

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 distinctifs des sels de plomb.

Le protoxyde de plomb est le seul oxyde de ce métal qui s'unisse aux acides pour former les 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 les coliques de plomb; toutefois on a recommandé l'emploi des limonades à l'acide sulfurique ou l'usage des sulfates solubles, et de l'iodure de potassium. 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.

*Cyanoferure de potassium.* — Précipité blanc.

*Acide sulfhydrique.* — Précipité noir.

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.

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

*Acide sulfurique et sulfates solubles.* — Précipité blanc de sulfate de plomb, insoluble dans l'eau, soluble dans le tartrate d'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique bouillant; très-peu soluble dans les acides sulfurique et azotique étendus; noircissant par l'acide sulfhydrique. 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 satinnées par le refroidissement.

*Iodure de potassium.* — Précipité jaune d'iodure de plomb se dissolvant dans un excès de réactif.

*Chromate de potasse.* — Précipité jaune de chromate de plomb neutre, soluble dans la potasse caustique, peu soluble dans l'acide nitrique dilué.

La présence des matières organiques n'empêche pas les sels de plomb d'être précipités par les sulfates ou l'acide sulfhydrique.

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 d'un 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. = 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 dissoudre; 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 chlorhy-

drique 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  $PbCl, 7PbO$ ; 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. = 119,56.

**Propriétés.** — Le sulfure de plomb, appelé ordinairement *galène*, est le minéral 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. La galène est moins fusible que le plomb; elle se volatilise lentement au rouge blanc. On peut, à cette température, la distiller dans un courant d'azote.

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 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.

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

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.

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.

**Usages.** — Indépendamment de son emploi en métallurgie, la galène est utilisée sous le nom d'*alquifoux*, pour vernir les poteries grossières. A cet effet, on l'applique à l'état de poudre fine à la surface de ces poteries. Sous l'influence de la chaleur, le sulfure de plomb est attaqué par l'oxygène de l'air et la silice des vases et transformé en un silicate fusible, qui produit un vernis jaune. Ce vernis a l'inconvénient d'être attaqué par le vinaigre; de là

l'impossibilité de conserver sans danger des aliments acides dans des poteries ainsi vernissées.

**Azotate de plomb.**  $AzO^3, PbO$ .

Équiv. = 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, toujours anhydres; il est insoluble dans l'alcool, et se dissout dans 7 parties d'eau froide; il est beaucoup 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 hypoazotique, et laisse un résidu d'oxyde de plomb. L'azotate de plomb sert, dans les laboratoires, à préparer l'acide hypoazotique.

Une dissolution d'azotate de plomb que l'on a fait bouillir avec un excès d'oxyde de plomb, donne par le refroidissement de gros cristaux d'azotate basique ( $AzO^3, PbO + PbO, HO$ ).

Lorsqu'on fait digérer des lames minces de plomb avec une dissolution chaude d'azotate de plomb, la liqueur prend bientôt une teinte jaunâtre et laisse déposer par le refroidissement des cristaux d'un beau jaune qui doivent être considérés comme une combinaison d'azotate et d'azotite de plomb ( $AzO^3, PbO + AzO^2, PbO + HO$ ).

En faisant varier la proportion de plomb et la durée de la réaction, on peut obtenir d'autres composés dans lesquels l'azotate et l'azotite de plomb sont combinés dans des proportions différentes.

**Sulfate de plomb.**  $SO^3, PbO$ .

Équiv. = 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, mais si l'on étend d'eau, le sulfate se régénère.

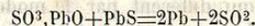
L'acide sulfurique dissout le sulfate de plomb en très-petite quantité, mais en quantité d'autant plus grande qu'il est plus concentré.

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

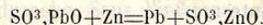
Le charbon, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, réduisent le sul-

fate de plomb à une température peu élevée, et forment, suivant les proportions employées, du sulfure de plomb, 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 existe dans la nature : on le trouve cristallisé en octaèdres.

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.

**Carbonate de plomb.**  $CO^2, PbO$ .

Équiv. = 133,56.

Le carbonate de plomb est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, sensiblement soluble dans l'eau chargée d'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.

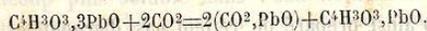
La céruse broyée avec une petite quantité d'huile constitue le *mastic des vitriers*; mais, le plus souvent, les vitriers remplacent la céruse par la craie dans la composition de leur mastic.

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, occa-

sionnement des accidents graves, connus sous le nom de *coliques de plomb*. M. Melsens conseille, comme remède, l'emploi de l'iode 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 Thenard, 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 (fig. 54), une petite quantité de vinaigre de basse qualité (vinaigre de bière, etc.). Les pots portent dans leur intérieur un rebord B sur lequel vient reposer une feuille mince de plomb roulée en spirale P. 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.

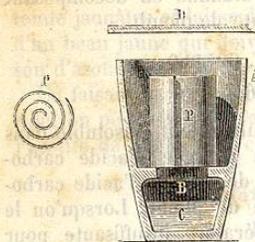


Fig. 54.

Bientôt le fumier entre en fermentation : la température s'élève graduellement et peut atteindre jusqu'à 100°; 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, de l'acide carbonique et des vapeurs de vinaigre qui se dégagent des pots en raison de l'élévation de température de la masse. 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 carbonique 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 râtaux, 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 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; il est isomorphe de l'aragonite.

**Chromate de plomb.**  $\text{CrO}_3, \text{PbO}$  (jaune de chrome).

Ce sel est d'un beau jaune; il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans les acides, mais soluble dans la potasse caustique.

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.

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 chromate 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 25 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 :  $\text{CrO}_3, \text{PbO}$ .

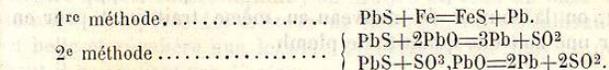
#### Extraction du plomb.

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 passe dans le plomb, et on le sépare ensuite par des procédés qui seront décrits plus loin.

Pour extraire le plomb de la galène, on emploie deux méthodes différentes : l'une, appelée *méthode par réduction*, consiste à faire agir le fer sur le sulfure de plomb; l'autre, qu'on désigne sous le nom de *méthode par réaction*, repose sur l'action réciproque de l'oxyde et du sulfate sur le sulfure.

Les équations suivantes expriment les réactions sur lesquelles reposent ces deux méthodes :



On applique la première méthode lorsque la gangue du minerai est très-siliceuse. Le procédé par réaction ne donnerait pas en effet de résultats avantageux avec un tel minerai; il se formerait, dans le grillage, du silicate de plomb indécomposable par la galène. On chauffe donc cette galène avec de vieilles ferrailles dans un four à réverbère ou dans un fourneau à cuve. Le fer enlève le soufre au plomb; il en résulte du plomb métallique et du sulfure

de fer qui surnage et qu'on fait écouler dans un bassin latéral.

Lorsque la gangue est peu siliceuse et que le minerai est riche, on emploie de préférence la méthode par réaction. Le minerai, après avoir été bocardé et lavé, est grillé à la chaudière, du rouge sombre sur la sole d'un four à réverbère (fig. 55); il se produit tout à la fois de l'acide sulfureux qui se dégage, puis de l'oxyde et

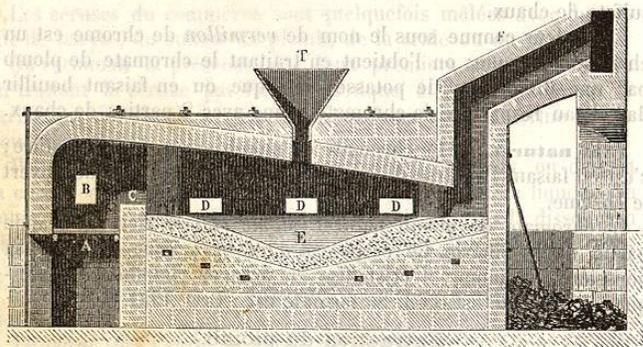


Fig. 55.

du sulfate de plomb qui restent mêlés au sulfure inaltéré. Pour faciliter ce grillage et renouveler les surfaces en contact avec l'air, un ouvrier remue de temps en temps la masse avec un ringard. Quand, à l'aspect de la matière, on reconnaît que la quantité de minerai grillé est suffisante, on ferme tous les ouvreaux et on donne un violent coup de feu. Si le sulfate, l'oxyde et le sulfure se trouvaient dans les proportions convenables, on n'obtiendrait que du plomb, le soufre se dégageant en entier à l'état d'acide sulfureux. Mais comme il n'est pas possible de réaliser pratiquement ces conditions, il s'ensuit qu'on obtient, en même temps que du plomb métallique, un sous-sulfure  $Pb^2S$ , très-fusible, qu'on sépare du métal. C'est ce qu'on appelle une *matte*; on la soumet de nouveau au même traitement pour en retirer une nouvelle quantité de plomb.

#### Alliages de plomb.

Le plomb s'allie avec presque tous les métaux; nous ne parlons que des alliages qui sont employés dans l'industrie.

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 *sou-*

*dure 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 de faïences.

La fusibilité des alliages de plomb et d'étain varie beaucoup avec la proportion d'étain qu'ils contiennent.

Ces alliages peuvent être ainsi classés quant à l'usage qu'on en fait pour la fabrication de différents objets :

1° L'alliage formé de 8 de plomb et de 92 d'étain, qui sert à fabriquer les fontaines, les plats, la vaisselle :

2° 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.

#### BISMUTH. Bi.

Équiv. = 106,4.

Le bismuth est d'un blanc jaunâtre, à cassure lamellaire; il est facile à réduire en poudre; il cristallise 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 264°. 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, à la température ordi-

naire. Chauffé au contact de l'air, il se transforme rapidement en oxyde.

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.

Quelques chimistes ont doublé l'équivalent du bismuth; ce qui permet alors de représenter les oxydes de ce métal par les formules  $\text{BiO}^2$ ,  $\text{BiO}^3$ , semblables à celles des composés que l'arsenic forme avec l'oxygène; mais l'analogie entre ces corps n'est pas tellement étroite qu'elle nécessite ce changement.

Oxyde de bismuth.  $\text{Bi}^2\text{O}^3$ .

Équiv. = 236,8.

On obtient cet oxyde à l'état d'hydrate  $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{HO}$  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-paille; 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; sa densité est de 8,2; il est facilement décomposé par le charbon, l'hydrogène, le soufre, le chlore.

Acide bismuthique.  $\text{Bi}^2\text{O}^5$ .

Équiv. = 252,8.

Cet acide hydraté 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 le débarrasse de l'excès d'oxyde de bismuth non transformé en le laissant digérer quelque temps avec de l'acide azotique étendu. C'est un corps pulvérulent rouge-clair qui, à 130°, perd son équivalent d'eau et devient anhydre et brun; il est décomposé à une température plus élevée en oxygène et en un composé d'acide bismuthique et d'oxyde de bismuth  $\text{Bi}^2\text{O}^5, \text{Bi}^2\text{O}^3$ .

On a obtenu l'acide bismuthique en combinaison avec la po-

tasse, 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.

L'acide bismuthique paraît se combiner en plusieurs proportions avec le protoxyde de bismuth. On peut obtenir un composé représenté par la formule  $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{Bi}^2\text{O}^5$ , 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 (Fremy).

#### Caractères distinctifs 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.

*Cyanoferride de potassium.* — Précipité jaune pâle, soluble dans l'acide chlorhydrique.

*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.

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

*Chromate de potasse.* — Précipité jaunâtre insoluble dans la potasse, soluble dans l'acide nitrique dilué; ce qui le distingue du chromate de plomb.

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.