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.

(*) AZOTATE DE PLOMB. AzO^5,PbO.

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, qui sont tantôt opaques, tantôt transparents, et toujours anhydres ; il est insoluble dans l'alcool, et se dissout dans 7 parties d'eau froide; il est 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 hypo-azotique, et laisse un résidu d'oxyde de plomb. L'azotate de plomb sert, dans les laboratoires, à préparer l'acide hypo-azotique.

Il existe deux sous-azotates de plomb basiques bien définis : l'un est bibasique : $AzO^5,2PbO,HO$, et l'autre est quadribasique : $AzO^5,4PbO,3HO$. Le premier s'obtient facilement en faisant bouillir l'azotate neutre de plomb avec de l'oxyde ou du carbonate de plomb et en abandonnant la liqueur au refroidissement ; il se dépose en cristaux incolores et volumineux.

L'azotate quadribasique s'obtient sous forme d'un précipité blanc lorsqu'on traite l'azotate neutre ou le sel bibasique par un excès d'ammoniaque. Mis en contact avec un grand excès d'ammoniaque, ce sel se transforme en hydrate de protoxyde de plomb (Gerhardt).

On a signalé deux autres azotates de plomb basiques, $AzO^5,3PbO$ et $AzO^5,6PbO$, obten us également en faisant agir l'ammoniaque sur l'azotate neutre.

(*) SULFATE DE PLOMB. SO^3,PbO.

Propriétés. — Le sulfate de plomb est blanc, pulvérulent, insipide, toujours anhydre, presque complétement 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.

L'acide sulfurique dissout le sulfate de plomb en quantité d'autant plus grande qu'il est plus concentré :

L'acide sulfurique d'une densité égale à	1,724	dissout	1/480	de sulfate de plomb.
— —	1,791	—	1/86	—
— —	1,885	—	1/46	—

(M. Anthon.)

L'acide azotique dissout à froid 1/172 de ce sel.

Le sulfate de plomb n'est pas décomposé par la chaleur ; c'est le seul sulfate métallique proprement dit qui présente cette propriété. Calciné au rouge blanc dans des vases de grès ou dans des tubes de porcelaine, il éprouve une décomposition partielle qu'il faut attribuer à la silice (acide silicique) qui tend à s'unir à l'oxyde de plomb, et qui élimine l'acide sulfurique.

Le sulfate de plomb est décomposé par tous les sels ammoniacaux; il se forme du sulfate d'ammoniaque, tandis que l'acide du sel ammoniacal s'unit à l'oxyde de plomb. C'est à cette double décomposition qu'il faut attribuer la solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate, le chlorhydrate, le tartrate, le citrate d'ammoniaque, etc. (M. Laurence Smith).

Le charbon, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, réduisent le sulfate de plomb à une température peu élevée, et forment, suivant les proportions employées, du sous-sulfure de plomb, de l'oxyde ou du plomb métallique.

Le sulfate de plomb est transformé en plomb métallique et en acide sulfureux par le sulfure de plomb :

$$SO^3,PbO + PbS = 2Pb + 2SO^2.$$

Le fer et le zinc chauffés avec le sulfate de plomb, en présence de l'eau pure, ou mieux de l'eau acidulée, réduisent complétement le sulfate de plomb :

$$SO^3,PbO + Zn = Pb + SO^3,ZnO.$$

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 se décompose, en présence de l'eau, par le contact prolongé de certaines matières organiques, comme le bois, et passe à l'état de sulfure de plomb.

Le sulfate de plomb existe dans la nature : on le trouve cristallisé en octaèdres.

Il se produit quelquefois dans les chambres de plomb qui servent à la fabrication de l'acide sulfurique des cristaux de sulfate de plomb semblables aux cristaux de sulfate de plomb natif (M. Kuhlmann).

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.

Le sulfate de plomb des fabriques de toiles peintes pourrait être employé à la fabrication du cristal; en le chauffant avec du sable et une petite quantité de charbon, on produit une fritte qui peut entrer facilement dans la composition du cristal.

Le plomb s'altère rapidement quand il est en contact avec le plâtre; il se forme alors du sulfate de plomb : aussi doit-on éviter le contact du plâtre avec le plomb dans les diverses applications de ce métal.

CARBONATE DE PLOMB. CO^2,PbO.

Le carbonate de plomb est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, sensiblement soluble dans l'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. Un mélange à parties égales de céruse, de minium et d'huile de lin, forme un mastic qui acquiert à la longue la dureté de la pierre.

Fabrication. — On prépare la céruse à Clichy, par une méthode due à Thenard, laquelle 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 :

$$C^4H^3O^3,3PbO + 2CO^2 = 2(CO^2,PbO) + C^4H^3O^3,PbO.$$

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.

On donne le nom de *procédé hollandais* à un mode de fabrication de la céruse, qui a été importé de Hollande en France, et qui est surtout employé dans les environs de Lille et de Valenciennes.

Pour produire la céruse par ce procédé, on introduit, dans des pots de grès vernis à l'intérieur, une petite quantité de vinaigre de basse qualité (vinaigre de bière, etc.).

Les pots portent dans leur intérieur un rebord sur lequel vient reposer une feuille mince de plomb roulée en spirale. 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.

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 et de l'acide carbonique, sous l'influence des vapeurs des vinaigres qui se dégagent des pots en raison de l'élévation de température de la masse.

Le métal absorbe l'oxygène de l'air et l'acide carbonique du fumier, sous l'influence de l'acide acétique ; et au bout de quelques semaines, les feuilles de plomb sont presque complétement 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.

En Angleterre, on fabrique quelquefois la céruse en faisant 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 râteaux, 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, en effet, 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 : $(CO^2,PbO)^2,PbO,HO$ (M. Link).

D'autres céruses ont donné à l'analyse des résultats correspondant à la formule $(CO^2,PbO)^3,PbO,HO$ (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* et 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. Quelquefois le carbonate de plomb natif est noir à sa surface ; cette couleur est due, tantôt à une matière bitumineuse, tantôt à du deutoxyde de cuivre, et le plus souvent à de la galène.

(*) SILICATE DE PLOMB.

Le silicate de plomb entre dans la composition du cristal, du strass, des couvertes de la faïence, etc. Il fond à une température peu élevée; sa fusibilité augmente avec la proportion d'oxyde de plomb qu'il contient.

Quand la silice est en excès, le silicate de plomb est incolore; il prend une teinte jaune, et devient même jaune-brun, lorsque l'oxyde de plomb prédomine.

(*) CHROMATE DE PLOMB. CrO^3,PbO (JAUNE DE CHROME).

Ce sel est d'un beau jaune ; il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans les acides et facilement réduit par le charbon et les matières organiques.

La chaleur ne transforme pas, comme quelques chimistes l'avaient indiqué, le chromate de plomb en un mélange de sesqui-

oxyde de chrome et d'oxyde de plomb; il paraît se former dans cette calcination un chromate basique de sesqui-oxyde de chrome et de protoxyde de plomb (M. Marchand).

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. Dans la préparation du chromate de plomb, il faut opérer avec des liqueurs étendues, pour éviter la production d'un composé soyeux, qui est probablement un sel double.

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.

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: CrO^3,PbO.

ALLIAGES DE PLOMB.

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

Le plomb donne facilement avec le zinc un alliage doué d'une certaine ductilité (M. Gmelin).

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 *soudure 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 des faïences.

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

L'alliage représenté par	Sn^5Pb	fond à	194°
—	Sn^4Pb	—	189°
—	Sn^3Pb	—	186°
—	Sn^2Pb	—	196°
—	$SnPb$	—	241°
—	$SnPb^3$	—	289°

(M. Kupfer.)

On voit que l'alliage le plus fusible est celui dont la composition est comprise entre Sn^4Pb et Sn^3Pb.

L'étain et ses alliages avec le plomb peuvent être ainsi classés quant à l'usage qu'on en fait pour la fabrication de différents objets:

1° L'étain pur, que l'on emploie pour la confection des menus ustensiles de cuisine;

2° L'alliage formé de 8 de plomb et de 92 d'étain, qui sert à fabriquer les fontaines, les plats, la vaisselle;

3° L'alliage contenant 20 de plomb et 80 d'étain, avec lequel on fabrique les cuillers, les flambeaux, les écritoires.

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.

(*) 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.

Les gangues ou les minerais qui sont le plus souvent mêlés à la galène, sont le quartz, le sulfate de baryte, le spath fluor, la pyrite pure ou arsenicale, et la blende.

Nous nous contenterons de donner ici les principes théoriques sur lesquels repose la métallurgie du plomb.

1° Le sulfure de plomb, grillé au contact de l'air, se transforme en sulfate de plomb qui est presque indécomposable par la chaleur : $PbS + O^4 = SO^3,PbO$.

2° 3 équivalents de sulfate et 1 équivalent de sulfure de plomb, produisent, sous l'influence de la chaleur, de l'oxyde de plomb et de l'acide sulfureux : $3(SO^3,PbO) + PbS = 4PbO + 4SO^2$.

3° Le sulfure de plomb est décomposé, sous l'influence de la chaleur, par le sulfate de plomb, et donne de l'acide sulfureux et du plomb métallique : $SO^3,PbO + PbS = 2Pb + 2SO^2$.

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

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

6° Le sulfure de plomb, décomposé par le fer à une température élevée, donne du sulfure de fer et du plomb métallique.

7° L'oxyde de plomb est réduit par le charbon et donne du plomb métallique.

On voit que l'on peut retirer le plomb de la galène : 1° en la grillant, et en faisant réagir le sulfate et l'oxyde de plomb sur le sulfure ; 2° en réduisant par le charbon l'oxyde de plomb, provenant du grillage ; 3° en décomposant le sulfure de plomb par le fer. Les différentes méthodes de traitement des minerais de plomb peuvent être ramenées à trois procédés qui sont précisément fondés sur ces trois réactions.

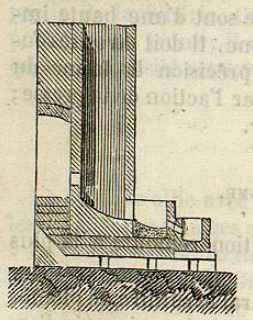

Fig. 122.

Traitement de la galène par grillage et réduction de l'oxyde par le charbon au fourneau à manche. — On réduit souvent la galène dans des fourneaux à manche ; mais alors le minerai doit avoir été préalablement grillé aussi complétement que possible ; le fourneau à manche, produisant une température plus élevée que le four à réverbère, permet de traiter des minerais qui sont moins riches en plomb ; comme la fusion est plus rapide, le minerai grillé que l'on destine au fourneau à manche doit renfermer peu de sulfate de plomb (*fig.* 122).

C'est aussi toujours dans des fourneaux à manche que l'on repasse les crasses provenant du traitement des minerais de plomb au four à réverbère.

Traitement de la galène par le fer. — Ce procédé consiste à réduire la galène par le fer dans des fourneaux à manche, des demi-hauts fourneaux, ou même de véritables hauts fourneaux chauffés au coke.

Les minerais sont fondus avec un mélange formé de 12 à 14 pour 100 de fer en grenaille, 12 de scories de forge et 36 de scories pures provenant d'une fonte précédente.

Traitement mixte de la galène. — La réduction de la galène par le fer est presque toujours appliquée à des minerais qui contiennent des sulfures d'argent, de cuivre et de zinc.

Cette circonstance complique beaucoup l'opération ; on est obligé d'avoir recours à un procédé mixte, qui consiste à employer moins de fer qu'il n'en faudrait pour révivifier tout le plomb ; on retire seulement une partie du plomb contenu dans la galène, et l'on obtient des mélanges de différents sulfures qui portent le nom de *mattes*.

Ces mattes sont ensuite soumises à des grillages successifs, et donnent naissance à de l'oxyde et à du sulfate de plomb, qui, en réagissant sur le sulfure de plomb, produisent une nouvelle quantité de plomb ; on finit ainsi par enlever presque tout le plomb du minerai et par concentrer le cuivre dans les mattes : celles-ci sont traitées à part pour cuivre noir.

On obtient ainsi un plomb argentifère qui porte le nom de *plomb d'œuvre*, et que l'on traite par des procédés qui seront décrits en parlant de la métallurgie de l'argent.

Lorsque les minerais sont riches en argent, on les réduit en général par le charbon, après un grillage complet ; on obtient, il est vrai, moins de plomb que par l'addition du fer, mais il ne se forme pas de mattes qui sont toujours assez riches en argent, et dont une portion notable reste disséminée dans les scories.

(*) BISMUTH (Bi = 1330,38).

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