

nitrate d'argent ; il en est résulté 6<sup>s</sup>,75 de muriate d'argent ; ce sel contient donc :

0,183<sup>c</sup> d'acide muriatique, et comme il renferme  
0,750 d'argent (voyez le Mémoire cité page 310), il reste  
0,667 qui doivent représenter l'oxygène.

1,000

M. Proust a trouvé (*Journ. de Phys.* vol. 49, p. 221) que 100 d'argent produisent toujours 133 de muriate, et en précipitant un sel d'argent par l'eau de chaux, il a vu que le précipité était composé de 0,905 d'argent, 0,01 de chaux, et de 0,85 d'oxygène. Il en a conclu que l'oxyde d'argent contenait

0,909 d'argent et le muriate	0,751 d'argent.
0,091 d'oxygène	0,180 d'acide.
1,000	0,069 d'oxygène.
	1,000

Il est difficile, en chimie, d'obtenir des résultats qui s'accordent plus parfaitement.

Sulfate de baryte.

8<sup>s</sup>,5 de muriate de baryte calciné que j'avais composé, ont été précipités par le sulfate de soude, et ont donné 9<sup>s</sup>,550 de sulfate de baryte, quantité très-peu différente de celle que j'avais trouvée (*Mémoire cité*, p. 309), et d'où il résultait que le sulfate contenait 0,345<sup>c</sup> d'acide. Les proportions du muriate, telles que je viens de les déterminer, prouvent que l'acide entre tout au plus pour les 0,33<sup>c</sup> dans le sulfate de baryte. Ou si l'on admet d'avance que c'est là la proportion d'acide dans ce sel, comme les expériences décrites (v. 21, p. 303 et suiv.) le démontrent incontestablement, il s'ensuit que les muriates de baryte et d'argent sont directement composés ainsi que je l'ai dit.

# JOURNAL DES MINES.

N<sup>o</sup>. 131. NOVEMBRE 1807.

## M É M O I R E

Sur la décomposition des Sulfates par la chaleur.

Par M. GAY-LUSSAC, Membre de l'Institut.

Lue à la Société d'Arcueil le 11 avril 1807.

(EXTRAIT.)

M. GAY-LUSSAC s'est proposé, dans le Mémoire dont je présente ici l'extrait, de faire connaître les effets de la chaleur sur les *Sulfates* : les expériences qu'il a faites dans cette vue, l'ont conduit à des résultats très-différens de ceux que l'on s'était hâté d'annoncer d'après de simples probabilités. A l'avantage d'étendre nos connaissances chimiques, ce Mémoire joint encore celui d'offrir des applications immédiates à la métallurgie, l'une des sciences à l'avancement desquelles ce Journal est consacré. Je présenterai les travaux de M. Gay-Lussac sous ce dernier point de vue, et afin de faire mieux apercevoir ces applications, je prendrai

Volume 22.

la liberté de changer un peu l'ordre qu'il a suivi dans l'exposé de ses expériences.

L'auteur a observé les phénomènes qui accompagnent le grillage de plusieurs sulfures métalliques, ainsi que les résultats de cette opération : ses expériences confirment de nouveau, que la formation des sulfates est inévitable dans le grillage des minerais sulfurés, et que la séparation du soufre n'est complète qu'après la décomposition de ces sulfates. Je vais d'abord faire connaître les expériences qu'il a faites sur cet objet, et je passerai ensuite à la décomposition des sulfates.

..... « Je savais, dit l'auteur, que dans plusieurs fabriques, on fait le sulfate de cuivre en grillant le sulfure dans des fourneaux à réverbère. A Goslard on prépare aussi du sulfate de zinc par un procédé semblable. J'ai essayé d'imiter cette opération en petit, et j'ai parfaitement réussi. Répétée sur du sulfure de fer, et sur un mélange de soufre et d'oxyde noir de manganèse, elle m'a encore donné des sulfates. La température à laquelle ces sulfures ont été grillés est la chaleur rouge à peine visible ».

..... « La formation de l'acide sulfurique dans le grillage des sulfures métalliques, ne leur est point particulière; elle a aussi lieu, et d'une manière bien plus marquée, dans le grillage des sulfures alcalins. J'ai fait du sulfure de potasse qui est resté liquide à une légère chaleur rouge, pendant tout le tems qu'il n'a pas eu le contact de l'air; mais aussitôt qu'il en a eu le libre accès, il a commencé à s'épaissir. Peu de tems après il s'est pris en masse, parce qu'il s'était déjà formé beaucoup de sulfate. Je l'ai retiré

du feu pour le pulvériser, et je l'ai exposé de nouveau à l'action de la chaleur. En moins d'une heure il avait perdu sa saveur sulfureuse, et ne précipitait l'acétate de plomb qu'en blanc. Les acides sulfurique et muriatique n'en ont rien dégagé. Le sulfure de baryte, traité de même, m'a aussi donné du sulfate, mais après trois heures de grillage, à une chaleur rouge, il était encore sulfuré. J'ai essayé ces deux sulfures alcalins, et plusieurs sulfures métalliques à différentes époques du grillage, sans pouvoir en dégager jamais de l'acide sulfureux. Il faut par conséquent qu'ils passent immédiatement à l'état de sulfates ».

« On conçoit très-bien pourquoi les sulfures alcalins passent immédiatement dans le grillage à l'état de sulfates; car M. Berthollet a fait voir (*Mém. de l'Acad.*) que le sulfite de potasse se change en sulfate à une chaleur rouge, en présentant alors un excès de soufre et d'alcali. En traitant de même du sulfite de plomb, j'ai obtenu beaucoup d'acide sulfureux; ce qui prouve que l'oxyde de plomb a une action bien plus faible sur l'acide sulfurique que la potasse. Il est probable cependant qu'il se forme aussi du sulfate avec cet oxyde, et si je ne puis l'affirmer, c'est que celui que j'ai trouvé dans le résidu, pouvait provenir de l'acide sulfurique que contenait mon acide sulfureux ».

« Tous les sulfures métalliques ne sont pas cependant également propres à donner des sulfates par le grillage. Une condition nécessaire pour la formation de l'acide sulfurique, est qu'il puisse se combiner avec une base qui lui fasse éprouver une condensation suffisante. J'ai

pris du sulfure d'étain, dont le métal ne se combine que très-difficilement avec l'acide sulfurique, et je l'ai grillé pendant une heure à une chaleur rouge, sans qu'il se soit produit autre chose que de l'acide sulfureux. De même les sulfures d'antimoine et de bismuth, après avoir été grillés, ne m'ont présenté que des traces d'acide sulfurique. On se rappelle aussi que si on distille des sulfates de ces divers métaux, presque tout l'acide sulfurique se dégage à peu près comme s'il était seul. L'affinité du métal pour l'oxygène a aussi une influence. Quand on distille du sulfure d'argent dans une cornue de grès à un grand feu, il ne se décompose pas; mais si on le grille, il se décompose avec la plus grande facilité; il ne se dégage que de l'acide sulfureux, et l'argent ne s'oxyde pas ».

« Voilà donc une circonstance importante, la condensation de l'acide, qui modifie les phénomènes que présentent les sulfures métalliques dans leur grillage. Quand les métaux ont la propriété de se combiner avec l'acide sulfurique, et de lui faire éprouver une certaine condensation, il se forme toujours des sulfates. Quand au contraire ils ne peuvent se combiner que très-difficilement avec lui, il ne se forme que de l'acide sulfureux qui s'échappe, sa grande élasticité ne pouvant être vaincue par l'affinité des oxydes métalliques ».

Passons à la décomposition des sulfates, qui est l'objet principal du Mémoire de M. Gay-Lussac.

« On pensait, dit l'auteur, qu'en distillant un sulfate métallique, on obtenait de l'acide sulfurique, si l'oxyde n'était pas suscep-

tible d'un degré ultérieur d'oxydation, ou de l'acide sulfurique, s'il pouvait s'oxyder davantage. On pensait aussi que tous les sulfates alcalins et terreux avec excès d'acide, étaient ramenés à l'état neutre par l'action du calorique, ou entièrement décomposés, en ne donnant pour résultat que de l'acide sulfurique: cette théorie n'est point l'expression de faits exactement observés ».

« Le premier sulfate qui a été soumis à l'action de la chaleur, est le sulfate de cuivre. Il a d'abord passé de l'eau, mais aussitôt que la cornue a commencé à rougir, il s'est élevé des vapeurs blanches d'acide sulfurique qui étaient accompagnées d'un gaz nébuleux, sentant vivement l'acide sulfureux, et dans laquelle une allumette s'enflammait plusieurs fois de suite quand il avait été lavé. Ce gaz était donc un mélange de gaz acide sulfureux et de gaz oxygène. A mesure que la distillation faisait des progrès, il m'a paru que la quantité d'acide sulfurique diminuait, relativement à celle du gaz oxygène et de l'acide sulfureux, et que par conséquent il échappait moins d'acide à la décomposition qu'au commencement de l'opération. Quand il ne s'est plus rien dégagé, j'ai retiré la cornue. L'oxyde n'avait pas éprouvé de fusion, et il retenait de l'acide; ce qui prouve qu'à une température plus élevée, le sulfate de cuivre eût été décomposé complètement. L'acide sulfureux et le gaz oxygène provenaient nécessairement de la décomposition immédiate de l'acide sulfurique. L'oxyde de cuivre s'est dissout en effet dans l'acide nitrique sans effervescence, et on sait que dans

expériences précédentes, parce qu'il s'est dégagé très-peu d'acide sulfurique. L'opération terminée, j'ai trouvé dans la cornue de l'argent en culot parfaitement réduit. Ainsi, de même que les autres sulfates, celui d'argent se décompose par l'action du calorique, mais il donne plus d'oxygène qu'eux; d'une part, à cause de la réduction du métal, et de l'autre, parce qu'il ne laisse dégager que très-peu d'acide sulfurique ».

« J'ai ensuite préparé du sulfate de mercure en précipitant du nitrate de mercure peu oxydé avec du sulfate de soude. Le précipité lavé et séché, a été exposé à la chaleur dans une cornue de verre non lutée. A peine celle-ci a-t-elle commencé à rougir, que le sel est entré en fusion, et que bientôt il s'est décomposé. Il a passé très-peu d'acide sulfurique, et il s'est sublimé du mercure avec un peu de sulfate. Les autres produits ont été de l'acide sulfureux et du gaz oxygène mélangés dans le rapport de 51,5 à 48,5. Quoique l'oxyde de mercure demande pour se réduire une température plus élevée que l'oxyde d'argent, le sulfate de mercure se décompose cependant plus facilement que celui d'argent. Cette différence peut dépendre sans doute en partie de l'affinité des métaux pour l'acide sulfurique, mais elle doit tenir aussi à la grande volatilité du mercure. En général il me paraît que l'affinité, la réduction plus ou moins facile des métaux, et leur volatilité, doivent être regardées comme autant de causes qui peuvent modifier l'action du calorique sur leurs sulfates ».

« D'après une première expérience dans la

quelle je n'avais pas employé une température suffisamment élevée, j'avais conclu que le sulfate de plomb ne se décomposait pas par la chaleur. Mais en me servant d'un fourneau à réverbère, surmonté d'une cheminée, j'ai obtenu une décomposition, et j'ai recueilli beaucoup de gaz oxygène et d'acide sulfureux. Je n'ai pas aperçu de plomb réduit, ni une quantité très-sensible d'acide sulfurique. Il serait bien possible que la séparation de l'acide eût été déterminée par l'action de la cornue de grès; car elle était recouverte intérieurement d'un vernis vitreux (1). Quoi qu'il en soit cependant, il est évident que le sulfate de plomb, qui est insoluble et sans excès d'acide, et dont la décomposition ne peut être favorisée ni par la facile réduction de l'oxyde, ni par la volatilité du métal, est beaucoup plus difficilement décomposable par le feu que les sulfates acides et solubles. On pourrait donc conclure que les sulfates insolubles résistent plus à l'action du calorique que ceux qui sont solubles, et qu'ils laissent dégager beaucoup moins d'acide sulfurique. Mais pour que cette conclusion ait plus de généralité, il faut faire entrer en considération la réduction plus ou moins facile des métaux et leur volatilité ».

« On a pu remarquer que les sulfates solubles ont donné plus d'acide sulfurique que ceux qui sont insolubles. Quand les premiers ont perdu

(1) Ce soupçon de l'auteur me paraît très-bien fondé; et la grande affinité de l'oxyde de plomb pour les terres, et sur-tout pour la silice, doit faciliter la décomposition du sulfate, si elle n'en est pas la seule cause.

une partie de leur acide, leur solubilité en est diminuée, l'acide restant est retenu avec plus de force, et ils doivent alors se rapprocher des seconds. On peut concevoir dans les sulfates métalliques deux portions d'acide; l'une qui est retenue faiblement, s'échappe sans éprouver la décomposition, l'autre, qui est retenue plus fortement, supporte une température plus élevée, et se décompose en acide sulfureux et en gaz oxygène. Ces deux portions d'acide qu'on peut concevoir dans les sulfates, varient pour chacun d'eux, et il paraît, toutes les autres circonstances étant d'ailleurs égales, que plus un sel est soluble, et avec excès d'acide, plus on obtient d'acide sulfurique dans sa distillation. C'est à cause de cette propriété qu'on peut préparer de l'acide sulfurique, comme on le fait en Allemagne, en distillant du sulfate de fer ou de zinc. Les sulfates insolubles ne seraient nullement propres à cet objet.

M. Gay-Lussac a étendu ses recherches aux sulfates alcalins et terreux: il a observé que les sels avec excès d'acide, se comportaient absolument comme les sulfates métalliques, c'est-à-dire, qu'ils donnaient de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux et de l'oxygène. Ceux de ces sulfates qui ne prennent point d'excès d'acide, ne donnent, lors même qu'on leur ajoute de l'acide sulfurique, ni acide sulfureux, ni gaz oxygène, et l'on n'obtient que l'acide excédant à leur neutralisation: tels sont les sulfates de baryte, de chaux, etc.

L'auteur faisant l'application de tous ces faits au grillage des sulfures, conclut.... « Que lorsque le grillage se fera à une température égale,

et à plus forte raison, supérieure à celle à laquelle les sulfates sont décomposés, il ne se produira pas d'acide sulfurique; tout le soufre se dégagera en gaz acide sulfureux ».

« Outre cette manière de décomposer les sulfates par la chaleur, il en existe une autre plus commode, en ce qu'elle exige une température moins élevée. C'est celle qu'a employée M. Guenyveau pour décomposer le sulfate de plomb, en le distillant avec le sulfure du même métal. Je me suis assuré qu'en traitant de même les sulfates de fer et de cuivre avec les sulfures respectifs de ces métaux, on n'obtenait que de l'acide sulfureux; ce qui prouve, 1°. que par ce moyen on peut séparer le soufre des sulfures et des sulfates métalliques; 2°. que pour que cette séparation ait lieu, il n'est pas nécessaire d'employer une température aussi élevée que pour décomposer les sulfates ».

« Enfin, en distillant un oxyde métallique et son sulfure, on obtient beaucoup d'acide sulfureux et un peu de sulfate; mais si la température est suffisamment élevée, il ne reste que du sulfure ou seulement de l'oxyde, suivant les proportions qu'on a employées ».

« Maintenant que nous connaissons les diverses circonstances qui peuvent se présenter dans le grillage d'un sulfure, il est facile d'en présenter la théorie. Griller un sulfure, c'est, en dernier résultat, en séparer le soufre par l'action simultanée de l'air et de la chaleur. Les produits que l'on obtient varient en général suivant la température et le sulfure qu'on grille. A une température rouge ordinaire, les sulfures

dont les métaux ne se combinent que très-difficilement avec l'acide sulfurique, ne donnent presque que de l'acide sulfureux. Ceux, au contraire, qui le condensent fortement, donnent encore, à la vérité, de l'acide sulfureux, mais il se produit en même-tems de l'acide sulfurique qui reste combiné avec les oxydes. A une température très-élevée, et supérieure à celle qui serait nécessaire pour décomposer les sulfates, tous les sulfures ne donnent que de l'acide sulfureux. Une fois qu'il s'est formé du sulfate, il peut être décomposé par une action plus énergique du calorique, ou mieux encore par celle des parties du sulfure qui n'ont encore éprouvé aucun changement. Enfin, quand d'autres portions ont perdu leur soufre et se sont oxydées, elles peuvent enlever du soufre à celles qui le conservent encore, et le changer en acide sulfureux ».

L'auteur a profité de la facilité avec laquelle, dans la décomposition des sulfates, l'acide sulfurique offre ses deux composans, acide sulfureux et oxygène, pour déterminer la composition de cet acide; il a trouvé que 100 parties en volume de gaz acide sulfureux, prennent 47,79 parties de gaz oxygène pour former de l'acide sulfurique; et en admettant les proportions données par Klaproth pour le sulfate de baryte, il en déduit la composition de l'acide sulfureux, qui est 100 de soufre avec 91,68 d'oxygène.

M. Gay-Lussac décrit ensuite l'expérience ingénieuse dans laquelle il a décomposé l'acide sulfurique pur, par la simple chaleur, en le faisant passer à travers un tube de porcelaine

incandescent, et en a obtenu du gaz acide sulfureux et du gaz oxygène. Cette expérience donne l'explication de la décomposition des sulfates.

« Tous les sulfates neutres ou acides, qui perdent leur acide à une température inférieure à celle qui est nécessaire pour décomposer l'acide sulfurique, se décomposeront en ne donnant ni oxygène, ni acide sulfureux. Tous ceux, au contraire, qui retiennent assez fortement tout leur acide pour qu'il puisse résister à une chaleur égale ou supérieure à celle qui décompose l'acide sulfurique, ne donneront que du gaz oxygène et de l'acide sulfureux. Enfin, comme dans une combinaison toutes les portions des élémens ne sont pas également retenues, il y a des sulfates dont la décomposition participera des deux précédentes, et qui donneront de l'acide sulfurique, du gaz oxygène et de l'acide sulfureux ».

Ainsi donc, en faisant abstraction de l'influence particulière de telle ou telle base, on doit considérer l'affinité qui unit l'acide sulfurique à la base avec laquelle il forme un sulfate; comme une force qui lui permet de supporter, sans se volatiliser, une chaleur suffisante pour le décomposer, tandis que s'il eût été libre, il se serait soustrait à l'action décomposante du calorique, long-tems avant d'avoir éprouvé la chaleur nécessaire à cette décomposition: mais cette force d'affinité est aussi un obstacle de plus qui doit être surmonté par l'action du calorique; cet obstacle est très-considérable lorsque la base n'éprouve aucun

changement par la chaleur, comme l'oxyde de plomb dans le sulfate de plomb, et les alcalis fixes dans les sulfates alcalins.

Je terminerai là cet extrait, quoique le Mémoire contienne encore beaucoup de recherches très-déliçates et très-importantes pour la théorie chimique de plusieurs phénomènes; je renvoie d'autant plus volontiers à l'original, qu'il fait partie d'un recueil qui sera lu sans doute avec le plus grand intérêt par tous ceux qui cultivent les sciences.

*Conclusion.*

« 1°. Tous les sulfates métalliques sont décomposables par l'action de la chaleur, en donnant des résultats dépendans de l'affinité des métaux pour l'acide sulfurique. Les sulfates dans lesquels l'acide est peu condensé, ne donnent à la distillation que de l'acide sulfurique. Ceux dans lesquels il est retenu beaucoup plus fortement, et qui sont insolubles, donnent de l'acide sulfureux et du gaz oxygène; enfin les sulfates qui ont des propriétés communes aux précédens, et qui sont acides et solubles, donnent de l'acide sulfurique, du gaz oxygène et de l'acide sulfureux ».

« 2°. Dans le grillage des sulfures métalliques, les produits varient suivant la température et suivant les sulfures. A une température fort élevée, il ne se produit que de l'acide sulfureux; à une température inférieure, il se produit d'autant plus d'acide sulfurique, que les oxydes peuvent le condenser plus for-

tement; il ne s'en forme point quand ils n'ont qu'une très-faible affinité avec lui ».

« 3°. Tous les sulfates terreux qui sont naturellement acides, sont décomposables par le feu en donnant de l'acide sulfurique, du gaz oxygène et de l'acide sulfureux ».

« 4°. Les sulfates neutres alcalins ne se décomposent pas au feu, excepté le sulfate d'ammoniaque; mais quand ils peuvent former avec un excès d'acide des sels cristallisables, le condenser et diminuer sa volatilité, une partie de cet excès d'acide se change en gaz oxygène et en acide sulfureux ».

« 5°. Les sulfates traités au feu par les acides phosphorique et boracique, donnent de l'acide sulfurique, du gaz oxygène et de l'acide sulfureux ».

« 6°. L'acide sulfurique est composé en volume de 100 de gaz sulfureux et 47,79 de gaz oxygène ».

« 7°. 100 parties en poids de soufre prennent, pour se convertir en acide sulfureux, 50,61 d'oxygène, tandis que pour se changer en acide sulfurique, il leur en faut 85,70 ».

« 8°. L'acide sulfurique se décompose seul par la chaleur, en gaz oxygène et en gaz acide sulfureux ».

« 9°. Une grande élévation de température n'est pas une condition favorable à la production de l'acide sulfurique, elle lui est au contraire opposée. Au moment de la combustion du soufre, il ne se produit que du gaz sulfu-

reux, soit qu'elle ait lieu dans l'air ou dans le gaz oxygène, et l'acide sulfurique que l'on obtient dans les chambres de plomb, doit être le résultat de l'action du gaz nitreux et de l'air sur l'acide sulfureux, ainsi que de celle que ce dernier gaz exerce sur l'oxygène par le moyen de l'eau ».

---



---

## SUR LES MINES DE PLOMB

*De Bleyberg, Département de la Roër (1).*

Par M. DARTIQUES, Propriétaire des Verreries et  
Établissements de Vonèche, Département de Sambre-et-  
Meuse, près Givet.

CETTE mine, ou plutôt ce dépôt de minerais de plomb, était peu connue en France avant la réunion des neuf Départemens de la rive gauche du Rhin. A cette époque on confondait tous les plombs qu'on tirait de Cologne, sous le nom générique de *plomb de Cologne*, ou de *plomb d'Allemagne*, et même encore à présent peu de personnes, parmi les consommateurs, qui devraient le plus en être instruits, savent qu'il existe en France un dépôt aussi abondant et aussi productif que celui qui va faire le sujet de ce Mémoire.

A l'extrémité septentrionale de cette suite de petites montagnes boisées ou stériles, qu'on appelle *Ardennes*, et qui comprennent presque tout l'espace renfermé entre la Meuse, la

Situation  
de la couche  
métallifère.

---

(1) L'Ingénieur en chef des Mines, M. le Noir, dont nous regrettons la perte, avait déjà donné deux Notices intéressantes sur ces mines, imprimées dans les Nos. 81, pag. 190, et 92, pag. 157 du *Journal des Mines*, le Mémoire de M. Dartiques, contenant des détails qui n'avaient pas encore été publiés, nous avons pensé qu'il intéresserait nos lecteurs. (*Note des Rédacteurs du Journal*).

Volume 22.

Z