxygène, devient brun, et se transforme en bismuthate de protoxyde de bismuth (M. Fremy).

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

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

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

#### CARACTÈRES DES SELS DE BISMUTH.

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

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

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

*Ammoniaque.* — Même réaction.

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

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

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

*Tannin.* — Précipité jaune orangé.

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

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

*Chromate de potasse.* — Précipité jaune.

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

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

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

On prépare ce corps en chauffant le bismuth dans un courant de chlore sec, ou bien en dissolvant l'oxyde de bismuth dans l'acide chlorhydrique concentré.

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

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

#### AZOTATE DE BISMUTH. $3\text{AzO}^5, \text{Bi}^2\text{O}^3, 10\text{HO}$ .

L'acide azotique attaque le bismuth avec une grande vivacité ; lorsqu'on verse quelques gouttes d'acide azotique sur du bismuth réduit en poudre, le métal s'échauffe souvent jusqu'au rouge. La dissolution concentrée laisse déposer par le refroidissement des prismes quadrilatères déliquescents d'azotate neutre de bismuth :  $3\text{AzO}^5, \text{Bi}^2\text{O}^3, 10\text{HO}$ .

L'azotate de bismuth peut se dissoudre sans décomposition dans une liqueur acide ; mais il est décomposé par l'eau ; il se forme alors un sel acide qui reste en dissolution, et un sel basique qui se précipite. Ce sous-azotate de bismuth est pulvérulent ; il est connu sous le nom de *blanc de fard*. On l'emploie pour blanchir la peau ; mais il a l'inconvénient de noircir sous l'influence de l'acide sulfhydrique ou du sulfhydrate d'ammoniaque. Ce sous-azotate de bismuth a pour formule :  $\text{AzO}^5, \text{Bi}^2\text{O}^3, \text{HO}$ .

Il existe plusieurs azotates de bismuth basiques ; des lavages prolongés font varier la composition du blanc de fard.

#### ALLIAGES DE BISMUTH.

Le bismuth s'allie à un grand nombre de métaux et forme des alliages qui sont surtout remarquables par leur grande fusibi-

lité. Cette propriété était déjà connue de Newton ; on donne souvent le nom d'*alliage de Newton* à un alliage qui fond à 94°,5, et qui est formé de 8 parties de bismuth, 5 parties de plomb et 3 parties d'étain.

L'alliage appelé ordinairement *alliage fusible*, *alliage de Darcet*, fond à 91°. Il est formé de 2 parties de bismuth, 1 partie de plomb et 1 partie d'étain.

L'alliage formé de 5 parties de bismuth, 2 parties d'étain et 3 parties de plomb, est plus fusible encore que les précédents ; il fond à 86°,6.

## EXTRACTION DU BISMUTH.

Le bismuth se trouve presque toujours à l'état natif : aussi son extraction ne présente-t-elle aucune difficulté.

Souvent on se contente d'introduire le minerai concassé dans des creusets qu'on chauffe au rouge ; le métal entre en fusion et vient se rendre au fond du creuset.

Le procédé que l'on suit en Saxe consiste à chauffer les minerais concassés dans des tuyaux de fonte cylindriques, qui sont légèrement inclinés ; on chauffe, le bismuth entre en fusion, et on le coule dans des chaudières de fonte.

(\*) ANTIMOINE (Sb = 806,45).

L'antimoine est solide, brillant, d'un blanc bleuâtre comme le zinc ; il est très-cassant et se laisse réduire facilement en poudre dans un mortier. Sa structure est lamelleuse et cristalline ; sa forme primitive est l'octaèdre. Sa densité est 6,702.

L'antimoine entre en fusion à la température de 430°, et se volatilise très-sensiblement sous l'influence d'une chaleur rouge ; il n'est pas cependant assez volatil pour être distillé dans des cornues de grès comme le zinc. Il se volatilise plus facilement dans un courant d'hydrogène.

Lorsqu'on laisse refroidir l'antimoine après l'avoir fondu, il se prend en une masse qui présente à sa surface l'aspect de feuilles de fougères. Cette cristallisation se remarque sur les pains d'antimoine du commerce.

Ce métal se conserve sans altération, dans l'air et dans l'eau, à la température ordinaire ; mais lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, de manière à le faire entrer en fusion, il donne

naissance à du protoxyde d'antimoine cristallisé qui est mêlé à de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine (acide antimonieux).

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

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

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

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

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

L'eau régale est le dissolvant ordinaire de l'antimoine ; lorsqu'elle se trouve en excès par rapport au métal, il se forme du perchlorure d'antimoine :  $Sb^2Cl^3$  ; si c'est au contraire le métal qui prédomine, il se produit du protochlorure :  $Sb^3Cl^3$ .

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

Sous-oxyde d'antimoine.....	$Sb^3O^2$ ;
Protoxyde d'antimoine.....	$Sb^2O^3$ ;
Acide antimonique.....	$Sb^2O^5$ ;
Antimoniate de protoxyde d'antimoine.	$Sb^2O^5, Sb^2O^3$ .

PROTOXYDE D'ANTIMOINE,  $Sb^2O^3$ .

Le protoxyde d'antimoine prend naissance dans plusieurs circonstances :

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