
JOURNAL
DES MINES.

N.º XIX.

GERMINAL.

EXPOSÉ

*Des observations et expériences faites sur le
Wolfram de France, dans la maison d'ins-
truction pour l'exploitation des mines de la
République.*

I. PARTIE MINÉRALOGIQUE;

Par le C.^{en} HAÜY.

TANDIS que les citoyens *Vauquelin* et *Hecht* s'occupaient de l'analyse du wolfram, j'essayais de déterminer la structure des cristaux de cette substance métallique, et quoique je n'osasse me flatter, d'après les raisons que j'exposerai dans un instant, d'avoir atteint le degré de précision que comporte ce genre de recherches, j'ai été engagé à publier ici mes résultats, conjointement avec ceux qu'avait offerts la chimie. On n'a pas cru devoir laisser échapper cette occasion de présenter le tableau entier de nos connaissances actuelles sur cet objet.

Je vais donner d'abord un précis historique des diverses opinions qu'ont eues les minéralogistes sur la nature du wolfram, et j'y joindrai l'indication de ses caractères extérieurs.

Le wolfram est un de ces minéraux qu'un aspect équivoque a fait associer successivement à différentes espèces avec lesquelles on leur trouvait de la ressemblance, et qui ont été comme balancés pendant long-temps, avant de parvenir à une position fixe et durable. *Henckel* remarque qu'à Altenberg, en Misnie, on donnait improprement à ce minéral le nom d'*antimoine* (1), et de-là vient sans doute celui de *spuma lupi* (écume de loup), par lequel une multitude d'auteurs l'ont désigné, et qui rappelait ses prétendus rapports avec l'antimoine ou le loup métallique des alchimistes (2).

Plusieurs naturalistes ont regardé le wolfram comme un schorl abondant en fer (3). Car ce n'était pas assez que ce mot de *schorl* eût occasionné tant d'erreurs en lithologie, il fallait aussi que les métaux eussent leurs schorls; et le titane de Hongrie a contribué encore depuis, sous le nom de *schorl rouge*, à grossir cette liste trompeuse.

D'autres faisaient du wolfram une mine de fer arsenicale. Telle avait été d'abord l'opinion de *Wallerius*, qui a regardé dans la suite le wolfram

(1) *Pyritol.* trad. franç. p. 64.

(2) *Wolf* est un mot allemand qui signifie loup. *Ram* ou plutôt *rahm* veut dire, dans la même langue, de la suie, et aussi, suivant *Adelung*, toute substance spongieuse ou feuilletée. Les mineurs allemands ont nommé cette même substance *eisen-rahm*, *eisenschwartz*, *wolfarth* et *wolfert*. C.

(3) *Delisle*, cristal. tom. II, pag. 311, note 12. *Demeste*, lettres, tom. II, pag. 331. *Delisle* avait déjà changé d'opinion, lors de l'impression de son troisième volume. Voyez pag. 262.

comme une espèce de manganèse, en même temps qu'il rangeait ce te dernière substance dans la classe des pierres (1).

Les expériences de MM. *d'Elhuyar* ont mis fin à ces variations, en prouvant que le wolfram renfermait un métal d'une nature particulière, qui est le tungstène. Je n'insiste point sur cette découverte, parce qu'on trouvera dans l'exposé des citoyens *Vauquelin* et *Hecht* le détail des opérations qui y sont relatives.

La couleur du wolfram est d'un noir brunâtre; il cède facilement à l'action de la lime, et prend à l'endroit où il a été attaqué une teinte d'un brun légèrement violet. Sa poussière, étendue avec frottement sur le papier, y forme des taches de cette même teinte. Il est composé de lames brillantes, qui se détachent aisément par la percussion. Sa pesanteur spécifique est considérable. Ayant trouvé à cet égard de l'incertitude dans les auteurs, je l'ai déterminée, avec tout le soin possible, sur un morceau de wolfram de France, qui m'a donné pour résultat 73,333. Enfin, le wolfram n'est que médiocrement électrique par communication, et n'attire point l'aiguille aimantée.

Tous les morceaux de ce minéral cités jusqu'alors provenaient des mines de Saxe, de Bohême ou de Suède. Dans plusieurs de ces mines, le wolfram accompagne des cris aux d'étain, qui ont comme lui une couleur noirâtre. *Wallerius* dit qu'il s'en rapproche même par sa forme extérieure (2). Cependant, lorsqu'on y regarde de près, on aperçoit une différence sensible entre cette forme et celle

(1) *Systema mineral.*, edit. 1778, tom. I. pag. 344, n.º 4.

(2) *Ibid.* pag. 345. (b)

de l'étain. Mais s'il restait quelque doute, il suffirait de passer la lime sur l'une ou l'autre substance. On trouvera que l'étain est beaucoup plus difficile à entamer, et qu'il laisse sur la lime des taches d'un blanc grisâtre, au lieu que celles du wolfram sont d'un violet sombre, comme nous l'avons dit.

On a découvert du wolfram en France, dans le département de la Haute-Vienne, canton et commune de Saint-Léonard, montagne de Puy-les-Mines, à environ 3000 mètres (1500 toises) au sud-est de Saint-Léonard, sur la route nouvelle qui conduit à Aimoutier. Voyez la carte de Cassini, n.° 33. Les premiers échantillons ont été envoyés par le citoyen *Alluand* de Limoges, avec d'autres minéraux, à la fin de l'an II, à la commission des armes, et reconnus par le citoyen *Gillet Laumont*, conseiller des mines. Cette découverte a été annoncée dans le 1.^{er} numéro de ce Journal, mois de vendémiaire de l'an III, pag. 83.

Le citoyen *Picot*, inspecteur des mines, a été envoyé sur les lieux, et y a trouvé trois veines d'un beau quartz blanc, de 4 à 5 pieds d'épaisseur, sur la direction du sud-ouest, contenant du wolfram; et dans l'une d'elles, un filon d'environ 10 pouces de largeur: son rapport a été inséré dans le Journal des mines, n.° IV, p. 23 et suiv.

C'est en opérant sur des morceaux rapportés du même lieu par le citoyen *Cordier*, élève des mines, que j'ai obtenu les résultats relatifs à la cristallisation, qu'il me reste à exposer, et qui achèveront de faire ressortir les caractères distinctifs du wolfram.

Les cristaux de cette substance n'ont été décrits jusqu'ici que d'après un simple coup-d'œil, et sans aucune indication de la mesure de leurs angles.

Suivant le citoyen *Lametherie* (1), ils paraissent quelquefois affecter la forme prismatique comprimée, et terminée par des pyramides tétraèdres dont les angles sont tronqués. Le citoyen *Desfontaines*, dans son Manuel du cristallographe, donne les gravures de trois variétés, qui ont des rapports généraux avec les cristaux connus sous le nom de *spath pesant en table*.

Les échantillons provenus du filon de Saint-Léonard, n'offraient que des formes plus ou moins incomplètes; il fallait souvent suppléer par la pensée le plus grand nombre des faces, se représenter dans son entier ce que la cristallisation ne montrait que par un coin, et réunir plusieurs de ces cristaux partiels, pour en composer un ensemble complet et régulier. Mais la plus grande difficulté venait de ce que les plans qui terminent ces portions de cristaux, ont quelque chose de brut et de raboteux, ou même sont un peu curvilignes. Or, les plus légères déviations reculent sensiblement les limites des erreurs, lorsqu'il s'agit de petits objets, où la perfection même des formes exige beaucoup de soin pour arriver à la précision. J'ai paré, autant qu'il a été possible, à ces inconvéniens, en calculant, outre les principaux angles et ceux qui auraient suffi à l'application de la théorie, plusieurs autres angles qui n'étaient que de surcroît, afin qu'ils pussent tous se servir mutuellement de vérification.

Les cristaux que j'avais entre les mains paraissaient, ainsi que ceux qu'ont indiqués les savans que je viens de citer, tendre vers la forme d'un prisme comprimé, quadrangulaire, rectangle, dont les angles ou les bords, et quelquefois les uns et

(1) Manuel du Minér. édit. de 1792, tome II, pag. 260.

les autres, seraient remplacés par des facettes additionnelles.

Ces prismes se divisent très-nettement dans des sens parallèles aux deux pans les plus étroits. On obtient aussi des coupes, mais moins nettes, dans le sens des deux autres pans, qui sont perpendiculaires sur les précédents. Je n'ai aperçu aucun indice de lames qui pût servir à déterminer la position des bases. Quelquefois cependant les prismes se cassent dans le sens d'une face qui paraîtrait devoir être perpendiculaire sur les pans; ce qui indique pour la molécule un parallépipède rectangle.

La figure première représente cette forme avec les dimensions qui résultent des lois les plus simples de décroissement: le côté CG , est double du côté CD , et le côté BC , est plus grand que CD , dans le rapport du côté du triangle équilatéral à la hauteur du même triangle, ou dans celui de 2 à la racine carrée de 3. Les divisions les plus nettes sont censées se faire parallèlement au rectangle $CDIG$, qui est une des deux plus petites faces du solide. Je n'ai point encore observé cette forme primitive parmi les produits naturels de la cristallisation du wolfram de France, mais je l'ai reconnue sur des cristaux qui venaient des mines d'Allemagne.

Dans une variété représentée *fig. 2*, les huit angles solides C, B, N, G , &c. (*fig. 1.*) sont remplacés par autant de trapézoïdes *deli, afhg, nps t, oruz*, &c. (*fig. 2.*); ce qui change les pans rectangles de la forme primitive, les uns en octogones, les autres en hexagones allongés. Ces trapézoïdes résultent d'un décroissement par deux rangées en hauteur sur les angles BCG, BNG , &c.

du rectangle $BCGN$ (*figure 1.*). Le calcul donne pour l'inclinaison de l'un quelconque *deli* (*fig. 2.*), des mêmes trapézoïdes sur le pan octogone adjacent *efhntz ol*, $116^{\text{d}} 34'$, et sur le pan hexagone *ikmrol*, $140^{\text{d}} 45'$.

Si telles étaient les dimensions du cristal, que les facettes *deli, afhg*, &c. pussent s'entrecouper en masquant la base *abcdef* et son opposée, on aurait un solide à quatre pans hexagones, terminé de chaque côté par un sommet à quatre parallélogrammes obliques.

Il y a une autre variété qui diffère de la précédente par quatre rhombes allongés *k'l'o'm', h'vyn'*, &c. (*figure 3.*), qui remplacent les arêtes *lo, hn*, &c. (*figure 2.*), et qui résultent d'un décroissement par une simple rangée sur les arêtes analogues CG, BN , (*figure 1.*). Chacun de ces parallélogrammes, tel que *k'l'o'm'*, (*figure 3.*) est incliné de $139^{\text{d}} 6'$ sur le pan *el'o'ztyvf*, de $130^{\text{d}} 54'$ sur le pan *k'iqxrm'*, et de $147^{\text{d}} 42'$ sur le pentagone *dik'l'e*.

Quelquefois les arêtes *ef, tz*, &c., sont remplacées chacune par une facette, qui paraît devoir être inclinée de $116^{\text{d}} 34'$ sur le pan *el'o'ztyvf*, ou sur son opposée, et résulter d'un décroissement par quatre rangées sur les bases $ABCD, PNGF$ (*figure 1.*), parallèlement aux bords BC, AD, PF, GN . L'inclinaison dont il s'agit serait alors égale à celle du trapézoïde *deli* (*figure 2.*) sur *efhntz ol*; mais ces facettes avaient si peu d'étendue sur les cristaux dont je me servais, que je n'ai pu qu'en estimer à-peu-près la position.

Malgré tous les soins que j'avais pris pour constater mes résultats à l'aide du goniomètre, j'ai désiré qu'ils fussent vérifiés par une main exercée à

manier cet instrument, et j'ai engagé le citoyen *Gillet-Laumont* à mesurer les angles de mes cristaux, sans le prévenir des valeurs que j'avais déterminées. Il a eu soin de choisir les endroits où les faces approchaient le plus d'être sur le même plan, et il s'est toujours rencontré avec la théorie, de manière que les différences se réduisaient à celles qui doivent nécessairement se trouver entre les résultats donnés par un instrument qui permet à peine de saisir un quart de degré, et ceux du calcul dont l'exactitude est illimitée. Au reste, je me borne à inférer de cet accord, que nous avons fait tout ce qu'on pouvait se promettre des objets qui étaient entre nos mains. Peut-être fera-t-on encore mieux par la suite avec des cristaux d'une forme plus décidée.

J'aurais souhaité aussi de pouvoir comparer les formes secondaires du wolfram qui se tire des pays étrangers, avec celles de la même substance trouvée en France; mais les cristaux de Saxe et de Bohême que j'ai été à portée de voir, sont d'un si petit volume, et tellement engagés dans leur gangue, que je n'ai pu prendre qu'un aperçu de leurs formes, qui m'ont paru être des modifications de celles dont je viens de développer la théorie.

II. PARTIE CHIMIQUE;

Par les C.^{ENS} VAUQUELIN et HECHT.

QUOIQUE les expériences nombreuses et très-bien faites de MM. *d'Elhuyar*, sur le wolfram, démontrent assez clairement la nature de cette substance, pour qu'il ne puisse rester aucun doute

sur cet objet à quiconque possède les connaissances exactes des corps naturels, cependant, comme ce travail intéressant est inséré dans un ouvrage qui n'est pas à la portée de tout le monde (1), et que le wolfram qui en a été le sujet, provenait des mines d'étain de Zinnwalde sur les frontières de la Saxe et de la Bohême, nous avons cru qu'il serait utile de décrire avec quelque détail les expériences que nous avons faites sur celui de France; elles serviront, en établissant des points de comparaison, à confirmer celles de MM. *d'Elhuyar*, en même temps qu'elles feront connaître les légères différences que nous avons aperçues soit dans les phénomènes, soit dans les proportions des principes qui constituent ce minéral. On trouvera de plus dans ce mémoire quelques détails sur les combinaisons salines de l'acide tungstique, et sur les propriétés du tungstène métallique. Du reste, on verra que la nature générale du wolfram de France est parfaitement semblable à celle du wolfram de Zinnwalde, et qu'il y a une grande similitude entre les résultats obtenus par les frères *d'Elhuyar*, et les nôtres.

A. Le wolfram de France, exposé au chalumeau, y est parfaitement infusible; mêlé avec le borax, il se dissout et forme un globule d'une couleur verdâtre, qui est d'autant plus foncée, que la quantité de wolfram est plus abondante. Le phosphate de soude et d'ammoniaque forme également un globule transparent d'une couleur rouge-foncé.

Essais au chalumeau.

(1) Mémoires de l'académie de Toulouse, tome II, page. 141.

Décomposi-
tion du wol-
fram par le
nitrate de
potasse.

B. L'on a projeté peu-à-peu dans un creuset de porcelaine rougi au feu, un mélange de trois parties de nitrate de potasse et d'une partie de wolfram en poudre : il est nécessaire d'employer un grand creuset, pour que la matière ne puisse pas en sortir par le bouillonnement considérable qu'elle éprouve de la part de l'acide nitreux qui se dégage en vapeurs rouges. Après avoir tenu pendant une demi heure la matière en fusion, on la coula sur une plaque de fer, où elle se prit en une masse d'une couleur verte, cristallisée en aiguilles à la surface : cette matière, délayée dans l'eau, laissa une poudre brune insoluble ; la liqueur filtrée conservait une couleur verte : pour lui enlever cette couleur, on la fit bouillir pendant quelque temps ; alors elle déposa de nouveau une substance brune. Les acides précipitent de cette liqueur transparente une poudre blanche qui a toutes les propriétés de l'acide tungstique de *Scheele* : les expériences suivantes feront voir que ce n'est point un acide pur, mais une combinaison d'acide tungstique, de potasse, et d'une certaine quantité de l'acide qui a été employé à la précipitation de cette substance ; vérité déjà démontrée par les expériences des frères *d'Elhuyar*.

La poudre brune que la liqueur dépose par l'ébullition, ainsi que celle qui est indissoluble dans l'eau, sont un mélange d'oxide de fer et d'oxide de manganèse.

Décomposi-
tion par le
carbonate de
potasse.

C. On peut aussi décomposer le wolfram en exposant au feu un mélange d'une partie de cette substance avec deux parties de carbonate de potasse. La liqueur que l'on obtient est de même une combinaison d'acide tungstique et de potasse,

qui, comme dans l'expérience précédente, y est toujours en excès.

Le mélange d'un acide dans cette liqueur, produit également un précipité blanc ; cependant, par ce procédé les matières n'entrent pas aussi facilement en fusion ; l'opération exige plus de temps et de feu pour que la décomposition soit complète, d'où il est évident qu'à cet égard seulement le nitrate de potasse doit obtenir la préférence sur la potasse ; mais il a encore cet autre avantage, de suroxyder le fer et le manganèse, et de les rendre par-là plus faciles à séparer de l'acide tungstique avec lequel ils sont combinés dans la nature.

D. 1. En précipitant la liqueur provenant de la dernière expérience avec de l'acide sulfurique, il se forme un dépôt blanc ; le même phénomène a lieu avec les acides nitrique, muriatique, acéteux et oxalique.

Examen du
sel triple ou
acide tung-
stique de
Scheele.

2. En évaporant la liqueur résultant de la précipitation de cette matière blanche, on obtient un sel qui est composé de potasse, de l'acide qui a été employé à la précipitation, et d'acide tungstique, parce que ce dernier est rendu légèrement soluble dans l'eau par la potasse et l'acide dont on s'est servi. La dissolubilité de ce sel triple diminue cependant par l'addition d'une plus grande quantité d'acide.

3. En décomposant le tungstate de potasse par l'acide sulfurique, il ne reste dans la liqueur que du sulfate de potasse, et presque point d'acide tungstique, si l'on a eu soin d'y ajouter une grande quantité d'acide sulfurique.

4. Lorsqu'on mêle avec la dissolution de tungstate de potasse, de l'acide nitrique, on retire de la

liqueur surnageante, un sel d'une couleur jaunâtre, qui cristallise en paillettes semblables à des écailles de poisson. Ce sel contient du nitrate de potasse qui n'a point été décomposé, avec un trisule composé d'acide tungstique, d'acide nitrique et de potasse. Il est dissoluble dans l'eau : sa dissolution forme un précipité blanc avec l'eau de chaux ; il est inaltérable à l'air ; sa saveur est âcre et métallique ; il grimpe par-dessus les vaisseaux pendant l'évaporation ; il donne de l'acide nitrique, en le distillant avec l'acide sulfurique ; il laisse dans la cornue, du sulfate acide de potasse, avec le tungstate de potasse. Ce résidu, dissous dans l'eau, ne forme point une poudre jaune par l'ébullition, malgré l'acidité de la liqueur ; il faut séparer le sulfate acide de potasse par lixiviation, et faire bouillir le résidu blanc avec un acide un peu concentré ; alors le sel blanc prend une couleur jaune, et ce n'est que dans ce dernier état qu'il est parfaitement pur.

5. L'acide acéteux occasionne également un précipité dans la dissolution du tungstate de potasse ; mais il y a un point où ce précipité disparaît entièrement, et ne reparait qu'en y ajoutant une plus grande quantité d'acide acéteux. Ce sel a d'abord une saveur douce comme l'acétite de plomb ; mais bientôt après, il produit une impression âcre et styptique comme celle des sels métalliques.

6. L'acide phosphorique n'occasionne qu'un léger précipité dans la dissolution de tungstate de potasse, même en y ajoutant une grande quantité de cet acide ; il paraît qu'il y forme un sel très-soluble.

7. Lorsque l'on fait bouillir le sel blanc avec de l'acide sulfurique concentré, étendu de la même quantité d'eau, il prend une couleur jaune plus ou moins foncée. La même chose a lieu avec l'acide

nitrique et l'acide muriatique : la liqueur, séparée du précipité jaune, donne, par l'évaporation, un sel formé de potasse et de l'acide qui a été employé, avec une légère quantité de sel blanc qui y reste dissous.

8. Lorsque l'on fait bouillir de l'acide acéteux avec ce sel blanc, ce dernier prend une couleur bleue, qui devient plus foncée par l'évaporation : la liqueur filtrée est claire ; elle dépose cependant, au bout de quelques jours, une poudre blanche, qui devient jaune en la faisant bouillir avec de l'acide sulfurique ; la poudre bleue perd en partie sa belle couleur par la dessiccation.

9. L'eau bouillante dissout également le sel blanc ; la liqueur claire dépose à la longue une poudre blanche.

10. L'acide muriatique oxigéné ne précipite point la dissolution de tungstate de potasse ; il ne jaunit point le sel blanc, mais il le dissout par l'ébullition : cependant il laisse précipiter une poudre blanche par le refroidissement. Il paraît que cette dissolution n'est due qu'à l'eau seule dans laquelle le gaz acide muriatique oxigéné est dissous.

11. La potasse et la soude caustiques, ainsi que l'ammoniaque, dissolvent parfaitement ce sel triple : c'est un bon moyen de le séparer de la silice de laquelle le wolfram est toujours accompagné.

12. Une lame de fer mise en contact avec ce sel blanc, produit sur-le-champ une belle couleur bleue ; en le faisant bouillir avec de petits morceaux de fer et un peu d'eau, cette couleur se manifeste également ; cependant une partie de ce sel se dissout, et le reste ne conserve qu'une couleur gris-bleuâtre.

13. L'acide tungstique jaune, quoique bien lavé, retient toujours une petite quantité de l'acide que l'on avait employé pour en séparer la potasse : on peut l'en dépouiller entièrement, en le faisant rougir pendant quelque temps dans un creuset ; ce n'est qu'après avoir subi cette dernière opération, qu'il est parfaitement pur.

Analyse du wolfram par le nitrate de potasse.

E. On a décomposé 200 parties de wolfram en poudre, séparé, le plus exactement possible, de sa gangue quartzeuse, avec 600 parties de nitrate de potasse, de la même manière qu'en B. ; on a obtenu 132 parties d'acide jaune purifié par les moyens indiqués plus haut. La poudre brune séparée du wolfram, a été calcinée à plusieurs reprises avec de l'acide nitrique ; on l'a fait bouillir ensuite avec l'acide acéteux. La portion dissoute par ce dernier acide, a été précipitée avec de la potasse, calcinée une seconde fois avec l'acide nitrique, et redissoute dans l'acide acéteux ; par ce moyen, on a séparé l'oxide de manganèse, qui, après avoir été séché et rougi, répondait à 12,5 parties. On a fait rougir avec un peu d'huile l'oxide de fer rouge, indissoluble dans l'acide acéteux ; il a pris une couleur noire, il était attirable à l'aimant, et consistait en 36 parties. On a séparé en outre de ces 200 parties, 2 parties de silice : 100 parties de wolfram contiennent donc, d'après cette expérience,

Acide tungstique calciné	66.
Oxide de fer noir	18.
Oxide de manganèse noir	6, 25.
Silice	1.

91, 25.
Comme

Comme le wolfram se trouve dans une gangue quartzeuse, il est vraisemblable, que malgré le soin que l'on a pris pour choisir les morceaux les plus purs, la silice y est plutôt accidentellement qu'en véritable combinaison avec les autres substances : quant à ce qui regarde le déficit de 9 parties qui se trouve dans l'analyse, on doit l'attribuer à l'oxigène, qui est combiné en plus grande quantité dans le manganèse et dans le fer, parce que, dans notre expérience, ce dernier est réduit par l'huile presque à l'état métallique.

F. Les difficultés que présente l'analyse du wolfram par la potasse à cause de la formation et de la dissolubilité du sel triple, nous ont engagés à suivre le procédé de *d'Elhuyar*, en décomposant cette substance par les acides, comme cela se pratique pour le tungstate de chaux, appelé vulgairement *tungstène*. En conséquence, l'on a fait bouillir, pendant un quart d'heure, 200 parties de wolfram en poudre, avec trois fois son poids d'acide muriatique: dès que la liqueur commença à s'échauffer, il se forma une poussière jaune, et la liqueur prit une couleur brune. Après le refroidissement, la liqueur fut décantée et le dépôt lessivé ; on fit digérer celui-ci pendant quelques heures avec de l'ammoniaque, qui en dissolvit une partie. On répéta successivement sur ce résidu les mêmes opérations, jusqu'à ce qu'enfin la matière n'éprouvant plus d'altération ultérieure, il ne resta qu'environ 6 parties indissolubles. En répétant ainsi ce procédé, l'on est parvenu à décomposer entièrement le wolfram ; la liqueur ammoniacale étant évaporée à siccité, et le sel qu'elle fournit calciné, on obtint une poudre jaune qui répondait à 134

Analyse du wolfram par l'acide muriatique.

Journal des Mines, Germinal, an IV. B

parties. L'on mit dans la liqueur acide contenant le fer et le manganèse, de l'acide sulfurique, et on la fit évaporer à siccité. Les sulfates de fer et de manganèse furent dissous dans l'eau; il resta sur le filtre 3 parties de silice. L'on satura l'excès d'acide de la liqueur avec du carbonate de potasse; la liqueur prit une couleur brune, mais ne se troubla point. Par l'ébullition, elle perdit sa couleur brune, et déposa une poudre rouge. La liqueur claire et blanche, mêlée avec du carbonate de potasse, laissa encore précipiter une matière jaunâtre composée d'oxide de manganèse et d'oxide de fer. En traitant le précipité par les moyens indiqués dans l'expérience précédente, on sépara l'oxide de manganèse, et l'on obtint à-peu-près les mêmes proportions de fer et de manganèse, que par le premier procédé. D'après cette expérience, 100 parties de wolfram consistent en

Acide tungstique calciné.	67.
Oxide de fer noir.	18.
Oxide de manganèse noir.	6, 25.
Silice.	1, 50.

92, 75.

Cette méthode d'analyser, quoiqu'un peu plus coûteuse que la précédente, est cependant préférable, 1.° parce que l'ammoniaque étant volatile, on obtient sur-le-champ l'acide pur, sans être obligé de le traiter par les acides; 2.° on évite la perte qui est occasionnée par la dissolubilité du sel triple dans l'eau de lavage; 3.° l'on n'éprouve point de perte de matière de la part du creuset, qui en absorbe une certaine quantité pendant la fusion; car les meilleurs de ces vases ne peuvent résister entièrement à l'action de

la potasse caustique, qui se développe à mesure que le nitrate de potasse est décomposé.

G. 1. Traité au chalumeau dans une cuiller de platine, cet acide prend une couleur verte foncé; il devient presque entièrement noir sur le charbon.

Examen de l'acide tungstique pur.

2. Il se dissout dans le borax, sans altérer la couleur et la transparence du globule, même lorsqu'on en ajoute en assez grande quantité; cependant une très-grande dose colore enfin le borax en noir ou bleu foncé.

3. Le phosphate ammoniacal-de-soude dissout parfaitement cette matière, et forme un globule d'un bleu foncé.

4. Lorsque l'on calcine pendant long-temps cet acide avec le contact de l'air, sa couleur jaune devient plus foncée, et passé quelquefois au vert; en l'exposant au feu pendant plusieurs heures dans un creuset couvert, il prend une couleur gris-noirâtre.

5. Cet acide ainsi calciné n'a aucune saveur; il n'est point dissoluble dans l'eau, et infiniment peu dans les acides. En le triturant avec de l'eau, cet acide y reste suspendu pendant long-temps, et forme une espèce de lait jaunâtre, qui ne colore point en rouge les couleurs végétales bleues. Il ne change pas non plus de couleur en l'exposant soit au soleil ou à l'humidité.

6. On a fait bouillir cet acide avec de l'acide nitrique concentré, quel'on a fait évaporer à siccité; il ne s'est point formé de vapeurs rouges. Après avoir répété ce procédé six fois de suite, on a fait rougir cet acide pendant quelque temps: il n'a point changé de nature par cette opération;

il avait la même couleur, et n'a donné aucun signe d'acidité. Il est évident, d'après ces expériences, que la substance formée par la combinaison du tungstène avec l'oxygène, ne jouit véritablement point des propriétés qu'on a jusqu'ici attribuées aux acides, puisqu'elle est indissoluble dans l'eau, qu'elle n'altère point les couleurs bleues végétales, et qu'elle n'a point de saveur sensible. Elle n'a de commun avec les acides que la faculté de se combiner avec les terres, les alcalis et les métaux; mais ces caractères suffisent-ils pour la faire ranger dans la même classe?

D'après ces considérations, il faudra exclure cette substance des acides métalliques, et la renvoyer parmi les oxides; ou bien, si on veut toujours la considérer comme un acide, on sera forcé aussi de regarder comme tels les oxides de zinc, d'étain, d'antimoine et d'arsenic, qui, comme elle, s'unissent aux alcalis, aux terres et à quelques autres oxides métalliques, avec lesquels ils forment des espèces de sels neutres. Si *Scheele*, qui le premier a fait connaître cette matière, l'a regardée comme un acide, c'est qu'il ne l'a jamais obtenue qu'en combinaison triple, laquelle présente en effet des propriétés acides, parce qu'elle retient constamment une portion de l'acide qui a servi à précipiter l'acide tungstique de ses dissolutions alcalines; ce qui est prouvé par les expériences des frères *Elhuyar* et les nôtres. Nous pensons donc que cette substance jaune, connue jusqu'ici sous le nom d'*acide tungstique*, ne doit être regardée que comme un *oxide de tungstène*, et c'est sous cette dernière dénomination que nous en parlerons dans la suite.

H. 1. La potasse caustique dissout l'oxide de tungstène, même à froid; mais malgré qu'on fasse

Combinaison de l'oxide de tungstène avec les alcalis et les terres.

bouillir la liqueur, et qu'il reste une certaine quantité d'oxide de tungstène qui n'a point été dissoute, la liqueur contient toujours un excès de potasse; on obtient par l'évaporation un sel sous la forme d'une poudre blanche, qui ne présente point de cristallisation régulière.

Tungstate de potasse.

Ce sel a une saveur métallique et caustique: il est dissoluble dans l'eau, attire fortement l'humidité de l'air; sa dissolution dans l'eau est décomposée par tous les acides, qui y occasionnent un précipité blanc, lequel est un sel triple, différent suivant la nature de l'acide que l'on a employé.

2. On a fait bouillir de l'oxide de tungstène avec une dissolution de carbonate de potasse cristallisé. Dès que la liqueur commence à s'échauffer, on aperçoit une légère effervescence, et une diminution sensible dans le volume de la matière. La liqueur, filtrée et évaporée, donne des cristaux de carbonate de potasse pur; il se sépare en même temps une poudre blanche pareille à celle de l'expérience précédente.

3. On a traité de la même manière cet oxide, avec une dissolution de soude caustique et de carbonate de soude. En faisant évaporer la liqueur, on obtient, par ces deux procédés, un sel cristallisé en lames hexaèdres allongées.

Tungstate de soude.

Ce sel a une saveur âcre et métallique; il est dissoluble dans quatre fois son poids d'eau froide; l'eau bouillante en dissout la moitié de son poids. Il rétablit la couleur du tourne-sol rougie par un acide; les acides sulfurique, nitrique, muriatique, acéteux et oxalique, le décomposent et forment un sel blanc, qui est un trisule; il est de même précipité par l'eau de chaux. L'acide phos-

phorique que l'on ajoute à une dissolution de ce sel, n'y produit aucun changement, et en ajoutant à ce mélange, de l'acide sulfurique, il ne se forme pas non plus de précipité. Il paraît que l'acide phosphorique, dans cette occasion, forme un sel triple, soluble, qui n'est point décomposé par l'acide sulfurique.

La dissolution du tungstate de soude n'est point troublée par le mélange du sulfate de potasse et du sulfate de magnésie; ce dernier fait prouve que ce sel ne contient véritablement point d'excès de soude, quoiqu'il verdisse les couleurs bleues végétales.

Le muriate de chaux, de baryte, et le sulfate acide d'alumine, y occasionnent un précipité blanc. La dissolution d'étain, et toutes les dissolutions métalliques décomposent également ce sel, et y font naître des précipités; peut-être par la seule raison que ces sels contiennent toujours un excès d'acide.

Le prussiate de potasse, avec excès d'alcali, ne trouble point la dissolution de tungstate de soude; mais en y ajoutant un peu d'acide muriatique, il se forme un dépôt brun, qui conserve cette couleur pendant quelques jours, et qui est dissoluble dans une grande quantité d'eau.

L'alcool très-déffigné précipite également ce sel de sa dissolution aqueuse.

Le sulfure d'ammoniaque, la dissolution d'oxide d'arsenic, ainsi que celle du muriate de mercure oxigéné, ne troublent point le tungstate de soude; cette dernière dissolution cependant fait changer la liqueur en jaune.

La dissolution de sulfate de fer, mêlée avec le tungstate de soude, forme un précipité brun, qui est du tungstate de fer artificiel; en faisant bouillir

ce dépôt avec de l'acide muriatique, ce dernier dissout le fer et met à nu l'oxide de tungstène, qui paraît sous la forme d'une poudre jaune. La teinture alcoolique de noix de gale, mêlée avec une dissolution de tungstate de soude, donne naissance à un précipité fort abondant et floconneux, d'une couleur jaune de paille.

4. L'ammoniaque dissout facilement, même à froid, l'oxide de tungstène: il résulte de cette combinaison un sel qui cristallise, tantôt en petites paillettes pareilles à celles de l'acide boracique, tantôt en petites aiguilles qui affectent la forme d'un prisme tétraèdre. Ce sel a, comme les autres de ce genre, une saveur métallique; il est dissoluble dans l'eau, n'attire point l'humidité de l'air, et est parfaitement décomposé par la chaleur.

Tungstate
d'ammoniaque.

L'ammoniaque, en se dégageant, laisse l'oxide de tungstène à nu, avec une couleur jaune: 100 parties de ce sel contiennent 78 parties d'oxide de tungstène.

5. La combinaison de cet oxide avec la chaux, étant connue comme un sel très-indissoluble, sous le nom de *tungstate de chaux*, nous n'avons point fait d'expérience avec cette terre.

6. On a mêlé de l'oxide de tungstène avec du carbonate de magnésie et de l'eau; on a fait bouillir le mélange pendant quelque temps, et la liqueur filtrée a laissé précipiter une poudre blanche par le mélange d'un acide: il a donné par l'évaporation un sel dissoluble, qui a la même saveur que les autres sels de cette nature; il est inaltérable à l'air: on l'a obtenu en petites paillettes brillantes.

Tungstate
de magnésie.

7. On a traité de même l'alumine humide et la baryte caustique; mais il paraît que l'oxide de

tungstène n'a aucune action sur ces deux terres, ou, ce qui est plus vraisemblable, qu'il se forme des sels très-indissolubles; car l'eau avec laquelle on a fait bouillir ces deux mélanges, ne donne aucun indice de dissolution.

Essais pour réduire l'oxide de tungstène à l'état métallique.

I. 1. L'on a introduit dans un creuset brasqué, 100 parties d'oxide de tungstène, mêlées avec un peu d'huile, et l'on a exposé le mélange, pendant deux heures, au feu violent d'un fourneau de forge. Après le refroidissement, l'on a trouvé dans le creuset une matière d'un gris noirâtre, formée d'une grande quantité de petits globules.

2. L'on a fait un mélange de 100 parties d'oxide de tungstène avec autant de sang de bœuf desséché; l'on a fait rougir le mélange dans un petit creuset, et après le refroidissement, l'on a rempli de cette matière un autre creuset, que l'on a soumis aussi, pendant deux heures, au feu d'un fourneau de forge. La matière avait sensiblement diminué de volume; elle était agglutinée: mais quoiqu'un chimiste allemand (*Richter*) prétendé avoir réduit, par ce procédé, l'oxide de tungstène à l'état métallique, nous n'avons point eu le même succès. L'on apercevait, à la vérité, quelques petits globules métalliques, mais qui sont très-attrayables à l'aimant, et qui paraissent devoir leur origine au sang de bœuf.

3. L'on a mêlé cinquante parties d'oxide de tungstène avec vingt-cinq parties d'acide boracique; l'on a fait de ce mélange une pâte, en y ajoutant un peu d'huile. On a chauffé la matière dans un creuset brasqué, pendant deux heures, et l'on a obtenu une masse métallique d'une couleur grise, qui avait retenu la forme globuleuse qu'on avait

donnée à la pâte: l'intérieur du régule, brisé, a présenté une couleur blanc-grisâtre, beaucoup de cavités remplies de petits grains cristallins et très-brillans. Ces porosités ont empêché d'en déterminer la pesanteur spécifique. Ce métal est extrêmement dur; la lime ne l'attaque que difficilement; il n'obéit point à la force magnétique.

4. Le même procédé a été répété, avec la différence qu'on n'a mêlé aux cinquante parties d'oxide de tungstène, que douze parties d'acide boracique. On a obtenu le même résultat que dans l'expérience précédente.

5. L'on a exposé au même degré de feu cinquante parties de wolfram en poudre, dont on avait formé une pâte par le moyen d'un peu d'huile; on a renfermé cette matière dans un creuset brasqué; après deux heures de feu, l'on a eu un globe métallique creux, d'une couleur blanc-grisâtre, qui offrait dans ses cavités une foule de cristaux diversement colorés: le métal était attirable à l'aimant.

K. 1. L'on a fait bouillir une petite quantité de tungstène métallique avec de l'acide muriatique; il ne s'est point dégagé de gaz hydrogène, et le métal n'a pas paru avoir subi de changement.

2. L'acide nitro-muriatique que l'on a fait bouillir avec le même métal, a paru oxider un peu ce dernier. Il s'est dégagé des vapeurs rouges, et la couleur grise du métal a été changée en un gris blanc.

Nous nous proposons de répéter ces dernières expériences, ainsi que celles faites par les frères *d'Elhuyar* sur les alliages de ce métal avec les autres métaux, lorsque nous aurons pu nous procurer une quantité suffisante de cette matière métallique.

Action des acides sur le tungstène métallique.

Tel est l'ensemble des faits résultant des essais auxquels nous avons soumis le wolfram de France, et d'où l'on peut tirer les conclusions suivantes : 1.° que cette substance est une combinaison naturelle de trois oxides métalliques, dans laquelle l'oxide de tungstène fait l'office d'un acide ; 2.° que les alcalis fixes et quelques acides décomposent le wolfram, à l'aide de la chaleur, les premiers en agissant sur l'oxide de tungstène, et les seconds sur les oxides de fer et de manganèse ; 3.° que l'oxide de tungstène, lorsqu'il est pur, ne jouit d'aucune des propriétés par lesquelles on a jusqu'à présent caractérisé les acides ; 4.° qu'il est très-habile à former des combinaisons triples, dans lesquelles seulement il présente des caractères acides ; 5.° que cette matière s'unit facilement aux alcalis, aux terres, et même aux oxides métalliques, avec lesquels elle forme des espèces de sels neutres, sans cependant masquer complètement les propriétés alcalines des premiers ; 6.° qu'elle est susceptible de prendre différentes couleurs, suivant la quantité d'oxigène qu'elle contient, que celle sous laquelle elle paraît en contenir le plus, est le jaune-citron, et que le bleu en contient le moins ; 7.° qu'elle peut être réduite à l'état métallique à l'aide d'un grand feu et de fondans convenables ; 8.° que le métal qu'elle fournit est d'un blanc-gris, très-dur, très-cassant et cristallisable ; 9.° enfin, que ce métal a des propriétés particulières qui n'appartiennent à aucun de ceux que nous connaissons, et qu'il doit conséquemment former un genre à part dans l'ensemble des corps de cette nature.

DESCRIPTION

De la mine de Manganèse de Romanèche.

Par le C.^m DÉODAT DOLOMIEU.

DEPUIS qu'aux anciens usages de la manganèse s'est joint l'emploi utile fait des oxides de ce métal dans l'art du blanchiment ; depuis que la chimie a découvert dans cette substance la faculté de se charger spontanément d'une telle surabondance d'oxigène, qu'elle peut ensuite en transmettre une grande quantité aux métaux dont on veut accélérer la combustion pour des motifs quelconques, les mines de manganèse ont acquis un mérite qu'elles n'avaient pas précédemment : leurs oxides, relégués autrefois dans les ateliers de verrerie, deviennent maintenant un objet important de spéculation commerciale ; ils sont recherchés pour la pratique de plusieurs arts, et ils sont montés à un prix qui rend leur exploitation toujours plus avantageuse. Elle ne peut donc être entièrement dénuée d'intérêt, la description de la mine de ce métal la plus abondante que nous ayons en France, celle qui le fournit dans sa plus grande pureté, celle qui est exempte du fer qui souille toutes ses autres mines, celle enfin qui, par ses circonstances locales, donne le plus de facilité pour son exploitation, et le plus de moyens pour son transport par tout où les arts réclameront son usage. Elle devient aussi recommandable pour la chimie, par la quantité de baryte qui lui est associée, laquelle