

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 Cu^2S 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. $\text{Fe}^2\text{S}^3, \text{Cu}^2\text{S}$.

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.

Chauffé fortement en vase clos, il perd une certaine quantité de soufre, et prend une teinte d'un jaune de bronze.

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

Le cuivre pyriteux ressemble beaucoup au bisulfure de fer (pyrite) ; on l'en distingue cependant parce que sa teinte est plus verdâtre, qu'il se laisse entamer par le couteau, et qu'il fait difficilement feu au briquet.

En dissolvant le cuivre pyriteux dans l'acide azotique, on obtient une dissolution dans laquelle on constate les caractères des sels de cuivre et des sels de fer. Le cuivre pyriteux est souvent accompagné d'autres minerais de cuivre, de plomb, de fer, de zinc sulfuré, etc. Il est souvent aurifère.

(*) CUIVRE PANACHÉ.

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

Ces minéraux sont d'un jaune de bronze intermédiaire entre le jaune de la pyrite de fer et celui du cuivre pyriteux ; ils présentent souvent à leur surface toutes les couleurs de l'arc-en-ciel. Ils sont en général amorphes, mais quelquefois aussi cristallisés en cubes ou en octaèdres. Leur densité est égale à 4,98.

Ils se fondent facilement en vase clos sans rien perdre de leur poids ; les sulfures qui les constituent se trouvent donc au minimum de sulfuration.

Le cuivre panaché contient environ 61,07 pour 100 de cuivre.

(*) 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*.

On les divise généralement en trois groupes :

- 1° Ceux qui renferment beaucoup d'arsenic ;
- 2° Ceux qui renferment beaucoup d'antimoine sans plomb ;
- 3° Ceux qui renferment à la fois de l'antimoine et du plomb.

Le cuivre gris est un minéral fort important qui contient 40 à 50 pour 100 de cuivre et quelquefois jusqu'à 17 pour 100 d'argent.

BISULFURE DE CUIVRE. CuS .

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 oxydesulfures. Le composé $5\text{CuS}, \text{CuO}, \text{HO}$ se forme lorsqu'on verse un sulfure soluble dans une dissolution bouillante d'azotate de cuivre très-ammoniacale (Pelouze).

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

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 : $3\text{Cu} + 4\text{AzO}^3 = 3(\text{AzO}^3, \text{CuO}) + \text{AzO}^2$.

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 sous-azotate de cuivre $\text{AzO}^3, 4\text{CuO}$ qui contient toujours 3 équivalents d'eau, soit qu'on le prépare en décomposant l'azotate neutre par la chaleur, soit en précipitant la dissolution de ce même sel par l'ammoniaque (Gerhardt).

Le sous-azotate de cuivre, mis en digestion pendant quelques minutes, avec de l'ammoniaque caustique, se décompose en produisant de l'azotate de cuivre ammoniacal et un précipité d'hydrate de bi-oxyde de cuivre d'un bleu d'azur. Cet hydrate retient quelques traces d'ammoniaque qu'il perd à 130° en devenant vert ; il a alors pour formule : CuO, 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'amidure de cuivre et d'azotate d'ammoniaque : $\text{CuAzH}^3, \text{AzO}^3, \text{AzH}^3, \text{HO}$ (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. $\text{SO}^3, \text{CuO}, 5\text{HO}$.

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° , il ne retient plus qu'un seul équivalent d'eau ; vers 200° , il se transforme en une poudre presque blanche, qui est du sulfate de cuivre anhydre ; cette poudre redevient bleue et se redissout lorsqu'on la met en contact avec l'eau. Le sulfate de cuivre, porté à une température plus élevée, se décompose complètement et laisse un résidu de deutoxyde de cuivre.

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 : $\text{SO}^3, \text{CuO}, 2\text{AzH}^3, \text{HO}$.

Ce composé perd 1 équivalent d'eau et 1 équivalent d'ammoniaque à 130°. A une température plus élevée, il se décompose complètement; il se dégage de l'ammoniaque et du sulfate d'ammoniaque; le résidu paraît formé de sulfates de bi-oxyde et de protoxyde de cuivre.

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 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. $\text{CO}^2, 2\text{CuO}, 2\text{HO}$.

On obtient ce sel en précipitant à froid un sel de cuivre par un carbonate alcalin. Il se présente sous la forme d'une poudre bleuâtre, volumineuse, qui devient grenue et prend une couleur verte lorsqu'on chauffe légèrement l'eau qui la tient en suspension; elle perd alors 1 équivalent d'eau sans dégager d'acide carbonique, et se transforme en $\text{CO}^2, 2\text{CuO}, \text{HO}$ (M. Brunner).

Par une ébullition prolongée, ce sel perd son acide carbonique, et laisse déposer une poudre d'un brun noir qui est de l'oxyde anhydre CuO .

Le carbonate de cuivre bibasique monohydraté est employé dans la peinture à l'huile, sous le nom de *vert minéral*.

Ce sel existe dans la nature et constitue la *malachite*. Il est très-dur, d'une densité égale à 3,5; il peut recevoir un beau poli; on l'emploie pour faire des objets d'art, tels que des coupes, des statuettes, etc. La malachite a pour forme principale un prisme droit rhomboïdal; on la trouve quelquefois cristallisée régulièrement, mais en général en masses concentriques et compactes, à cassure soyeuse. Les plus beaux échantillons de malachite viennent des mont Ours.

CARBONATE SESQUIBASIQUE HYDRATÉ. $3\text{CuO}, 2\text{CO}^2, \text{HO}$.

Ce sel existe dans la nature; il est remarquable par sa belle couleur bleu foncé; on le connaît sous les noms d'*azur de cuivre* et de *bleu de montagne* ou *azurite*. Il est d'un bleu de ciel quand il est réduit en poudre, et constitue les *cendres bleues naturelles*. La *Pierre d'Arménie* est du quartz ou du calcaire imprégné de carbonate de cuivre sesquibasique. Ce carbonate de cuivre a été longtemps exploité à Chessy, près de Lyon; mais ce gisement paraît épuisé.

On fabrique en Angleterre des *cendres bleues artificielles*, par un procédé qui est tenu secret. Ce carbonate présente la même composition que le *bleu de montagne*, il est toujours mêlé à des matières étrangères, et particulièrement avec du sulfate de chaux; on l'emploie surtout dans la fabrication des papiers peints.

ALLIAGES DE CUIVRE.

Le cuivre se combine avec presque tous les métaux, et forme plusieurs alliages dont les arts tirent un grand parti.

Les alliages de cuivre et d'aluminium offrent un grand intérêt. Les alliages à 2 ou 3 p. 100 de cuivre sont employés pour la confection d'objets d'art de grande dimension, destinés à être ciselés. Ils sont beaucoup plus durs que l'aluminium et se prêtent beaucoup mieux que lui au travail du burin et du ciseau.

L'alliage à 10 p. 100 d'aluminium avec 90 de cuivre, désigné sous le nom de *bronze d'aluminium*, possède des propriétés curieuses et éminemment utilisables. Il est très-dur et très-ductile, se lamine à froid et surtout à chaud avec une perfection remarquable. Sa ténacité est presque aussi grande que celle de l'acier (M. Debray).

Le cuivre et le fer ne se combinent qu'avec difficulté. Cependant le produit brun qui provient de la réduction du sulfure double de cuivre et de fer, et que l'on nomme *cuivre noir*, doit être considéré comme un alliage de cuivre et de fer, qui renferme de petites quantités de soufre et de métaux étrangers.

ALLIAGES DE CUIVRE ET DE ZINC.

Les alliages de cuivre et de zinc sont employés en grande quantité dans l'industrie; leur prix est moins élevé que celui du cuivre. On leur donne les noms de *laiton*, *cuivre jaune*, *or de Manheim*, *tombac*, *pinschbeck*, *métal du prince Robert*, *similor*, *chrysocale*.

Le zinc, en s'alliant au cuivre, en pâlit la couleur; employé en certaines proportions, il lui communique la teinte de l'or; en proportion plus grande, il lui donne une couleur d'un jaune verdâtre; quand il entre pour plus de moitié dans l'alliage, il le rend gris bleuâtre.

En général, chacun de ces alliages a une densité plus grande que la moyenne des densités des deux métaux qui le constituent.

Ils sont plus fusibles que le cuivre; lorsqu'on les chauffe en vase clos, ils perdent une quantité de zinc qui augmente avec la température à laquelle on les soumet. La calcination d'un alliage de zinc et de cuivre dans le moufle d'un fourneau d'un essayeur volatilise le zinc d'une manière complète; aussi peut-on doser ce métal en chauffant le laiton pendant plusieurs heures dans un petit creuset rempli de poussier de charbon; la proportion du zinc est indiquée par la perte de poids qu'éprouve l'alliage. Le

bouton de cuivre rouge ne doit point diminuer de poids par une seconde cémentation dans du charbon.

Quand le laiton est fondu au contact de l'air, une partie du zinc s'oxyde; en enlevant de temps en temps la couche d'oxyde qui recouvre le bain métallique, on parvient à oxyder tout le zinc.

Les alliages qui contiennent le tiers de leur poids de zinc sont très-ductiles et malléables à froid; mais ils deviennent très-cassants à chaud.

Lorsque ces alliages sont destinés à être travaillés au tour, on y ajoute une certaine quantité de plomb pour leur donner de la *sécheresse*, et les empêcher de graisser la lime; l'addition de l'étain, même en proportion très-faible, leur donne de la dureté.

Fabrication du laiton.

On emploie pour cette fabrication comme matières propres à fournir le zinc, le zinc métallique, la calamine, les cadmies des hauts fourneaux et la blende grillée.

Le cuivre est ordinairement à l'état de *cuivre rosette*; on y ajoute des débris d'ustensiles de toutes sortes de cuivre rouge ou de cuivre jaune.

Lorsqu'on emploie la calamine dans la fabrication du laiton, on obtient toujours un alliage qui ne renferme pas plus de 20 p. 100 de zinc, et que l'on nomme *arcot*. Comme le laiton ordinaire est formé de 66 de cuivre et de 34 de zinc, il est nécessaire d'ajouter à la masse une certaine quantité de zinc métallique.

On a généralement abandonné la fabrication du laiton avec la calamine; on produit maintenant le laiton directement au moyen du cuivre et du zinc.

La fusion du laiton s'opère dans des creusets de terre réfractaire qui sont chauffés à la houille dans des fours de forme ovoïde.

Dans quelques usines françaises, on fabrique le laiton dans des fours à réverbère; ce procédé permet de réaliser une économie de combustible, mais donne un déchet assez considérable sur les matières premières.

Lorsque le laiton est fondu et bien homogène, on le coule en planches ou en bandes de différentes grandeurs, entre deux plaques de granit mobiles l'une sur l'autre.

Nous donnons ici la composition des principaux laitons employés dans le commerce.

LAITON DES TOURNEURS.		LAITON DES DOREURS.	
Cuivre.....	64,8	64,45	
Zinc.....	32,8	32,44	
Plomb.....	2,0	2,86	
Étain.....	0,4	0,25	
	100,0	100,00	

LAITON POUR LA TRÉFILERIE.

Cuivre.....	66,2
Zinc.....	33,0
Plomb, étain.....	0,8
	100,0

CHRYSOCALE.

Cuivre.....	88,0
Zinc.....	6,0
Étain.....	6,0
	100,0

Le laiton qui doit être travaillé au marteau contient environ 70 de cuivre et 30 de zinc.

On donne le nom de *similor* à différents alliages qui présentent les compositions suivantes :

Cuivre.....	80	84	86	88
Zinc.....	20	16	14	12

Ces alliages ressemblent d'autant plus à l'or qu'ils contiennent moins de zinc.

On appelle ordinairement *tombac* ou *cuivre blanc* un alliage qui se compose de 97 de cuivre, 2 de zinc et 1 d'arsenic; il sert pour fabriquer des instruments de physique, des boutons, etc.

LAITON DES STATUES DES FRÈRES KELLER.

Cuivre.....	91,22
Zinc.....	5,57
Étain.....	1,78
Plomb.....	1,43
	100,00

Cet alliage, qu'on doit regarder comme un des meilleurs bronzes des temps modernes, offre donc une composition intermédiaire entre celle du laiton et celle du bronze.

BRONZE.

Le bronze ou *airain* est presque toujours un alliage de cuivre et d'étain, mais souvent on y introduit une petite quantité de fer,

de zinc et de plomb, et l'on obtient ainsi des alliages qui se rapprochent beaucoup du laiton ordinaire.

Le bronze était employé par les anciens pour la confection des instruments aratoires, des armes, etc., avant qu'ils connussent le fer et l'acier.

Cet alliage sert aujourd'hui pour faire des canons, des cloches, des statues, des objets moulés, des timbres d'horlogerie, des miroirs de télescopes, etc.

Le bronze est plus dur et plus fusible que le cuivre. Il s'oxyde moins facilement à l'air que ce métal. Sa densité est plus grande que la moyenne des densités des métaux dont il est formé : elle est comprise entre les nombres 8,76 et 8,87.

Lorsqu'on maintient le bronze fondu au contact de l'air, l'étain s'oxyde beaucoup plus rapidement que le cuivre, et ce dernier métal finit par rester pur. On peut encore retirer le cuivre du bronze en le chauffant avec une certaine quantité du même alliage préalablement oxydé.

Les alliages de cuivre et d'étain ont une grande tendance à se décomposer par *liquation*. Ils se séparent même pendant la fusion en deux autres alliages : l'un avec excès d'étain qui surnage et qui est très-fusible; l'autre plus lourd, qui est très-riche en cuivre. La liquation qui a lieu pendant le refroidissement des alliages de cuivre et d'étain prouve qu'il est impossible d'obtenir de grandes pièces de bronze parfaitement homogènes. Cet inconvénient est très-grave dans la fonte des canons de bronze; car la pièce étant formée d'alliages de fusibilités différentes, après un certain nombre de coups, il s'y établit des *logements* ou *sifflets* qui nuisent à la solidité de la pièce et à la justice du tir.

Le bronze présente la propriété curieuse d'acquérir par la trempe assez de malléabilité pour qu'on puisse le travailler au marteau; si on le laisse refroidir lentement en le soumettant au recuit, il devient dur, cassant et très-sonore (Darcet). On utilise cette propriété du bronze dans la fabrication des tamtams, des cymbales, des médailles, des monnaies. Les objets de bronze étant une fois coulés, sont trempés, et peuvent alors être travaillés au marteau, au tour, ou frappés au balancier; on leur rend ensuite leur dureté par le recuit.

COMPOSITION DES DIFFÉRENTS BRONZES.

Bronze des canons en France.....	{	Cuivre.....	100
		Étain.....	11
Tamtams et cymbales.....	{	Cuivre.....	80
		Étain.....	20
Miroirs des télescopes.....	{	Cuivre.....	66
		Étain.....	33
		Cuivre.....	80
Métal des cloches en Angleterre...	{	Étain.....	10,1
		Zinc.....	5,6
		Plomb.....	4,3
Métal des cloches en France.....	{	Cuivre.....	78
		Étain.....	22
		Cuivre.....	94 à 96
Médailles.....	{	Étain.....	6 à 4
		Zinc.....	4 à 5 millièmes.

Les anciennes monnaies de cuivre en circulation en France sont actuellement remplacées par une monnaie de bronze formée de 90 parties de cuivre pur, 4 d'étain et 1 de zinc.

Les monnaies basses des pays étrangers, à part quelques exceptions très-rares, sont faites avec du cuivre rouge presque pur.

Les sous des colonies françaises, frappés sous le règne de Charles X, ont à peu près la composition du bronze des médailles.

Lorsque la proportion de l'étain dépasse 7 à 8 centièmes, les monnaies de bronze prennent beaucoup de dureté, et il est difficile de leur donner une belle empreinte.

Les *monnerons* ou *médailles de confiance*, frappées à la fin du règne de Louis XVI, sont remarquables par leur parfaite conservation et la délicatesse de leurs empreintes. Ces médailles étaient destinées à être échangées contre des assignats. Elles sont formées de 97 à 98 centièmes de cuivre, de 1 à 2 centièmes de zinc.

Comme la valeur du zinc est moindre que celle du cuivre, et surtout que celle de l'étain, les fondeurs en bronze en introduisent presque toujours une certaine quantité dans le bronze destiné au moulage; la présence du zinc ne paraît pas, du reste, altérer les qualités des bronzes moulés.

Ces alliages, avant d'être livrés au commerce, sont souvent *bronzés*, c'est-à-dire recouverts d'un enduit qui, tout en modifiant leur couleur, tend à les préserver de l'altération.

Pour bronzer les médailles et leur donner l'apparence du bronze florentin, on les soumet à la préparation suivante :

On fait une pâte homogène avec 500 grammes de vert-de-gris, 475 grammes de sel ammoniac, 1 décilitre et demi à 2 décilitres

de vinaigre fort; on fait bouillir cette pâte pendant vingt minutes avec 8 à 10 litres d'eau dans une capsule de cuivre, et l'on décante le liquide clair.

On introduit dans une casserole de cuivre une partie de cette liqueur, et l'on y met les pièces à bronzer, en les séparant avec quelques morceaux de bois blanc, pour les empêcher d'adhérer entre elles; une ébullition d'un quart d'heure suffit pour les bronzer.

La composition qui sert à mettre le cuivre au *vert antique* est formée d'un demi-litre de vinaigre blanc, 7^{gr},6 de sel ammoniac, 7^{gr},6 de sel marin, 15^{gr},2 d'ammoniaque liquide; elle s'applique au pinceau.

ÉTAMAGE DU CUIVRE ET DU LAITON.

L'étamage du cuivre se fait ordinairement en décapant les pièces avec du chlorhydrate d'ammoniaque, et en étendant au moyen d'un morceau d'étoupe, à la surface du métal convenablement chauffé, de l'étain pur ou bien un alliage d'étain et de plomb.

On étame dans quelques cas par voie humide. Le cuivre pur ne peut pas être étamé de cette manière; mais le laiton, qui contient du zinc, se prête facilement à cette opération: c'est ainsi que l'on étame les épingles.

On commence par les décaper en les faisant chauffer avec une dissolution de crème de tartre; on les introduit ensuite dans une bassine de cuivre à fond plat, dans laquelle on met de l'eau, de l'étain et de la crème de tartre; on fait bouillir pendant une heure, et au bout de ce temps les épingles se trouvent parfaitement étamées.

La théorie de cette opération est facile à comprendre: sous l'influence de la chaleur, le bitartrate de potasse dissout l'étain avec dégagement d'hydrogène, et le zinc que contient le laiton détermine ensuite le dépôt de l'étain en couches très-minces à la surface des épingles.

(*) Analyse du bronze et du laiton.

Nous supposons que l'alliage à analyser contient du cuivre, de l'étain, du zinc et du plomb.

L'alliage limé ou réduit en grenailles est traité à chaud par huit à dix fois son poids d'acide azotique à 22° Baumé, bien exempt d'acide chlorhydrique.

Le cuivre, le zinc et le plomb entrent en dissolution, tandis que l'étain est transformé en acide métastannique insoluble, dont

on détermine le poids après l'avoir lavé et calciné. 127,2 d'acide métastannique ainsi obtenu représentent 100 de métal.

La liqueur et les eaux du lavage sont mêlées à un léger excès d'acide sulfurique pur, et évaporées presque à siccité ou plutôt jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide azotique. Le résidu, traité par l'eau, s'y dissout à l'exception du sulfate de plomb qu'on recueille sur un petit filtre. 146,4 de ce sel correspondent à 100 de plomb.

On fait passer dans la liqueur un excès d'acide sulfhydrique qui précipite complètement le cuivre à l'état de sulfure; ce précipité est lavé avec de l'eau contenant une petite quantité d'hydrogène sulfuré, afin de prévenir la sulfatation: le dosage du cuivre à l'état de sulfure présentant des difficultés, on dissout le précipité dans l'acide azotique, on étend d'eau la liqueur, et on la traite par un excès de carbonate de potasse ou de potasse caustique. Le nouveau précipité lavé et calciné donne du deutoxyde de cuivre, d'où l'on déduit le poids du cuivre.

La dissolution dans laquelle on a fait passer de l'hydrogène sulfuré ne contient plus que du zinc. On la porte à l'ébullition, et lorsqu'elle ne manifeste plus aucune odeur, on la traite par un excès de carbonate de soude. Le zinc se précipite à l'état de carbonate basique, qu'on recueille sur un filtre, et qu'on calcine au rouge vif après l'avoir bien lavé. Le résidu est de l'oxyde de zinc pur, qui sert à calculer la proportion du zinc contenu dans l'alliage.

Il ne faut pas oublier que les sels ammoniacaux empêchent la précipitation du carbonate de zinc par les carbonates alcalins, et que l'acide azotique produit une certaine quantité d'azotate d'ammoniaque en agissant sur l'étain, même quand ce métal est allié au cuivre. Il est donc important d'évaporer jusqu'à siccité le mélange de la dissolution de zinc et de carbonate de soude, afin de chasser la totalité du sel ammoniacal.

(*) *Dosage du cuivre par voie humide* (1).

Après l'or et l'argent, le cuivre est peut-être le métal qu'il importe le plus de doser avec une grande exactitude.

Le cuivre entre en effet dans la composition d'un grand nombre d'alliages, tels que le bronze, le laiton, les alliages des bouches à feu, des monnaies, des médailles, des tamtams, des cymbales, etc.

La méthode analytique que nous allons faire connaître permet

(1) Pelouze, *Annales de chimie et de physique*.

de doser rapidement et avec une grande exactitude le cuivre dans ses alliages; elle s'applique également à l'analyse des minerais de cuivre et de tous les sels de cuivre, tels que le sulfate, l'azotate, etc.

Le dosage du cuivre par voie humide est fondé: 1° sur la propriété que possèdent les sels de cuivre de se dissoudre dans l'ammoniaque en formant une liqueur d'une couleur bleue très-intense; 2° sur la précipitation de cette liqueur ammoniacale par des sulfures solubles et sa décoloration complète, lorsqu'il ne reste plus de cuivre en dissolution.

On comprend donc qu'ayant à analyser un sel de cuivre, en le faisant dissoudre dans un excès d'ammoniaque, précipitant cette dissolution ammoniacale par une dissolution titrée de sulfure de sodium, et s'arrêtant au moment où la dissolution est décolorée, on détermine facilement la quantité de cuivre qui se trouve dans le sel.

Ce mode d'analyse peut être exécuté en présence d'un certain nombre de métaux étrangers, tels que le plomb, l'étain, le zinc, le cadmium, le fer, l'antimoine; car, en supposant une liqueur ammoniacale dans laquelle ces métaux se trouvent, soit en dissolution, soit à l'état de précipité insoluble, l'expérience a démontré que le sulfure alcalin porte d'abord son action sur le cuivre, et qu'au moment où la liqueur, de bleue qu'elle était d'abord, se trouve décolorée, la quantité de liqueur normale ajoutée est proportionnelle à la quantité même de cuivre qui existait en dissolution: les métaux étrangers ne réagissent sur le sulfure alcalin que lorsque le cuivre est précipité.

Parmi les métaux qui peuvent être unis au cuivre, quatre seulement s'opposent à l'exécution de ce procédé de dosage: ce sont l'argent, le mercure, le cobalt et le nickel; et encore l'un d'eux, l'argent, pourrait être facilement éliminé par l'acide chlorhydrique.

En résumé, le dosage du cuivre par voie humide revient à dissoudre le sel de cuivre dans un excès d'ammoniaque, et à verser dans cette dissolution du sulfure alcalin titré, jusqu'à ce que la liqueur se trouve complètement décolorée; la quantité de liqueur titrée que l'on ajoute pour produire la décoloration fait connaître la proportion de cuivre que contenait la dissolution.

Nous dirons maintenant comment l'expérience doit être exécutée, en parlant d'abord de la préparation de la liqueur titrée de sulfure de sodium.

On pèse 1 gramme de cuivre pur; on le dissout dans 5 ou 6 grammes d'acide azotique; on ajoute à la liqueur 40 à 50 centimètres cubes d'ammoniaque caustique concentrée; on la porte à

une douce ébullition, et l'on y verse peu à peu une dissolution de sulfure de sodium mesurée dans une burette dont chaque centimètre cube est divisé en dix parties. Le cuivre se dépose à l'état d'oxysulfure $\text{CuO}, \frac{3}{2}\text{CuS}$. Dès que la liqueur cesse d'être colorée, ce qu'on reconnaît facilement en laissant le précipité se déposer pendant quelques instants et en lavant les parois du ballon avec une pissette remplie d'ammoniaque, on lit sur la burette le nombre de centimètres cubes employés à la décoloration de la dissolution ammoniacale, soit 30 centimètres. Si un alliage ou un minerai essayé sous le poids de 1 gramme donne une dissolution azotique ou régale dont la décoloration, dans un excès d'ammoniaque chaude, exige 15 divisions de la même liqueur sulfureuse, 100 parties de cet alliage ou de ce minerai contiendront 50 parties de cuivre.

Pour analyser un minerai de cuivre par cette méthode, on le pulvérise; on en pèse 1 gramme et on le dissout dans un excès d'eau régale; lorsqu'il est complètement attaqué, et que la plus grande partie de l'acide a été chassée par la chaleur, on laisse refroidir pendant quelques instants le matras, et l'on y verse un excès considérable d'ammoniaque.

Les matières insolubles et celles qui ont été précipitées par l'ammoniaque (silice, alumine, oxyde de plomb, oxyde d'antimoine, oxyde de fer, etc.) restent en suspension dans la liqueur; il est inutile de les séparer par la filtration, car elles n'empêchent pas d'apprécier la décoloration, et d'ailleurs elles n'agissent sur le sulfure de sodium que lorsque le cuivre a été complètement précipité.

(*) MÉTALLURGIE DU CUIVRE.

Les minerais de cuivre exploités sont le cuivre natif, le cuivre oxydulé, le deutoxyde de cuivre, le cuivre carbonaté, le sulfure de cuivre, et principalement le sulfure de cuivre et de fer, nommé *pyrite cuivreuse*, qui a pour formule : $\text{Cu}^2\text{S}, \text{Fe}^2\text{S}^3$.

On exploite aussi les minerais connus sous le nom de *cuivre gris*, qui sont des sulfures doubles d'arsenic, d'antimoine, de cuivre, contenant ordinairement du fer et du zinc. Les cuivres gris renferment en outre de l'argent en quantité exploitable.

Le minerai est d'abord débarrassé, par des préparations mécaniques, de la gangue avec laquelle il est mélangé.

On le soumet ensuite au grillage. Une partie du soufre se volatilise, tandis que l'autre se dégage à l'état d'acide sulfureux ou forme de l'acide sulfurique qui s'unit aux oxydes de fer et de cuivre. On enlève par des lavages les sulfates de fer et de cuivre

ainsi formés; on laisse séjourner les eaux de lavage avec de la ferraille qui précipite le cuivre qu'on soumet ensuite à un affinage.

Pendant le grillage, l'arsenic se dégage en partie à l'état d'acide arsénieux et de sulfure d'arsenic; le reste de l'arsenic forme des arséniates métalliques. Le fer et le cuivre s'oxydent partiellement; une certaine quantité de pyrite échappe à l'action de l'oxygène.

Le minerai grillé est fondu avec du charbon et une matière siliceuse; une partie de l'oxyde de cuivre est réduite, et le cuivre s'unit aux sulfures non décomposés pour produire ce que l'on appelle des *mattes*, tandis que l'oxyde de fer se combine avec la silice et forme un silicate irréductible par le charbon. Cette réaction est fondée sur ce que le cuivre a plus d'affinité pour le soufre que n'en a le fer, tandis que le fer a plus d'affinité pour l'oxygène, surtout en présence de l'acide silicique, le protoxyde de fer étant une base énergique.

La silice joue donc un rôle des plus importants dans la métallurgie du cuivre; elle se combine avec le protoxyde de fer et le préserve ainsi de la réduction, tandis que le deutoxyde de cuivre est réduit et finit par abandonner tout son cuivre à la matte: ainsi, par un grillage en présence de la silice et du charbon, le cuivre reste dans les mattes, tandis que le fer passe dans les scories. Tel est le principe de la métallurgie du cuivre.

La figure 125 représente le fourneau à réverbère qui est em-

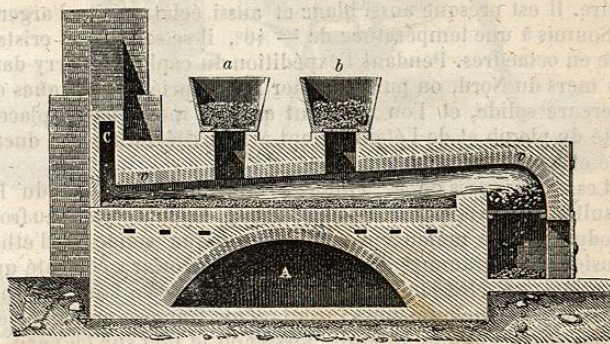


Fig. 125.

ployé dans le grillage des minerais de cuivre. La voûte est très-surbaissée; le minerai est introduit dans les trémies *a*, *b*, qui le laissent tomber de temps en temps sur la sole du fourneau.

La première matre renferme déjà moins de fer et moins de soufre que le minerai de cuivre; on la soumet alors à une série de grillages, dont le nombre s'élève jusqu'à huit ou dix, quand l'opération s'exécute en tas à l'air libre, ou entre trois murs, sur une aire battue, ce qui s'appelle *griller en cases*.

Pendant ces grillages répétés, les mattes se débarrassent peu à peu des corps étrangers, et l'on obtient par une dernière fonte du *cuivre noir*.

Le cuivre noir est soumis à l'affinage, qui lui enlève le soufre, le fer, le plomb, l'antimoine qu'il contient, et le transforme en *cuivre rouge*.

La purification du cuivre se fait souvent par une méthode qui présente un grande analogie avec la coupellation. C'est par l'addition du plomb, en quantité ménagée, qu'on affine les cuivres noirs très-impurs, comme ceux que les usines françaises achètent en assez grande abondance dans l'Asie Mineure, le Pérou et le Chili. Tous les métaux étrangers, plus oxydables que le cuivre, se trouvent scorifiés à l'aide de l'oxyde de plomb.

MERCURE (Hg = 1250,50).

Le mercure est le seul métal liquide à la température ordinaire. Il est presque aussi blanc et aussi éclatant que l'argent.

Soumis à une température de -40° , il se solidifie et cristallise en octaèdres. Pendant l'expédition du capitaine Parry dans les mers du Nord, on put examiner les propriétés physiques du mercure solide, et l'on reconnut que ce métal prend place à côté du plomb et de l'étain, quant à la malléabilité, à la ductilité et à la ténacité.

Les expériences de M. Thilorier ont confirmé et étendu les résultats observés par le capitaine Parry. En soumettant au froid produit par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther plusieurs kilogrammes de mercure, M. Thilorier a constaté que ce métal peut être laminé, et qu'il est facile d'en faire des médailles, dont quelques-unes furent même frappées au balancier. Le mercure solidifié produit, lorsqu'on le met sur la peau, la même sensation qu'un corps chaud, et la désorganise presque immédiatement.

Le mercure n'a ni odeur ni saveur sensibles: il est très-dilatible; de 0 à 100° , sa dilatation est à peu près proportionnelle aux quantités de chaleur qu'il absorbe. La densité du mercure

à 0° est égale à 13,596; celle du mercure solidifié est exprimée par 14,391.

Le mercure retient habituellement une certaine quantité d'air et d'eau dont on ne le débarrasse que par une ébullition prolongée. Ce métal bout à la température de 350° du thermomètre à air; la densité de sa vapeur est égale à 6,976 (M. Dumas).

On profite de la volatilité du mercure pour le distiller dans les bouteilles de fer forgé qui servent à transporter ce métal, et qui, dans ce cas, font l'office de cornues; la bouteille communique avec une terrine remplie d'eau au moyen d'un canon de fusil courbé qui porte à son extrémité un linge mouillé (fig. 126).



Fig. 126.

Dans les laboratoires, cette distillation se fait souvent dans des cornues de verre ordinaires.

La présence de certains métaux, comme le plomb, l'étain, retarde beaucoup la distillation du mercure, tandis que d'autres métaux, comme le platine, paraissent l'accélérer (M. Millon). Les métaux qui retardent la distillation du mercure sont les métaux oxydables, comme le plomb et l'étain, qui viennent former à la surface du bain métallique une pellicule d'oxyde;