

déroule les lames, et on les bat pour en détacher la céruse. Au lieu de lames, on emploie actuellement des grilles de plomb (fig. 598) obtenues par moulage; on en superpose plusieurs sur des pots très évasés.

La céruse est pulvérisée sous un mince filet d'eau, pour éviter que sa poussière (toxique) ne se répande dans l'atmosphère de l'atelier; elle est ensuite lavée, puis séchée, ou mieux malaxée immédiatement avec de l'huile, qui déplaçant l'eau, donne ainsi la céruse toute prête pour les usages des peintres.

Obtenue dans un lit de fumier, elle est moins blanche que la céruse de Clichy, parce qu'il se dégage dans la

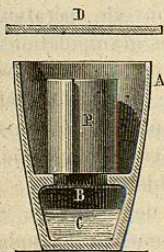


Fig. 597.  
Pot à céruse.

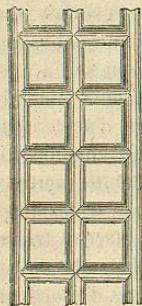


Fig. 598.  
Grille de plomb.

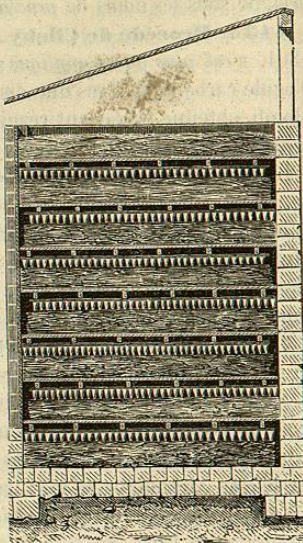


Fig. 599. — Fabrication  
de la céruse.

fermentation du fumier un peu d'acide sulfhydrique; mais avec la tannée, la blancheur est la même. On a d'ailleurs un avantage: car le produit ainsi préparé est plus opaque et, par suite *couvre* mieux.

La céruse est souvent fraudée avec du sulfate de baryte et de la craie, On s'en assure en traitant la céruse par l'acide azotique; si la céruse ne contient pas de sulfate de baryte, elle se dissout complètement; si elle en contient, elle laisse un résidu: l'acide azotique a dissous les carbonates de chaux et de plomb; le sulfate de baryte est resté insoluble, on le lave et on le pèse après l'avoir séché. Pour constater la présence de la chaux, il suffit d'évaporer la dissolution des azotates, et de reprendre ensuite par l'alcool, qui dissout l'azotate de chaux et laisse l'azotate de plomb.

Le *blanc de Venise* est composé de parties égales de céruse et de sulfate de baryte: ce dernier corps donne à la céruse plus d'opacité.

**1137. Propriétés. — Usages.** — La céruse est insipide, insoluble dans l'eau pure, mais légèrement soluble dans l'eau chargée

d'acide carbonique. Elle se dissout avec effervescence dans les acides.

Soumise avec précaution à l'action de la chaleur et de l'air, elle se décompose, perd de l'eau et de l'acide carbonique, en laissant comme résidu du minium, mêlé avec un peu de protoxyde jaune et de carbonate non décomposé. C'est la *mine orange*, plus estimée que le minium rouge, parce qu'elle se divise plus facilement.

La céruse a l'inconvénient de noircir par l'acide sulfhydrique.

La céruse est employée en peinture: elle forme, avec l'huile, une couleur blanche, qui s'étale au pinceau et *couvre* bien les surfaces. On s'en sert aussi pour étendre les autres couleurs et leur donner de l'opacité. On l'utilise dans les fabriques de faïence pour la préparation des *couvertes*.

Elle est d'un maniement dangereux; les poussières de céruse, absorbées avec l'air, attaquent l'appareil digestif et occasionnent des maladies connues sous le nom de *coliques saturnines*. M. Melsens recommande l'emploi de l'iodure de potassium, à petite dose, pour éliminer le plomb.

#### AZOTATE DE PLOMB ( $PbO, AzO^5 - Pb(AzO^5)^2$ ).

**1138. Préparation.** — On prépare l'azotate de plomb en dissolvant la litharge ou la céruse dans un excès d'acide azotique. La liqueur, saturée à chaud, laisse déposer par refroidissement des octaèdres réguliers d'azotate anhydre. Ces cristaux se dissolvent dans 1<sup>r</sup>,189 d'eau à 17°,5, et dans 0<sup>r</sup>,7 d'eau à 100°. Chauffés, ils *décrapitent* parce qu'ils contiennent de l'eau mécaniquement interposée entre leurs lamelles. A une température élevée, ils se décomposent en oxygène, acide hypoazotique et protoxyde de plomb (**128**).

La dissolution d'azotate d'oxyde de plomb, maintenue en ébullition avec un excès d'oxyde de plomb, donne, par refroidissement, des lamelles nacrées d'azotate basique ( $PbO, AzO^5 + PbO, HO$ ).

Si, au lieu d'oxyde de plomb, on met des lames minces de plomb en contact prolongé avec la dissolution chaude d'azotate neutre, une partie du plomb se dissout sans dégagement de gaz; la liqueur se colore en jaune, et laisse déposer, par refroidissement, de larges lamelles cristallines jaunes, qui paraissent être une combinaison d'azotite et d'azotate de plomb ( $PbO, AzO^5 + PbO, AzO^5 + HO$ ).

En variant les proportions de plomb et d'azotate neutre, on peut, par une ébullition plus ou moins prolongée, avoir des mélanges d'azotite et d'azotate de plomb dans des rapports différents; on arrive même à décomposer complètement l'azotate, et à obtenir un azotite quadribasique ( $4PbO, AzO^5 + HO$ ). On prépare l'azotite neutre de plomb en faisant passer dans la dissolution de ce sel un courant d'acide carbonique. — Cet azotite neutre permet d'obtenir par double décomposition tous les azotites.

**1139. Sulfate de plomb** ( $2PbO, S^2O^6 - PbSO^4$ ). — Il existe dans la nature. On en obtient de grandes quantités dans la préparation du

*mordant* d'acétate d'alumine, que l'on obtient en précipitant une dissolution d'alun par l'acétate de plomb. C'est une poudre blanche insoluble dans l'eau, sensiblement soluble dans l'acide sulfurique concentré et surtout dans l'acétate d'ammoniaque.

**1140. Chromate de plomb** ( $\text{PbO}, \text{CrO}_3$ . —  $\text{PbCrO}_4$ ). — On le trouve dans la nature, cristallisé en prismes obliques à base rhombe (*plomb rouge de Sibérie*). On le prépare en traitant la dissolution d'acétate de plomb par une dissolution de chromate neutre de potasse. Le précipité jaune obtenu est employé en peinture, sous le nom de *jaune de chrome*. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans la potasse, et fond au rouge.

Par ébullition avec la potasse, il donne du chromate bibasique rouge.

**1141. Caractères des sels de plomb.** — La plupart des sels de plomb sont insolubles dans l'eau; tels sont : le sulfate, le phosphate, le carbonate et le chromate. L'azotate et l'acétate sont très solubles.

Les sels solubles de plomb sont vénéneux.

Ils donnent, avec la potasse et la soude, un précipité blanc d'hydrate de protoxyde de plomb, soluble dans un excès d'alcali.

L'acide sulfurique et les sulfates solubles y produisent un précipité blanc de sulfate de plomb insoluble. — L'acide chlorhydrique et les chlorures y donnent un précipité blanc, soluble dans l'eau bouillante.

L'iodure de potassium fournit un précipité jaune d'iodure de plomb. Avec l'acide sulfhydrique et les sulfures, on a un précipité noir de sulfure de plomb. — Le zinc précipite le plomb en lames cristallines.

Chauffés au chalumeau avec du cyanure de potassium sur un charbon, les sels de plomb donnent du plomb et une auréole d'oxyde jaune.

#### CUIVRE.

Équivalent Cu = 51,5. Poids atomique Cu = 63.

**1142. État naturel.** — Le cuivre se rencontre dans la nature à l'état natif; c'est ce qui explique pourquoi il a été connu dès la plus haute antiquité : on le trouve, soit en petits octaèdres réguliers, disséminés au milieu des sables, comme en Bolivie; soit en amas d'une très grande puissance, comme sur les bords du lac Supérieur aux États-Unis. Il existe aussi à l'état de sous-oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ou de carbonate  $2\text{CuO}, \text{C}^2\text{O}^4$ , comme au Pérou, au Chili et dans les monts Ourals. Ses minerais les plus abondants sont le sulfure de cuivre  $\text{Cu}_2\text{S}$  (*chalkosine*) et le sulfure double de cuivre et de fer  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}^2\text{S}^3$  (*chalkopyrite* ou *pyrite cuivreuse*); on les trouve en Angleterre, en Allemagne, au Mexique, au Chili, dans la Chine et au Japon. En France, on ne connaît guère que les mines de Chessy et Saint-Bel près Lyon. Le cuivre existe disséminé dans les roches primordiales (M. Dieulafait).

**1143. Métallurgie.** — Les minerais extraits des différentes parties du monde sont le plus souvent traités dans des pays éloignés de la mine. En France, on traite des minerais venant du Chili et du Pérou.

Le cuivre s'extrait facilement du sous-oxyde et du carbonate. Il suffit de fondre ces minerais avec du charbon dans des fours à cuve. Le charbon se combinant avec l'oxygène de l'oxyde, passe à l'état d'acide carbonique, et le cuivre est ramené à l'état métallique.

**1144. Traitement de la pyrite cuivreuse.** — Les pyrites cuivreuses mêlées en général au sous-sulfure de cuivre, exigent un traitement long, dont nous indiquerons rapidement les parties essentielles.

On se fonde, pour éliminer le soufre et le fer :

1° Sur ce que, par le grillage, en même temps que l'arsenic et l'antimoine donnent des oxydes volatils qui disparaissent, une partie du soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux, tandis qu'une partie des métaux passent à l'état d'oxyde.

2° Sur ce que l'oxyde de cuivre, en contact avec du sulfure de fer et de la silice, produit, à haute température, du sulfure de cuivre et de l'oxyde de fer qui, avec celui formé pendant le grillage, se combine à la silice et donne un silicate de fer très fusible et se séparant facilement.

Un premier grillage de la pyrite cuivreuse est effectué sur la sole d'un four à réverbère (*fig. 400*). On le fait suivre d'une fusion en présence de matières siliceuses, dans un four à manche (*fig. 401*); on obtient ainsi une scorie renfermant la plus grande partie du fer de la pyrite, et une masse sulfurée, appelée *matte*, qui contient à peu près tout le cuivre du minerai avec encore un peu de fer. Cette *matte* constitue un véritable minerai, plus riche en cuivre que le minerai primitif. De nouveaux grillages, suivis de nouvelles fusions en présence de matières siliceuses, donnent encore des scories, entraînant de petites quantités de fer, et des *mattes* de plus en plus riches en cuivre. On arrive ainsi à une dernière *matte*, composée presque uniquement de sulfure de cuivre. Soumise à un dernier grillage, elle donne de l'acide sulfureux et un cuivre impur, appelé *cuivre noir*, contenant environ 95 pour 100 de cuivre avec un peu de soufre et un peu de fer.

**1145. Méthode galloise.** — En Angleterre, les grillages et la fusion se font dans des fours à réverbère; on facilite le départ du soufre en mêlant au sulfure grillé, de l'oxyde et du carbonate de cuivre : on obtient ainsi d'abord une *matte bronze*, puis une *matte blanche*, et dès la troisième opération du *cuivre brut* plus riche en cuivre que le *cuivre noir*.

**1146. Raffinage du cuivre noir.** Le *cuivre noir* est soumis à un raffinage qui consiste à exposer le cuivre en fusion sur la sole d'un four à réverbère, à un courant d'air oxydant, en présence d'un peu d'argile et de charbon. Il se dégage de l'acide sulfureux, et le reste du fer passe à l'état de silicate de fer. Quand l'oxydation du soufre est terminée, on enlève la scorie, on jette un peu de poudre de charbon sur la surface du bain liquide, et on le brasse avec une branche de bois vert qui donne des gaz réducteurs, par lesquels le sous-oxyde, formé pendant la période d'oxydation, se trouve ramené à l'état métallique.

L'affinage est terminé quand une petite quantité du métal coulé se travaille au marteau sans se gercer; on le verse alors dans des moules.

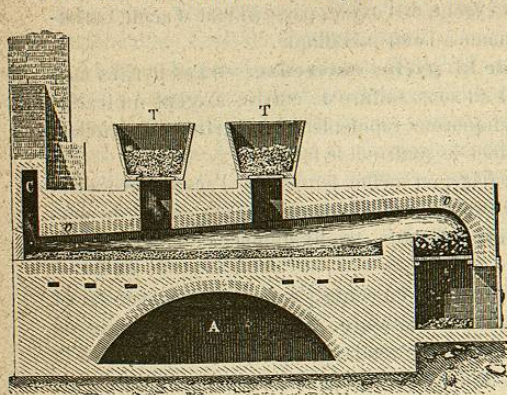


Fig. 400. — Grillage de la pyrite cuivreuse.

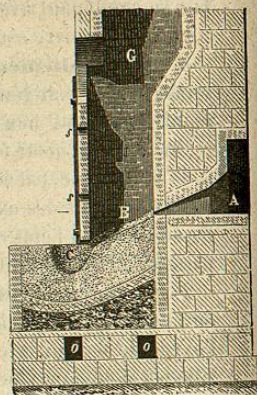


Fig. 401. — Fusion de la pyrite grillée, avec matières siliceuses.

La production annuelle du cuivre est en Europe de 500,000 quintaux; l'Angleterre en produit à elle seule 200,000 quintaux.

**1147. Liqueur du cuivre argentifère.** — Quand le minerai de cuivre est argentifère, tout l'argent se trouve dans le *cuivre noir*. On l'en retire par la méthode suivante, dite de *liqueur*: On mêle au cuivre fondu une certaine quantité de plomb, et on refroidit brusquement l'alliage coulé en disques, de manière à obtenir un mélange intime des trois métaux: cuivre, plomb, argent. On réchauffe ensuite très lentement ces disques D (fig. 402), et dès que la température est assez élevée le plomb s'en écoule, entraînant avec lui tout l'argent. Le cuivre est ensuite raffiné; le plomb argentifère est traité comme au § 1111.

**1148. Cuivre pur.** — Pour avoir du cuivre pur, on réduit un sel de cuivre par le fer, on lave le cuivre précipité, et on le fond dans un creuset avec du borax. On obtient encore du cuivre pur en réduisant l'oxyde de cuivre par un courant de gaz hydrogène.

Le cuivre s'obtient en octaèdres réguliers dans la décomposition du sulfate neutre de cuivre par la pile.

**1149. Propriétés physiques.** — Le cuivre est un métal rouge, susceptible d'un très beau poli. Frrotté, il exhale une odeur particulière et désagréable. La densité du cuivre fondu est 8,8; elle augmente par le laminage et peut s'élever à 8,95. Le cuivre est alors *écroui*, il est devenu dur et élastique. Le cuivre fond vers 1150°, et se vaporise à une température plus élevée; sa vapeur brûle avec une flamme verte.

C'est un des métaux les plus ductibles et les plus malléables (page

591); on en fait des vases par le martelage ou au repoussé; il est, après le fer, le métal le plus tenace.

C'est un métal très bon conducteur de la chaleur: de là son emploi pour les chaudières d'évaporation des sucreries, pour les alambics, les réfrigérants des brasseries, les ustensiles de cuisine.

Il est bon conducteur de l'électricité, de là l'emploi des fils de cuivre comme conducteurs des courants électriques dans les câbles sous-marins, les lignes aériennes, et toutes les fois que la question d'économie n'oblige pas à lui substituer le fer, moins bon conducteur.

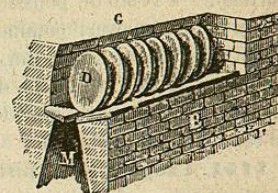


Fig. 402. — Liqueur du cuivre argentifère.

**1150. Propriétés chimiques.** — Le cuivre ne s'altère ni dans l'oxygène ni dans l'air sec, mais il s'altère au contact de l'air et de l'eau ou d'un acide: ainsi, dans l'air humide, il se recouvre d'une couche verdâtre d'hydrocarbonate de cuivre, connu sous le nom de *vert-de-gris*. Cette couche, qui se forme également sur les alliages de cuivre et d'étain (*bronze*), protège le métal contre toute altération ultérieure (*patine*).

La présence d'un acide (vinaigre, corps gras), susceptible de former avec l'oxyde de cuivre un sel soluble, accélère beaucoup l'oxydation au contact de l'air: de là le danger de conserver des aliments dans des vases de cuivre; il se forme un sel vénéneux. C'est pour l'éviter qu'on étame les ustensiles de cuivre.

L'ammoniaque détermine également l'oxydation du cuivre au contact de l'air; de là un procédé de préparation de l'azote (69, 5°): il se forme, dans ce cas, de l'oxyde de cuivre et de l'azotite d'ammoniaque qui, avec l'excès d'ammoniaque, constituent une liqueur bleue susceptible de dissoudre la *cellulose* (coton, charpie, etc.).

Chauffé au contact de l'air, le cuivre s'oxyde, en donnant d'abord du sous-oxyde rouge ( $\text{Cu}^2 + \text{O} = \text{Cu}^2\text{O} + 21\text{c}$ , puis du protoxyde noir ( $\text{Cu}^2\text{O} + \text{O} = 2\text{CuO} + 17\text{c}, 4$ ). — Un fil de cuivre chauffé, brûle avec incandescence dans le chlore ( $\text{Cu}^2 + \text{Cl} = \text{Cu}^2\text{Cl} + 35\text{c}, 6$ ).

Le cuivre n'attaque l'acide sulfurique étendu ni à froid ni à chaud; il agit à chaud sur l'acide concentré en donnant de l'acide sulfureux et du sulfate d'oxyde de cuivre.

Le cuivre à froid attaque l'acide azotique, même étendu de beaucoup d'eau: c'est par cette réaction que nous avons obtenu le bioxyde d'azote (121). Le cuivre attaque l'acide chlorhydrique même à froid, mais la réaction est lente; il se forme du sous-chlorure de cuivre  $\text{Cu}^2\text{Cl}$  et de l'hydrogène. Le cuivre attaque lentement le gaz acide sulfhydrique à froid, plus vite à 100° et rapidement à 550° (M. Berthelot).

**ACTION PHYSIOLOGIQUE.** — Le cuivre n'est pas vénéneux à l'état métallique; les accidents très fréquents auxquels il donne lieu peuvent être

du : 1° à l'absorption d'aliments ayant séjourné dans le cuivre, parce que ce métal donne, au contact de l'air, un oxyde qui se dissout dans les acides et les corps gras; 2° à l'absorption journalière de composés cuivriques à l'état de poussière, dans le maniement de ces composés. — On peut employer, comme contrepoison, soit de l'albumine (blanc d'œuf délayé dans l'eau), qui forme avec l'oxyde de cuivre un composé insoluble; soit de la limaille de zinc (Dumas) ou du fer réduit par l'hydrogène (Boucharlat), qui, décomposant les sels de cuivre, ramènent ce corps à l'état métallique.

**1151. Usages.** — Le cuivre sert à faire les alambics, les chaudières et un grand nombre d'ustensiles de cuisine; réduit en feuilles minces, il sert au doublage des vaisseaux; en fils, il sert de conducteur pour l'électricité. C'est surtout à l'état d'alliages qu'il est employé dans les arts et l'industrie; car le cuivre se prête mal au moulage: trop chaud, il présente des soufflures après le refroidissement; si au contraire la température n'est pas de beaucoup supérieure à celle de sa fusion, il se refroidit trop rapidement et ne prend pas l'empreinte des moules.

**1152. Alliages du cuivre.** — Associé à l'étain et à d'autres métaux (589), il constitue des alliages plus fusibles, plus durs, qui se prêtent mieux au moulage que le cuivre<sup>1</sup>.

#### OXYDES DE CUIVRE.

Le cuivre forme avec l'oxygène deux oxydes importants:  $\text{Cu}^{\circ}\text{O}$  et  $\text{CuO}$ .

**1153. Sous-oxyde** ( $\text{Cu}^{\circ}\text{O}$ . —  $\text{Cu}^{\circ}\text{O}$ ). — Le sous-oxyde de cuivre se trouve dans la nature en beaux octaèdres réguliers, rouges. On le prépare en faisant bouillir de l'acétate de protoxyde de cuivre avec du sucre.

Ce sous-oxyde forme avec l'eau un hydrate, que l'on prépare en traitant par la potasse une dissolution de sous-chlorure de cuivre. Cet hydrate est jaune, sa formule est  $4\text{Cu}^{\circ}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Il est décomposé par les acides étendus en  $\text{Cu}$  qui se précipite, et  $\text{CuO}$  qui s'unit à l'acide.

Le sous-oxyde est employé pour colorer les verres en rouge rubis.

**1154. Protoxyde de cuivre** ( $\text{CuO}$ . —  $\text{CuO}$ ). — Le protoxyde de cuivre se prépare en calcinant de la tournure de cuivre au contact de l'air; il

1. Les épingles sont en laiton et blanchies, c'est-à-dire étamées, pour empêcher la formation du vert-de-gris à leur surface, et pour éviter l'odeur désagréable que le laiton communique aux doigts. Pour cela, on décape les épingles en les faisant bouillir avec une dissolution de tartre, puis on les fait bouillir pendant une bonne heure avec de l'eau, de l'étain en grenaille et un excès de crème de tartre solide. L'étain, décomposant l'eau en présence du tartrate acide de potasse, donne de l'hydrogène qui se dégage, et de l'oxyde d'étain qui se dissout à l'état de tartrate double d'étain et de potasse: le zinc du laiton, décomposant alors ce sel, en précipite l'étain en couche mince à la surface de l'épingle. — La fabrication d'une épingle n'exige rien moins que le concours de quatorze ouvriers entre les mains desquels elle passe successivement, et cependant le prix de revient de 5,000 épingles ne dépasse pas 1 franc. On consomme annuellement en Europe pour 75 millions de francs d'épingles; près de la moitié du zinc livré au commerce est employé à cette fabrication.

se forme, à la surface du métal, une couche noire d'oxyde qui, détachée par le broyage et calcinée de nouveau, donne de l'oxyde pur.

On l'obtient également en chauffant au rouge, dans un creuset de terre, de l'azotate d'oxyde de cuivre.

Le protoxyde de cuivre est une poudre noire qui, sous l'influence de la chaleur (vers 1000°), se dissocie en oxygène et sous-oxyde de cuivre, la tension de l'oxygène reste constante à une température déterminée, et la réabsorption par refroidissement est totale (H. Debray et Joannis).

Il est réductible par l'hydrogène et par le charbon, qui dégagent plus de chaleur que le cuivre en se combinant avec l'oxygène.

Il donne avec les acides des sels bleus.

Les sels de cuivre, traités par une dissolution alcaline, donnent un précipité bleu qui est un hydrate d'oxyde de cuivre ( $\text{CuO}, \text{HO}$ ). Cet hydrate bleu se change dans l'eau bouillante en oxyde anhydre noir.

Il est soluble dans l'ammoniaque, avec laquelle il forme l'eau céleste.

**LIQUEUR DE SCHWEITZER.** — La dissolution de l'hydrate d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque est employée pour dissoudre la cellulose et la séparer des autres matières avec lesquelles elle peut se trouver mélangée.

L'oxyde de cuivre est employé dans les laboratoires pour les analyses organiques. Dans l'industrie, il sert à colorer les verres en vert.

#### SULFURES DE CUIVRE.

**1155. Sous-sulfure de cuivre** ( $\text{Cu}^{\circ}\text{S}$ . —  $\text{Cu}^{\circ}\text{S}$ ). — Ce composé existe dans la nature (*chalkosine*). On le prépare en chauffant dans un ballon de verre 25 gr. de soufre avec 100 gr. de cuivre en planure. La combinaison se produit avec incandescence.

**1156. Sulfure de cuivre** ( $\text{CuS}$  —  $\text{CuS}$ ). — On l'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'un sel de cuivre. Le précipité noir est lavé avec une dissolution d'acide sulfhydrique.

Ce corps s'oxyde rapidement à l'air humide; il se décompose, sous l'influence de la chaleur, en soufre et sous-sulfure  $\text{Cu}^{\circ}\text{S}$ .

#### CHLORURE DE CUIVRE.

**1157. Sous-chlorure de cuivre** ( $\text{Cu}^{\circ}\text{Cl}$ . —  $\text{Cu}^{\circ}\text{Cl}^{\circ}$ ). — On l'obtient en faisant bouillir, dans un ballon de verre, de la planure de cuivre avec de l'acide chlorhydrique concentré, et ajoutant de temps en temps un peu d'acide azotique, pour faciliter la dissolution du cuivre qui passe d'abord, grâce à cette eau régale, à l'état de chlorure de cuivre  $\text{CuCl}$ , que le cuivre en excès ramène à l'état de sous-chlorure  $\text{Cu}^{\circ}\text{Cl}$ . On a soin qu'il reste à la fin un excès de cuivre et d'acide chlorhydrique, sans acide azotique. La liqueur, légèrement colorée en brun, est une dissolution de sous-chlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique. Il suffit de l'étendre de beaucoup d'eau pour en précipiter le sous-chlorure de cuivre.

C'est une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré ou dans l'ammoniaque. Ces

dissolutions absorbent rapidement l'oxygène de l'air en se colorant, la première en vert par du chlorure de cuivre, la seconde en bleu par de l'oxyde. Elles absorbent rapidement l'oxyde de carbone (438) et l'acétylène (449), et servent à reconnaître ces gaz dans un mélange.

Le sous-chlorure de cuivre absorbe le gaz ammoniac et donne :  $(2\text{Cu}^2\text{Cl} + \text{AzH}^3)$ . —  $(\text{Cu}^2\text{Cl} + \text{AzH}^3)$ . —  $(\text{Cu}^2\text{Cl} + 2\text{AzH}^3)$ . (M. Dehérain.) Il forme avec le phosphure d'hydrogène un composé  $\text{Cu}^2\text{Cl} + \text{PhH}^3$  (M. Riban).

**1158. Chlorure de cuivre**  $(\text{CuCl} + 2\text{HO})$ . —  $\text{CuCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ . — On l'obtient en dissolvant l'oxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique ou le cuivre dans l'eau régale. La liqueur évaporée donne des cristaux verts, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Il forme avec l'oxyde de cuivre hydraté un oxychlorure  $\text{CuCl} + 5\text{CuO}, \text{HO}$  (*atakamite*), reproduit artificiellement par M. Debray.

#### CARBONATES DE CUIVRE.

**1159. 1° Malachite**  $(2\text{CuO}, \text{C}^2\text{O}^4 + 2\text{CuO}, \text{HO})$ . —  $\text{CuCO}^3 + \text{CuO}, \text{H}^2\text{O}$ . — On trouve dans la nature, et particulièrement en Sibérie, un hydrocarbonate de cuivre appelé *malachite*, qui se présente en masses concrétionnées vertes. La structure mamelonnée de la matière est rendue manifeste par des veines de nuances différentes, que l'on met à nu en taillant ce minéral. La malachite est employée pour objets d'ornement, tels que vases, coupes, etc.

On produit artificiellement un hydrocarbonate de même composition, en versant du carbonate de soude dans une dissolution chaude de sulfate de cuivre et laissant digérer. Le précipité se rassemble en une poudre verte, utilisée en peinture sous le nom de *vert minéral*.

**1160. 2° Azurite.**  $2\text{CuO}, \text{C}^2\text{O}^4 + \text{CuO}, \text{HO}$ . —  $2\text{CuCO}^3 + \text{CuO}, \text{H}^2\text{O}$ . — La nature nous présente encore un autre hydrocarbonate en beaux cristaux bleus, connus sous le nom d'azurite. Ces cristaux, réduits en poudre, sont employés dans les fabriques de papiers peints, sous le nom de *bleu de montagne* ou de *cendres bleues naturelles*.

On prépare en grand, en Angleterre, des *cendres bleues artificielles*, en précipitant le sulfate de cuivre par de la chaux (1163); ce produit, convenablement préparé, a plus d'éclat que les cendres bleues naturelles.

**SULFATE DE CUIVRE**  $(2\text{CuO}, \text{S}^2\text{O}^6 + 5\text{H}^2\text{O})$ . —  $\text{CuSO}^4 + 5\text{H}^2\text{O}$ .

**1161. Préparation.** — Le sulfate de cuivre, appelé aussi *vitriol bleu* ou *couperose bleue*, s'obtient de diverses manières.

1° On grille les pyrites cuivreuses au contact de l'air, en disposant des couches alternatives de sulfure et de combustible les unes au-dessus des autres, comme dans les cas des pyrites de fer. Lorsque l'oxydation est terminée, on lessive la matière, on concentre les eaux de lavage et on met à cristalliser. Le sulfate de cuivre, ainsi obtenu, est mêlé de sulfate de fer. On peut le purifier en ajoutant à la liqueur un peu d'acide azotique, qui transforme le sulfate de protoxyde de fer en sulfate de ses-

quioxyle, et évaporant à siccité. On reprend par l'eau et on fait bouillir avec un peu d'oxyde de cuivre, qui précipite le sesquioxyle de fer.

2° Un second procédé est le suivant : On prend de vieilles plaques de cuivre hors d'usage, comme celles qui ont servi au doublage des navires; on les mouille, puis on les saupoudre de fleur de soufre. Les plaques ainsi préparées sont chauffées au rouge dans un four; il se produit d'abord du sulfure de cuivre, qu'un courant d'air oxydant transforme en sulfate. Ces plaques sont ensuite plongées encore chaudes dans l'eau, qui dissout le sulfate formé et remet le cuivre à nu. On le saupoudre de nouveau avec de la fleur de soufre, et on recommence le traitement jusqu'à ce que tout le métal soit passé à l'état de sulfate.

3° Une grande quantité de sulfate de cuivre est préparée par l'action de l'acide sulfurique concentré sur des rognures ou planures de cuivre provenant du travail de ce métal. L'acide, placé dans un cuvier en bois doublé de plomb, est chauffé par de la vapeur d'eau; on ajoute peu à peu la tournure de cuivre: il se forme du sulfate de cuivre, et il se dégage de l'acide sulfureux, que l'on utilise pour la fabrication des sulfites alcalins.

4° L'affinage des métaux précieux fournit aussi du sulfate de cuivre.

**1162. Propriétés.** — Le sulfate de cuivre se trouve dans le commerce en gros cristaux, qui sont des prismes tricliniques, d'un très beau bleu. Ces cristaux se dissolvent dans 5,52 d'eau à 4°, ou dans 0,55 d'eau à 100° (Brandes et Firnhaber).

Cette dissolution rougit le tournesol; elle a une saveur styptique et astringente.

Les cristaux effleuris à la température ordinaire donnent  $2\text{CuO}, \text{S}^2\text{O}^6$ , +  $3\text{H}^2\text{O}$ .

Chauffés à 100°, ils subissent d'abord la fusion aqueuse, puis se dessèchent et ne conservent qu'un seul  $\text{H}^2\text{O}$  donnant  $2\text{CuO}, \text{S}^2\text{O}^6 + \text{H}^2\text{O}$ .

A 200° ils perdent ce dernier  $\text{H}^2\text{O}$ , deviennent anhydres, et constituent alors une poudre blanche. Cette poudre reprend sa couleur bleue au contact de l'eau.

100<sup>es</sup> d'eau dissolvent, à 0°, 14<sup>es</sup>, 95 de sulfate anhydre (M. Diacon, M. Engel).

Chauffé au rouge, le sulfate de cuivre se décompose en oxyde de cuivre, oxygène, acide sulfureux et acide sulfurique.

La dissolution de sulfate de cuivre, chauffée à 25° en tube scellé, donne de l'acide libre et du sulfate basique vert  $(\text{CuO}, \text{S}^6 + 3\text{CuO}, \text{HO})$  qui paraît identique avec la *Brochantite* du Pérou (M. Friedel).

Mise à digérer avec de l'hydrate de protoxyde de cuivre, elle donne une poudre verte, qui n'est autre chose qu'un sulfate tribasique, ayant pour formule  $2\text{CuO}, \text{S}^2\text{O}^6 + 4\text{CuO}, \text{HO} + 2\text{HO}$ . Il se produit des sous-sulfates analogues, quand on ajoute à une dissolution de sulfate de cuivre une quantité d'alcali insuffisante pour précipiter tout l'oxyde.

En dissolvant du sulfate de cuivre dans une dissolution chaude d'am-

*moniaque*, on obtient une liqueur d'un beau bleu qui, en se refroidissant, laisse des prismes rhomboïdaux droits (M. Marignac), bleu foncé, dont la composition est représentée par la formule  $2\text{CuO}, \text{S}^2\text{O}^6 + 4\text{AzH}^5 + \text{H}^2\text{O}^2$ .

Le sulfate de cuivre forme avec les sulfates alcalins des sulfates doubles. Le *vitriol d'Almonde* est un sulfate double de fer et de cuivre.

**1163. Usages.** — Le sulfate de cuivre est, avec le sulfate de fer, la base de la teinture en noir, violet ou lilas sur la laine et sur la soie.

En traitant le sulfate de cuivre par la chaux, on obtient des *cendres bleues* artificielles, mélange de chaux, de sulfate de chaux et d'hydrate d'oxyde de cuivre.

On l'utilise en agriculture pour *chauler* le blé.

La galvanoplastie en emploie de grandes quantités.

C'est un bon antiseptique, il tue les microbes des fermentations et des maladies contagieuses.

**1164. Vert de Scheele.** — Quand on verse une dissolution d'arsénite de potasse dans une dissolution bouillante de sulfate de cuivre, il se produit un précipité vert  $2\text{CuO}, \text{AsO}^5$ , très recherché en peinture, et connu sous le nom de *vert de Scheele*.

**1165. Vert de Sweinfurth** est un acéto-arsénite de cuivre  $\text{CuO}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3 + 2\text{CuO}, \text{AsO}^5$ . C'est une belle poudre verte employée en peinture, pour l'impression des papiers peints et les fleurs artificielles.

**AZOTATE DE CUIVRE**  $\text{CuO}, \text{AzO}^5 + 3\text{HO}$ . —  $\text{Cu}(\text{AzO}^5)^2 + 3\text{H}^2\text{O}$ .

**1166. Préparation.** — On le prépare en dissolvant le cuivre dans l'acide azotique étendu. Ce sel cristallise entre  $20^\circ$  et  $25^\circ$ .

Sous l'action de la chaleur, il donne un sous-azotate vert  $4\text{CuO}, \text{AzO}^5$ , puis de l'oxyde  $\text{CuO}$ .

**1167. Caractères des sels de cuivre.** — 1° SELS DE SOUS-OXYDE. — Les solutions sont incolores; elles deviennent bleues en absorbant l'oxygène. Avec la potasse, elles donnent un précipité jaune orangé.

L'ammoniaque y détermine un précipité jaune orangé soluble dans un excès de réactif, en une liqueur incolore bleuissant au contact de l'air.

2° SELS DE PROTOXYDE. — Les sels de protoxyde de cuivre sont bleus ou verts; ils ont une saveur métallique très désagréable, et sont vénéneux.

L'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins donnent un précipité noir.

La potasse et la soude y déterminent un précipité bleu d'hydrate qui, à la température de l'ébullition, se déshydrate et se change en oxyde noir.

L'ammoniaque y donne un précipité qui se dissout dans un excès de réactif, en produisant une belle couleur bleue (*eau céleste*).

Le cyanure jaune donne un précipité brun marron, même dans les dissolutions étendues où l'ammoniaque ne produit plus de coloration.

Enfin, une lame de fer, plongée dans une dissolution contenant un sel de cuivre, se recouvre d'une couche de cuivre métallique. Ce réactif est le plus sensible de tous; on reconnaît des traces de sel de cuivre en laissant séjourner vingt-quatre heures dans le liquide une aiguille d'acier.

*sealer 2 linges*

## CHAPITRE XI

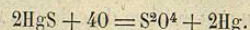
MÉTAUX PRÉCIEUX : MERCURE. — ARGENT. — OR. — PLATINE. — PALLADIUM. — IRIDIUM. — RUTHÉNIUM. — RHODIUM. — OSMIUM.

## MERCURE.

Équiv. Hg = 100    Poids atom. Hg = 200.

**1168. État naturel.** — Le mercure se rencontre quelquefois à l'état natif, disséminé en petits globules dans des couches de bitume; mais son minerai ordinaire est le *cinabre* ou sulfure de mercure. Les principales mines de cinabre sont celles d'Almaden en Espagne, d'Idria en Illyrie, et du duché des Deux-Ponts en Bavière. Dans ces dernières années, on en a signalé une mine importante à San-José en Californie.

**1169. Métallurgie.** — A Idria et à Almaden, on extrait le mercure du cinabre par un simple grillage. Le soufre donne avec l'oxygène de l'air de l'acide sulfureux, qui se dégage; on condense les vapeurs de mercure:



La différence essentielle que présentent les deux exploitations consiste dans la forme des appareils réfrigérants où le métal se condense.

A Almaden, on place le sulfure de mercure dans la partie supérieure d'un four AB (*fig. 403*), sous la voûte duquel on allume un feu de fagots. Sous l'influence de la chaleur et de l'oxygène de l'air qui passe par les ouvertures de la voûte, la réaction se produit; l'acide sulfureux et le mercure pénètrent dans une série d'allonges appelées *aludels*, emboîtées les unes dans les autres, et disposées sur deux plans *ab, bc*, inclinés en sens contraire. Le mercure condensé dans les aludels se réunit dans une rigole, d'où il coule dans un réservoir X. L'acide sulfureux, entraînant encore des vapeurs mercurielles, passe ensuite dans une chambre C, où il descend jusque près du sol, à la surface d'une cuve *d* pleine d'eau; le reste du mercure s'y condense. L'acide sulfureux, après s'être complètement refroidi dans cette chambre, et y avoir abandonné à peu près toute trace de mercure, s'échappe par une cheminée d'appel.

A Idria, le grillage s'effectue (*fig. 404*) sur la sole d'un four à réverbère. Le minerai placé d'abord dans une trémie qui surmonte le four, est déversé sur la sole, où on l'étend en couche mince. La flamme oxydante du foyer détermine la formation d'acide sulfureux et de vapeur de mercure, qui passent d'abord dans un premier gros cylindre métallique incliné et refroidi par une pluie d'eau froide. De ce cylindre les vapeurs passent dans 4 chambres de condensation, puis dans un nouveau cylindre refroidi où les vapeurs de mercure achèvent de se condenser.

Dans le duché des Deux-Ponts, où le sulfure de mercure est mêlé de

*1 Idria 2 aludels 3 cuve  
4 Marmada*