
JOURNAL
DES MINES.

N.º XVII.
PLUVIÔSE.

EXAMEN de l'Argent rouge transparent,

Fait par le C.^{en} VAUQUELIN, au laboratoire de la
maison d'Instruction des Mines, en Frimaire, an IV.

L'ARGENT rouge transparent, tel que celui qui se rencontre à Freyberg, Andreasberg, &c., a été long-temps regardé comme une combinaison ternaire d'argent, d'arsenic et de soufre: telles étaient les opinions de *Wallérius*, de *Bergman* et de ceux qui ont écrit de leur temps sur cette matière; ce dernier en a même donné une analyse dans laquelle il exprime en parties centésimales les proportions des principes qui composent ce minéral.

Klaproth a nouvellement repris ce travail important, et ses essais ont été suivis d'une découverte très-intéressante pour l'avancement de la science minéralogique: il a découvert que l'argent rouge contient une grande quantité d'antimoine uni au soufre, et qu'il n'est point essentiellement

Journal des Mines, Pluviôse, an IV. A

mélangé d'arsenic comme on l'avait cru jusqu'alors ; il a aussi avancé que cette mine recélait quelques centièmes d'acide sulfurique sec.

Comme ces expériences n'ont été encore répétées en France par personne, du moins à ma connaissance, et qu'il m'a paru fort utile pour la minéralogie et la chimie de leur donner une publicité plus étendue, je les ai répétées avec tout le soin dont je suis capable ; et j'ai eu la satisfaction d'ajouter aux vérités annoncées par ce chimiste célèbre, plusieurs faits, qui, en les confirmant, peuvent avoir quelque intérêt.

La pesanteur spécifique de l'argent rouge sur lequel j'ai fait mes essais, est à celle de l'eau comme 5592, est à 1000.

Première
Expérience.

Exposé au feu du chalumeau, sur un support de charbon, ce minéral se fond, noircit, et brûle avec une flamme bleue, comme le soufre, en répandant une fumée blanche qui a une légère odeur d'ail, et dont une partie s'attache aux bords du support ; enfin, il laisse un bouton d'argent presque pur.

Deuxième
Expérience.

A. J'ai pris un quintal docimastique d'argent rouge parfaitement transparent ; je l'ai réduit en poudre fine (sa couleur était alors d'un pourpre foncé), et je l'ai fait chauffer légèrement avec quatre quintaux d'acide nitrique étendu de moitié d'eau. Bientôt la couleur de ce minéral a beaucoup diminué d'intensité ; peu de temps après elle est devenue grise ; enfin elle s'est convertie en une poudre blanche, dont les parties étaient en grains brillans et cristallins.

Pendant ce changement opéré dans l'argent rouge, il ne s'est pas sensiblement développé de gaz nitreux ; d'où l'on peut déjà présumer, avec assez

de vraisemblance, que les corps qui entrent dans sa composition sont unis à la quantité d'oxygène dont ils ont besoin pour se dissoudre dans l'acide nitrique.

B. Lorsque par une ébullition légère il ne parut plus s'exercer d'action entre les corps en contact, la liqueur éclaircie fut décantée avec soin, et le résidu lavé exactement ; il pesait 42,0600.

C. Ces 42,0600, soumis à l'action de l'acide muriatique concentré et chaud, s'y sont en grande partie dissous : la portion indissoluble a été lavée à plusieurs reprises avec l'acide muriatique ; elle avait une couleur jaune, et pesait 14,6666, après avoir été desséchée.

D. Les 14,6666 (*section C*), mis sur les charbons allumés, brûlaient avec une flamme bleue, et répandaient une odeur d'acide sulfureux ; chauffés dans un appareil fermé, ils se sont sublimés sans laisser de résidu, et avaient, en un mot, toutes les propriétés du soufre. L'argent rouge contient donc 14,6666 de soufre par quintal.

E. La liqueur muriatique (*C*), mêlée à une grande quantité d'eau, est devenue laiteuse, et a déposé une matière blanche floconneuse, qui, édulcorée et séchée, pesait 21,2500. Cette matière, chauffée au chalumeau ou dans un creuset, avec un peu de tartrate acidule de potasse (*crème de tartre*), a été réduite en un métal blanc-bleuâtre, cassant, et composé de lames, enfin, qui se comportait absolument comme l'antimoine. La mine d'argent rouge contient donc 21,2500 d'antimoine.

F. La dissolution nitreuse (*B*), mêlée avec l'acide muriatique, a fourni un dépôt blanc très-abondant de muriaté d'argent, dont le poids, après avoir été bien lavé et séché, répondait à 72,6600,

dans lesquels il y a, suivant *Bergman*, 56,6748 d'argent métallique; quantité qui se rapporte assez exactement à celle qu'a trouvée *Klaproth*, puisque, dans une modification d'argent rouge, il annonce 0,60, et dans une autre 0,58.

C. La liqueur (F) d'où l'argent a été séparé par l'acide muriatique, évaporée à une chaleur douce, a déposé environ 1,5 de matière blanche, fixe au feu, et dont le lavage a donné quelques traces d'acide sulfurique par le muriate de baryte: il paraît que cette substance est composée d'un peu d'oxide d'antimoine retenu en dissolution par l'acide nitrique, et d'une petite quantité d'acide sulfurique formé par la combustion de quelques molécules de soufre, à l'aide de l'acide nitrique.

Ainsi l'on peut estimer que l'argent rouge contient par quintal:

1. ^o d'argent métallique.....	56,6748
2. ^o d'antimoine.....	16,1300
3. ^o de soufre.....	15,0666
4. ^o d'oxigène.....	12,1286
TOTAL.....	<u>100,0000.</u>

Cette opération, répétée plusieurs fois, m'a constamment donné les mêmes résultats, à quelques légères différences près dans les proportions, qui ne doivent être attribuées qu'à l'insuffisance des moyens chimiques, et à quelques variations dans les circonstances qui accompagnent les essais et qui ne peuvent être appréciées.

Quant à la présence de l'oxigène dans cette matière, j'espère qu'elle sera démontrée d'une manière évidente par l'expérience suivante.

A. Pour déterminer s'il existe dans la mine d'argent rouge, de l'acide sulfurique, comme *Klaproth* l'a pensé, j'en ai traité un quintal avec une dissolution de potasse caustique: dès que ces deux corps furent en contact, la couleur de la mine disparut; elle devint d'abord grise, et passa ensuite au noir foncé. Lorsque la potasse parut ne plus agir, on décanta la liqueur; et la matière lavée et séchée ne pesait plus que 0,72. On les fit bouillir de nouveau dans une dissolution de potasse: cette fois la matière ne changea plus de couleur et ne perdit que 0,06; elle fut donc réduite à 0,66! Je dois faire remarquer ici, que pendant la dissolution de la portion de mine qui s'est faite dans la potasse, il ne s'est développé aucune odeur particulière; observation qui servira à expliquer la présence de l'oxigène dans la mine d'argent rouge transparente.

B. Les 0,66 furent traités avec de l'acide nitrique étendu d'eau, à l'aide d'une chaleur douce: bientôt il se dégagait des vapeurs de gaz nitreux; la poussière noire diminua beaucoup de volume, et se réduisit en flocons jaunes tirant sur le gris, qui nageaient à la surface de la liqueur. L'action entre ces deux corps étant finie, on sépara la dissolution; et la matière non dissoute, lavée et séchée, pesait 0,08. Cette matière brûlait avec une flamme bleue, et ne laissait pas de résidu sensible.

C. La dissolution nitrique (*exp. II, B*), mêlée avec de l'acide muriatique, fournit 0,70 de muriate d'argent, qui contiennent 54,2713 d'argent métallique; la liqueur d'où l'argent a été séparé n'a donné, par l'évaporation, que quelques légers signes d'acide sulfurique.

D. La dissolution alcaline (*A*) était parfaitement claire et sans couleur; elle n'avait qu'une

faible odeur de lessive : mêlée avec de l'acide muriatique, elle donna sur-le-champ naissance à un précipité orangé foncé, léger, floconneux ; il se produisit en même temps une odeur de gaz hydrogène sulfuré, mais sans effervescence. Cette matière se déposa bientôt au fond de la liqueur, qui resta claire et sans couleur : celle-ci fut décantée, et remplacée par de nouvelle eau, jusqu'à ce qu'elle cessât de précipiter la dissolution de nitrate d'argent. On fit alors sécher le précipité ; son poids était de 32,0000.

Exposé au feu du chalumeau, il se fond avec une grande facilité, brûle comme du soufre, et exhale ensuite une fumée blanche légèrement jaune, dont quelques traces restent sur le charbon. L'acide nitro-muriatique en sépare du soufre pur, et précipite ensuite lui-même, par l'addition de l'eau, une poudre blanche, qui a tous les caractères de l'oxide d'antimoine ; c'est, en un mot, de véritable kermès ou oxide d'antimoine sulfuré, que la potasse a enlevé à l'argent rouge.

La liqueur alcaline ne donnait, avant ni après sa décomposition par l'acide muriatique, nul signe d'acide sulfurique par le muriate de baryte, ce qui prouve évidemment que la mine d'argent rouge ne contient pas d'acide sulfurique tout formé, et que celui que l'on trouve après l'action de l'acide nitrique sur cette mine, provient d'une portion de soufre qui a été brûlée.

Par cette expérience, nous trouvons qu'un quintal de la même mine contient d'argent 54,2713 ; et si nous supposons, comme dans la première expérience, 22,2500 d'oxide d'antimoine, nous aurons d'une part 9,7500 de soufre ; puisque nous avons obtenu 32,0000 de kermès (sect. D),

d'une autre part 3,0000 de la même substance, séparée de l'argent par l'acide nitrique (sect. B), qui forment un total de 17,7500 de soufre : d'où résultent les proportions suivantes :

1.° d'argent métallique.....	54,2713
2.° d'antimoine métallique.....	16,1300
3.° de soufre.....	17,7500
4.° d'oxigène.....	11,8487

TOTAL 100,0000

Il y a ici, comme on voit, une légère différence entre ces rapports et ceux qui ont été établis dans l'expérience première ; elle peut être due au dessèchement plus ou moins fort des produits, ou à quelque autre cause que je ne puis déterminer. Cette méthode a l'avantage de faire connaître la quantité de soufre unie à chaque métal en particulier, en la comparant sur-tout avec la précédente. Ainsi nous avons dans cet essai 9,7500 de soufre pour l'antimoine, et 2,0987 pour l'argent.

D'après ces essais, aussi exacts que les moyens analytiques, à l'époque où nous sommes, peuvent le permettre, il est impossible de ne pas admettre la présence de l'antimoine dans la mine d'argent rouge, et de ne pas, en même temps, rejeter celle de l'arsenic, qu'y ont annoncée plusieurs savans qui avaient parlé de ce minéral avant *Klaproth*.

Je dois ici déclarer franchement que, d'après de trop légères épreuves, je croyais moi-même à l'existence de ce métal dans l'argent rouge, et que je n'en ai été pleinement dissuadé que par les recherches les plus scrupuleuses et les plus délicates, que j'ai faites

en vain pour obtenir cette matière isolée et la mettre dans l'état de pureté. J'avais été trompé, sans doute, comme les autres chimistes qui s'en étaient trop légèrement rapportés aux apparences, par l'odeur d'ail qui se manifeste lorsqu'on chauffe l'argent rouge, et qui est entièrement due à l'antimoine : on sait en effet que cette substance, même très-pure, chauffée fortement, répand une vapeur dont l'odeur est très-analogue à celle de l'arsenic ; que l'on joigne à cette propriété de l'oxide d'antimoine, celles de ne point se dissoudre dans l'acide nitrique, d'être volatil, de se combiner à l'acide muriatique et d'en être séparé par l'eau, l'on jugera qu'il était facile de le confondre avec l'oxide d'arsenic.

Si quelqu'un pouvait encore douter de l'exactitude des résultats annoncés, qu'il chauffe au chalumeau, avec un peu de tartre, ou dans un creuset avec le flux noir, la poudre blanche qui se précipite pendant la dissolution de l'argent rouge dans l'acide nitrique, après l'avoir séparé du soufre ; il obtiendra un métal blanc, lamelleux, qu'il reconnaîtra facilement pour de l'antimoine (1).

(1) Depuis que ce travail a été fait, j'ai eu occasion d'examiner d'autres modifications d'argent rouge : j'ai trouvé, dans quelques unes, des traces d'arsenic ; mais la quantité de ce métal n'a jamais excédé 0,02, tandis que l'antimoine s'y est toujours trouvé dans la proportion de 0,15 à 0,16. Si donc on ne trouve point d'argent rouge sans antimoine, on en doit conclure, jusqu'à nouvel ordre, que ce métal est un des principes essentiels à ce minéral, que l'arsenic n'est pas nécessaire à son existence, et qu'il n'y est qu'accidentel.

On s'assure facilement de la présence de l'arsenic dans l'argent rouge, en faisant bouillir celui-ci dans l'acide nitrique, et en mêlant la dissolution avec beaucoup d'eau ; alors il se forme un précipité blanc, qui est de l'arséniate d'argent, que l'acide nitrique concentré tenait en dissolution, et qui est souvent mêlé d'un peu d'oxide d'antimoine.

Je terminerai cette notice par quelques réflexions propres à éclaircir nos idées sur le véritable état où se trouvent les principes de l'argent rouge.

Pour faire concevoir avec plus de clarté ce que j'ai à dire à cet égard, que l'on me permette d'emprunter quelques faits connus, d'où nous partirons comme de bases certaines. Il est démontré que les métaux purs, combinés avec le soufre, sans le contact de l'air, donnent naissance à des composés connus sous le nom générique de *sulfures*, et qui sont entièrement opaques ; qu'au contraire la plupart des oxides métalliques, c'est-à-dire, la combinaison des métaux avec l'oxigène, forment, avec le soufre, des corps ternaires plus ou moins transparents : il n'est pas, ce me semble, besoin d'apporier ici des exemples particuliers ; l'expérience journalière en fournit assez, et prouve jusqu'à l'évidence que non-seulement c'est à la présence de l'oxigène qu'est due la transparence des métaux dans leurs combinaisons sulfureuses, mais même que les différentes nuances qu'ils présentent depuis la diaphanéité parfaite jusqu'à l'entière opacité, tiennent immédiatement aux quantités variées dans lesquelles ces corps sont unis à l'oxigène.

Ainsi, l'argent rouge étant transparent, dissoluble dans l'acide nitrique, sans formation de gaz nitreux (propriété qui seule suffirait pour faire prononcer avec certitude sur l'existence de l'oxigène dans cette mine), l'antimoine et le soufre se combinant à la potasse sans développement de gaz hydrogène sulfuré, ce qui n'arriverait certainement pas s'il était à l'état métallique complet, enfin cette matière donnant un peu d'acide sulfurique à la distillation, on ne peut pas douter qu'elle ne contienne de l'oxigène.

Je dois encore insister un instant sur la présence de l'acide sulfurique dans l'argent rouge, que *Klaproth* y croit exister.

On a vu (*exp. III, sect. D*) que la liqueur alcaline, d'où l'oxide d'antimoine sulfuré avait été séparé par l'acide muriatique, n'a donné aucun signe d'acide sulfurique par le muriate de baryte, effet qui aurait indubitablement eu lieu, si ce corps eût été contenu dans la mine. La petite quantité de cet acide qui se trouve dans la liqueur (*exp. II*), après en avoir précipité l'argent par l'acide muriatique, est donc formée pendant l'opération, et tient à une cause étrangère qu'il est facile d'expliquer. Il est reconnu que l'oxigène adhère au gaz nitreux avec une force moins grande que celle qui existe entre le soufre et ce principe: de-là si l'on met en contact du soufre et de l'acide nitrique, sur-tout à une température un peu élevée, celui-ci perdra, en faveur du soufre, une certaine quantité d'oxigène, et de-là il se formera du gaz nitreux et de l'acide sulfurique; et c'est ce que l'expérience confirme. L'acide sulfurique obtenu dans les essais de *Klaproth* a donc été formé par la combustion d'une portion du soufre contenu dans la mine, à l'aide de l'acide nitrique dont il s'est servi.

Mais la même cause de la formation de l'acide sulfurique n'existe pas lorsqu'on distille de l'argent rouge, et cependant on obtient une petite quantité de cet acide; mais si l'on considère que le minéral dans ce cas perd sa transparence et devient noirâtre, qu'il donne ensuite des vapeurs de gaz nitreux avec l'acide nitrique, on concevra facilement qu'à une haute température, l'équilibre qui existe entre les principes du minéral est rompue, qu'une portion de soufre s'unit à l'oxigène, donne naissance à de

l'acide sulfurique, et que les métaux, sur-tout l'argent, sont constamment rapprochés de l'état métallique.

Nous concluons des opérations énoncées ci-dessus, que l'argent rouge est une combinaison formée de quatre élémens, l'argent, l'antimoine, le soufre et l'oxigène; que l'antimoine y est dans un état très-voisin du kermès; qu'il manque cependant, à ce qu'il paraît, d'une petite portion d'oxigène, pour pouvoir se dissoudre dans les alcalis caustiques, puisque d'une part, pendant le traitement de la mine avec ces réactifs, il ne s'est pas formé de gaz hydrogène sulfuré, et de l'autre, que l'argent semble lui avoir fourni une certaine quantité du sien: telle est même, selon moi, la cause de la couleur noire qu'il prend, et de la puissance qu'il acquiert de développer du gaz nitreux avec l'acide nitrique. Ce qui confirme encore ces vérités, c'est que la mine d'argent rouge qui n'est pas parfaitement transparente, décompose l'acide nitrique, et en dégage beaucoup de gaz nitreux.