

un alliage pesant 31,4 parties, et qui contenait 20,3 d'argent 10,2 de cuivre et 0,9 de plomb; il en résulte que la perte d'argent a été de 6 pour 1000 d'alliage et de 3 pour 100 d'argent.

M. Karsten fait observer que l'attaque des alliages, sur-tout de ceux qui ne sont pas très-riches, se ferait beaucoup plus facilement et plus promptement en employant 5 à 6 parties d'acide sulfurique : la dépense ne serait d'ailleurs pas plus grande, puisque l'excès d'acide se retrouverait dans les eaux-mères et pourrait servir à dissoudre une autre partie d'alliage. Il pense aussi que l'on ne peut opérer avec quelque sécurité qu'en employant des vases de platine ou des vases de terre capables de contenir de l'acide sulfurique bouillant : malheureusement les premiers sont fort chers, et l'on sait que l'on n'a pas encore réussi à fabriquer des vases de terre qui remplissent la condition qui paraît nécessaire.

Traitement
du sulfure de
cuivre ar-
gentifère par
grillage et
lexiviation.

24°. Si l'on commençait par sulfurer les alliages de cuivre et d'argent, il serait possible d'en extraire beaucoup de cuivre, et par conséquent de concentrer l'argent dans une petite quantité de ce métal, en traitant la matte comme on traite le sulfure de cuivre lorsqu'on veut en fabriquer du sulfate sans employer d'acide sulfurique, c'est-à-dire en grillant la matière, réduite en poudre fine, dans un four à réverbère, à une température convenablement modérée, la lavant dans l'eau pour dissoudre le sulfate formé, grillant de nouveau le résidu, etc.; mais comme il serait nécessaire de répéter ces opérations un grand nombre de fois, les manipulations seraient longues et exposeraient à perdre beaucoup d'argent.

25°. Il serait certainement préférable de griller les mattes aussi complètement que possible, c'est-à-dire de manière à oxider tout le cuivre, en faisant en sorte cependant de ménager la chaleur avec le plus grand soin, afin d'éviter, autant que cela se peut, la décomposition du sulfate qui se forme, et de faire bouillir la matière grillée avec de l'acide sulfurique. S'il se dissolvait de l'argent avec le cuivre, ce qui arriverait peut-être, on le précipiterait par une portion de l'alliage non sulfuré ou par du cuivre pur. En suivant ce moyen, on économiserait une grande quantité d'acide sulfurique, et l'on n'éprouverait aucune des difficultés que l'on rencontre dans le traitement direct de l'alliage par cet acide. J'entrerai dans quelques détails relativement à ce procédé dans l'article suivant, qui a pour objet l'examen des moyens qu'on pourra appliquer au traitement des minerais d'argent de Sainte-Marie.

Traitement
du sulfure de
cuivre ar-
gentifère
grillé par
l'acide sul-
furique.

Essais sur le cuivre gris de Sainte-Marie-aux-Mines (département du Haut-Rhin);

Par M. P. BERTHIER.

La découverte des mines de Sainte-Marie remonte à une date très-ancienne. L'exploitation de ces mines, fréquemment abandonnée et reprise, a eu des époques très-florissantes. Dans ces derniers temps, elle languissait entre des mains inhabiles sans donner aucun produit. Grâce à M. l'ingénieur Voltz, une société composée d'un petit nombre d'actionnaires riches et éclairés a entrepris de la relever et de lui rendre son ancienne splendeur. Les premiers travaux ont eu le résultat le plus heureux : la société a eu le bon

esprit de confier la direction de l'établissement à un homme capable et très-instruit, M. l'ingénieur Combes; tout maintenant fait espérer que l'entreprise aura un plein succès.

Les mines de Sainte-Marie produisent principalement du plomb, de l'argent, du cuivre et de l'arsenic; elles renferment aussi des filons de cobalt exploitables, et dont la reprise sera d'autant plus avantageuse, que cette substance, dont on fait maintenant une grande consommation pour peindre la faïence et la porcelaine, ne se trouve dans aucune autre partie de la France.

Le cuivre provient d'une seule espèce minérale, le *cuivre gris*, qui contient en même temps de l'argent, de l'arsenic, etc. Le traitement métallurgique de cette espèce étant compliqué et difficile, j'ai entrepris de la soumettre à divers essais dans le but de faciliter aux exploitans le choix du meilleur procédé: c'est là aussi ce qui m'a déterminé à réunir dans l'article précédent tout ce qui concerne les moyens de séparer le cuivre de l'argent. Je vais faire connaître le résultat de mes recherches: je commencerai par rapporter l'analyse du minerai; j'examinerai ensuite ses propriétés et les différentes méthodes que l'on peut employer pour en faire l'essai, et je terminerai en comparant entre eux les procédés métallurgiques par lesquels on pourra le traiter en grand.

Gisement.

On trouve le cuivre gris, à Sainte-Marie, dans différens filons: le filon principal porte le nom de *Gabe-gottes*; c'est le seul que l'on exploite actuellement. Le minerai y est disséminé dans du quartz, sous la forme de grains ou d'amas amorphes; on le rencontre aussi quelquefois cristal-

lisé en tétraèdres très-éclatans et diversement modifiés; mais les beaux cristaux sont assez rares. Le minerai amorphe est d'un gris de fer médiocrement éclatant, à cassure inégale, fragile et facile à pulvériser. Lorsqu'on le chauffe dans un tube fermé par un bout, il se fond au rouge naissant, et il s'en dégage du réalgar, qui se dépose sur les parois du tube: la matière fondue diffère peu, pour l'aspect, du minerai lui-même. Par le grillage, il donne beaucoup d'acide sulfureux et d'acide arsénieux. L'analyse qu'on en a faite a donné le résultat suivant:

Cuivre	0,392	} 0,970
Arsenic	0,250	
Fer	0,045	
Antimoine	0,045	
Soufre	0,228	
Argent	0,010	

Composition.

D'après ce résultat, il est probable que tous les métaux, ainsi que l'arsenic, sont, dans ce minerai, combinés avec du soufre; savoir, le cuivre avec un atome, l'arsenic, le fer et l'argent avec deux atomes et l'antimoine avec trois atomes, du moins la proportion du soufre trouvée par l'analyse s'accorde bien avec cette supposition: alors la combinaison principale du cuivre gris de Sainte-Marie serait le sulfure double de cuivre et d'arsenic $AS^2 + 2CuS$. On pourrait encore supposer que ce minerai renferme un arsenio-sulfure de cuivre, représenté par la formule $CuA^2 + 3CuS^2$, mêlé avec du mispickel et avec du sulfure d'antimoine; mais dans cette hypothèse, qui est moins vraisemblable que la première, la proportion du soufre, telle qu'on l'a trouvée, serait trop forte de 0,02 à 0,03. Quoi qu'il en soit d'ailleurs, il paraît évident que l'élément essentiel de ce cuivre gris

n'est pas le cuivre pyriteux, comme plusieurs minéralogistes l'ont prétendu, puisque cette espèce ne pourrait s'y trouver que dans la proportion de 0,15 tout au plus. La proportion de l'argent est très-variable; elle s'élève quelquefois jusqu'à 0,0125, et j'ai vu des échantillons de minerai dans lesquels elle n'était que de 0,005: cela vient de ce que ce métal est en partie à l'état natif; on le voit quelquefois sous cet état en fils contournés au milieu du minerai, et l'on sait que les mines de Sainte-Marie en ont produit des masses considérables à différentes époques.

Quand on chauffe le cuivre gris de Sainte-Marie en vases clos, le sulfure d'arsenic qu'il renferme ou qui se forme par la réaction de l'arsenic sur le bisulfure de cuivre se volatilise et se dégage en quantité d'autant plus grande que l'on chauffe plus fortement. En opérant sur 100 grammes dans un creuset brasqué à la chaleur blanche, la perte de poids est de 0,24 au moins, elle s'élève quelquefois jusqu'à 0,39; mais il paraît qu'alors le minerai renferme un mélange d'arsenic libre, ce qui ne doit pas surprendre, puisque l'arsenic natif se trouve en abondance dans des filons voisins de ceux qui recèlent le cuivre gris. Quelque forte que soit la chaleur, on ne parvient jamais d'ailleurs à expulser tout l'arsenic; la matière fondue en retient toujours 0,04 à 0,05, et quelquefois davantage. On a trouvé dans un morceau de cette matière :

Composition du minerai fondu.	Cuivre.	0,520	} 1,000
	Arsenic.	0,040	
	Fer.	0,065	
	Antimoine.	0,060	
	Argent.	0,012	
	Soufre, quartz et perte. . .	0,303	

Tous les élémens y sont sans aucun doute à l'état de sulfure au minimum.

Il est possible de coupeller directement le minerai cru de Sainte-Marie, et à plus forte raison le minerai fondu: l'essai passe avec trois parties de plomb; mais il n'est jamais exact, parce que la coupelle reste chargée de scories. Pour que l'opération réussisse bien, il faut employer au moins six parties de plomb: on place une certaine quantité de ce métal dans la coupelle, et quand elle est fondue, on y ajoute le minerai enveloppé dans le reste du plomb; on voit d'abord la matière fumer et s'envelopper d'une flamme légère, puis le bain se couvrir de scories; mais à mesure que l'opération avance, celles-ci se dissipent, et alors le reste de la coupellation a lieu comme celle du plomb pur. Si l'on retire la coupelle au moment où la surface du bain est devenue tout-à-fait nette, on trouve que la quantité de plomb qui s'est oxidée est égale à environ une fois et demie le poids du minerai, et que le dixième à-peu-près du cuivre que renfermait celui-ci est allié avec le plomb restant. Quoique ce mode d'essai ne présente aucune difficulté, il est cependant préférable de commencer par scorifier dans un têt à rôtir, jusqu'à ce que le métal soit réduit à-peu-près à la moitié de son poids, et de coupeller ensuite le résidu; on est sûr alors que les scories ne retiennent que fort peu d'argent.

La fusion avec la litharge est un moyen facile d'essayer le cuivre gris, et c'est aussi le plus exact; mais il faut employer une proportion de litharge très-grande: j'ai trouvé, par expériences, que cette proportion doit être de 20 parties au moins. On

Coupellation
directe. Scorification
avec du
plomb.

Scorification
avec de la
litharge.

mêle bien les deux matières, et l'on chauffe graduellement le mélange dans un creuset de terre jusqu'à la chaleur blanche; il se fond très-facilement, sans aucun boursoufflement, et il devient liquide comme de l'eau: on obtient des scories brunes, compactes, opaques, à cassure luisante, et un culot de plomb homogène, ductile, qui pèse environ quatre fois autant que le minerai employé dans l'essai, et qui passe à la coupelle sans produire de scories. Lorsqu'on ajoute au minerai moins de 20 parties de litharge, la fusion est d'abord tranquille; mais au moment où l'on donne le coup de feu, la matière éprouve un bouillonnement et un boursoufflement considérables, qui peuvent en faire passer une partie par-dessus les bords du creuset; le culot métallique pèse moins de quatre fois autant que le minerai, et d'autant moins que la proportion de litharge a été plus faible, et il se compose de plomb ductile surmonté d'une matte qui a l'aspect du minerai fondu, mais qui en diffère réellement beaucoup, car il renferme une grande quantité d'arsenic et très-peu de soufre. Le mélange de plomb et de mattes se coupelle avec formation de scories, et le plus souvent il y a une perte d'argent très-notable: cette perte a lieu uniquement dans la coupellation; car je me suis assuré que les scories qui proviennent de la fusion avec la litharge ne contiennent pas la plus petite trace d'argent.

Fusion avec
les flux al-
calins.

De quelque manière que l'on traite le cuivre gris par le carbonate de soude ou par le flux noir, on ne peut pas en extraire du cuivre rouge; c'est toujours de l'arséniure de cuivre qui se produit, et la plus grande proportion qu'on puisse

en obtenir est de 0,35: l'on arrive à cette proportion quand on emploie au moins parties égales de flux noir et de minerai. Il est probable que tout l'argent se trouve concentré dans cet arséniure; mais il serait plus difficile de l'en séparer que du minerai lui-même.

En chauffant du cuivre gris réduit en poudre avec du nitre, il y a déflagration vive, très-lumineuse, accompagnée de fumée arsenicale, mais sans boursoufflement, et, en donnant un coup de feu, le tout devient promptement extrêmement liquide. En ajoutant au nitre une ou deux fois son poids de carbonate de soude calciné, la déflagration est tempérée, et l'on ne court aucun risque de perte. Si pour une partie de minerai on emploie plus de deux parties de nitre, il n'y a pas de culot métallique; si l'on en emploie moins d'une partie, on a un culot grisâtre, cassant, qui est un arséniure de cuivre; mais si la proportion de nitre est d'environ un et demi, on obtient un culot de cuivre rouge, qui pèse d'autant moins que l'on a ajouté plus de nitre, et dans lequel tout l'argent du minerai doit se trouver concentré. Ce culot est recouvert d'une scorie vitreuse, opaque, d'un rouge de cire à cacheter, par-dessus laquelle on voit une matière saline, translucide, légèrement verdâtre, qui paraît n'être autre chose que du sulfate de potasse. Par ce procédé, on pourrait déterminer avec assez de promptitude et de facilité la quantité d'argent contenue dans un minerai de cuivre gris.

Fusion avec
du nitre.

Le grillage du cuivre gris est facile à opérer, pourvu qu'on ait l'attention de ménager beaucoup la chaleur au commencement, afin d'éviter l'agglomération. Le minerai cru donne une fu-

Grillage.

mée arsenicale très-abondante à la première impression du feu : peu-à-peu cette fumée se dissipe, et elle est remplacée par des vapeurs d'acide sulfureux; vers la fin, il faut chauffer jusqu'au blanc naissant. La matière bien grillée est brune et pulvérulente; elle ne contient plus de soufre, et son poids est d'environ les 0,73 du poids du minerai. Le minerai auquel on a fait subir une fonte crue est encore plus facile à griller, parce qu'il est moins fusible; il ne perd que 0,05 à 0,06 de son poids dans l'opération. Le minerai grillé se compose de deutroxyde de cuivre, d'oxyde d'antimoine et de peroxyde de fer en partie combinés avec de l'acide arsénique, d'argent qui s'y trouve pour la plus grande partie, et peut-être en totalité à l'état d'oxyde, ainsi que je le prouverai bientôt, et de matières pierreuses qui proviennent, soit du schlich dont le lavage est rarement parfait, soit du vase dans lequel on a effectué le grillage.

Minerai
grillé et flux
noir.

En fondant du minerai grillé avec quatre fois son poids de flux noir, on obtient un culot de cuivre d'un rouge pâle tirant sur le blanc, et qui contient de l'antimoine et de l'arsenic; on aurait la même combinaison métallique si l'on réduisait en grand le minerai grillé, soit au fourneau à manche, soit au fourneau à réverbère. Si l'on couple le culot avec environ dix fois son poids de plomb, l'essai réussit très-bien.

Minerai
grillé et acide
sulfurique.

Le minerai grillé est facilement attaqué par l'acide sulfurique étendu d'environ son volume d'eau, sur-tout à l'aide de la chaleur; tout le cuivre se dissout, ainsi que la plus grande partie de l'argent (les quatre cinquièmes à-peu-près), et le résidu, qui est d'un blanc sale, contient tout le fer, tout l'antimoine et tout l'arsenic avec les

matières pierreuses et un peu d'argent : si le grillage n'a pas été complet, il renferme aussi la portion de minerai qui n'a pas été oxidée; le poids de ce résidu s'élève ordinairement à 0,27 ou 0,28. J'ai essayé de le faire bouillir avec de l'acide sulfurique concentré et avec un mélange d'acide sulfurique concentré et de nitre, dans l'espoir d'en séparer tout l'argent; mais je n'ai pu enlever qu'une quantité insignifiante, ce qui prouve que ce métal est retenu dans les oxydes avec lesquels il se trouve par une combinaison très-forte. Il résulte de ces faits que l'argent doit être à l'état d'oxyde dans le minerai grillé; mais, pour lever tout doute à cet égard, j'ai essayé si ce métal pourrait se dissoudre dans un acide faible et incapable de lui céder de l'oxygène; j'ai employé l'acide acétique ordinaire, et j'ai vu qu'effectivement cet acide dissout beaucoup d'argent, quoiqu'en quantité moindre que l'acide sulfurique. Pour extraire l'argent contenu dans le résidu que laisse ce dernier acide, je l'ai mêlé avec son poids de litharge, et j'ai réduit le mélange dans un creuset brasqué à une température peu élevée, ce qui m'a donné un culot pesant 0,85, composé de grosses grenailles d'un gris de plomb, cassantes et grenues, recouvertes d'une petite quantité de scories d'un noir métalloïde. La partie métallique, soumise à la scorification, a produit des scories brunes très-antimoniales et du plomb ductile, dont la coupellation n'a présenté aucune difficulté. La scorie antimoniale, réduite au creuset brasqué, se change en plomb aigre très-riche en antimoine.

L'oxidation de l'argent dans le grillage du cuivre gris est une chose remarquable. J'ai déjà

fait voir dans le mémoire précédent que ce métal s'oxide dans un grand nombre de circonstances par la voie sèche, et que son oxide peut subsister à une très-haute température lorsqu'il est combiné avec un certain nombre de substances; comme ce fait est très-important pour l'art métallurgique, je vais rapporter ici de nouveaux exemples qui viendront à l'appui de ceux que j'ai déjà cités, et qui achèveront en même temps de faire connaître les propriétés du minerai de Sainte-Marie.

Minerai cru
et sulfate de
plomb.

50 gr. { 10 gr. de cuivre gris en poudre,
40 gr. de sulfate de plomb

ont réagi promptement l'un sur l'autre, et ont produit un culot métallique, gris et très-fragile, et une scorie bien fondue, compacte, noire et opaque. Le culot, coupellé avec 30g. de plomb, a laissé 0g,026 d'argent. La scorie ayant été réduite par 60g. de flux noir, auxquels on a ajouté 50 g. de litharge, on a eu du plomb ductile, qui, par la coupellation, a produit 0g,030 d'argent, c'est-à-dire presque autant que le culot métallique.

Minerai
grillé et mi-
nerai fondu.

8 gr. { 6 gr. minerai grillé,
2 gr. minerai fondu,

chauffés à 60° pyrom., ont donné un culot de cuivre rouge pesant 138 et une scorie bien fondue, d'un brun foncé presque noir et un peu métalloïde. Dans un essai, cette scorie a retenu un cinquième de l'argent, et dans un autre un quarantième seulement.

J'ai chauffé à la même température un mélange de

Minerai
grillé, li-
tharge, verre
et charbon.

25g,8 { 10g,0 minerai grillé,
10g,0 litharge,
5g,0 verre à pivettes,
0g,8 charbon en poudre :

j'ai obtenu un culot de plomb pesant 7g. et une scorie très-bien fondue, compacte, vitreuse, brune et à cassure conchoïde éclatante. Le culot s'est bien coupellé avec addition d'une petite quantité de plomb. La scorie, fondue avec trois fois son poids de flux noir et deux fois son poids de litharge, a donné un culot de plomb, dans lequel on a trouvé, par la coupellation, une quantité d'argent équivalente au quinzième environ de ce qu'en contenait le minerai.

20g,5 { 10g,0 de minerai grillé,
10g,0 de verre à pivettes,
0g,5 de charbon,

Minerai
grillé, verre
et charbon.

ont été chauffés dans un creuset non brasqué à la température d'un essai de fer : on a eu un bouton de cuivre rouge pesant 1g,5, enveloppé d'une matte grise pesant 0g,7, et une scorie compacte, vitreuse, éclatante, opaque et d'un beau rouge de foie. Le bouton de cuivre a donné 0g,056 d'argent, et la matte 0g,014; total, 0g,070; tandis que le minerai employé en contenait plus de 0g,130; il a donc dû en rester beaucoup dans la scorie.

22 gr. { 10 gr. de minerai grillé,
2 gr. de minerai cru,
10 gr. de verre à pivettes,

Minerai
grillé, mine-
rai cru et
verre.

ont été chauffés comme dans l'expérience précédente. On a obtenu du cuivre rouge et une scorie homogène, vitreuse, brune. Le cuivre rouge a donné 0g,118 d'argent, et la scorie environ 0g,020; total, 0g,138. Le mélange du minerai grillé et du minerai cru devait en contenir plus de 0g,190; il semble donc que, dans cet essai, non-seulement il est resté de l'argent dans la scorie, mais encore qu'il s'en est volatilisé une quantité considérable.

On a fait chauffer à la chaleur de 60° un mélange de

Minerai cru, peroxide de manganèse et verre.	40 gr.	}	10 gr. minerai cru ,
			20 gr. peroxide de manganèse ,
			10 gr. verre à pivettes.

Ce mélange s'est fondu avec un grand dégagement de vapeurs arsenicales. On a projeté sur le bain 20g. de plomb pauvre et on a donné un coup de feu. La fusion a été complète, et on a eu un culot de plomb pesant 14g, et une scorie compacte, à cassure luisante, opaque et d'un noir foncé. Le plomb a très-bien passé à la coupelle, et a laissé 0g,041 d'argent. Comme le minerai en contenait 0g,055, la scorie devait en retenir 0g,014. Dans une autre expérience, où l'on a employé un mélange de 10g. de galène et 10g. de litharge au lieu de plomb, la perte d'argent n'a été que d'un douzième.

Enfin, on a fondu à la température d'un essai de fer dans un creuset non brasqué :

Minerai cru, peroxide de manganèse, litharge et verre.	42 gr.	}	10 gr. de minerai cru ,
			20 gr. de peroxide de manganèse ,
			10 gr. de verre à pivettes ,
			2 gr. de litharge :

il en a résulté un culot métallique gris pesant 3g., et une scorie vitreuse, compacte, d'un rouge brun et opaque. Le culot n'a pu passer à la coupelle qu'à l'aide d'une addition de 11g. de plomb, et il n'a produit que 0g,040 d'argent; tandis que le minerai employé en contenait 0g,090.

C'est la propriété qu'a l'argent de résister à l'action d'un grand nombre d'agens, même les plus énergiques, lorsqu'il est combiné dans les matières oxidées, ainsi que dans les sulfures et dans les arséniures, qui fait que le traitement de

ces minerais est en général si long, si difficile et si dispendieux.

Maintenant que les propriétés du cuivre gris de Sainte-Marie sont bien connues, je vais passer à l'examen des procédés métallurgiques par lesquels on pourra essayer de le traiter en grand, en ne m'arrêtant qu'à ceux qui me paraissent offrir quelques chances de succès; mais je dois d'abord faire une observation importante.

On prétend avoir remarqué que dans les usines Fonte crue où l'on traite du cuivre gris arsenifère, lorsqu'on passe le minerai au fourneau à manche pour lui faire subir ce qu'on appelle une *fonte crue*, l'arsenic qui se volatilise entraîne avec lui une quantité d'argent très-notable. Si ce fait est réel, il faut en conclure que l'argent perdu provient, du moins pour la plus grande partie, d'une certaine portion de minerai qui est emportée, à l'état de poussière très-fine, par le vent des soufflets et par la vapeur abondante qui se forme presque tout-à-coup; car, dans tous les essais que j'ai faits, j'ai constamment retrouvé dans les minerais fondus au milieu de la brasque de charbon, à très-peu près, tout l'argent que contenait le minerai cru dont ils provenaient. D'après cela, il est probable que l'on atténuerait la perte que l'on éprouve au fourneau à manche en enveloppant le schlich de scories, ou, mieux, en l'agglomérant en boules ou en briques par le moyen d'un lait de chaux. La perte serait peut-être encore moindre si l'on fondait dans un four à réverbère, qui présenterait l'avantage de ne point exposer le minerai au courant d'air. Quoi qu'il en soit, c'est une opération qu'il ne paraît pas possible d'éviter, quel que soit le procédé métallurgique que l'on adopte. On

pourrait, à la vérité, griller immédiatement le minerai cru; mais outre que cette opération serait excessivement dangereuse, puisque les ouvriers, obligés de tenir les portes du fourneau ouvertes et d'agiter sans cesse le schlich, se trouveraient exposés à l'action de vapeurs arsenicales très-épaisses, on n'éviterait pas l'inconvénient que l'on redoute; car il se dégage à-peu-près autant d'arsenic dans le grillage que dans la fusion, et la perte d'argent doit être la même dans les deux cas. Lorsque le minerai a subi une fonte crue, le grillage n'est guère plus pénible que celui du cuivre sulfuré. J'ai constaté d'ailleurs par expérience que, dans des essais faits sur plus de 505. de matière, il ne se perd pas une quantité appréciable d'argent dans le grillage.

Liquation.

En réduisant le minerai de Sainte-Marie grillé, soit au fourneau à manche, soit au fourneau à réverbère, on aurait un cuivre antimonial et arsenical, duquel on pourrait extraire l'argent par le moyen de la liquation; mais comme ce cuivre contiendrait, terme moyen, 0,02 de fin, il faudrait lui faire subir la même opération au moins deux fois; ce qui entraînerait dans des dépenses d'autant plus considérables, que le plomb a une grande valeur en France (70 fr. les 100 kil.), et que le bois est très-rare et très-cher aux environs de Sainte-Marie.

Amalgamation.

On pourrait soumettre à l'amalgamation le minerai fondu en le grillant avec du muriate de soude, suivant la méthode décrite dans les *Annales*, t. 9, pag. 68; mais on a vu qu'il n'est pas encore constaté que cette méthode ait de l'avantage sur la liquation, et il y a de plus à observer que l'énorme impôt que le sel supporte

en France en interdit presque l'usage dans les arts. Scorification
par
la litharge.

On ne doit pas songer à scorifier le minerai avec de la litharge, puisqu'il faudrait en employer au moins vingt fois son poids.

Mais je pense qu'il sera bon d'essayer si la scorification avec du plomb réussit aussi bien en grand qu'en petit: bien entendu qu'on ferait d'abord subir au minerai une fonte crue; on réduirait les scories, etc., on liquaterait l'alliage, etc. (Voyez pour les détails le paragraphe 19 du mémoire précédent.) Scorification
par le plomb.

M. Karsten a proposé de griller le minerai dans un four à réverbère, d'ajouter du plomb métallique lorsque le grillage serait terminé, et de donner alors un fort coup de feu pour faire entrer toutes les matières en fusion. M. Karsten suppose que tout l'argent serait entraîné par le plomb; mais, d'après ce qu'on a vu, il est probable qu'il en resterait au contraire beaucoup dans les scories. Si ce moyen réussissait, il y aurait de l'avantage à substituer au plomb un mélange de galène argentifère et de litharge riche, matières dont on aura toujours une grande quantité dans les usines de Sainte-Marie; il en résulterait que le mélange serait plus intime, que le plomb, se trouvant, à l'état naissant, en contact avec l'argent, le recueillerait plus exactement, et que l'on gagnerait tous les frais que le traitement de la galène aurait exigés. Grillage et
fusion avec
du plomb,
etc.

Si l'on fondait 100 parties de minerai grillé, représentant 130 à 140 parties de minerai cru avec son propre poids de galène, on aurait trente-cinq parties d'une substance métallique grise, cassante, qui paraît être principalement composée de sulfure de cuivre, et une scorie très-fusible. La plus grande partie de l'argent Grillage et
fusion avec
de la galène.

serait concentrée dans la matière métallique, et la scorie en retiendrait assez peu pour que l'on pût l'en extraire en totalité par la liquation de l'alliage qu'elle produirait au fourneau de réduction. S'il ne fallait pour coupeller directement la matière métallique que trois ou quatre fois son poids de plomb, ou 100 à 140 parties, on n'emploierait au total, par ce moyen, que 100 de galène et 100 à 140 de plomb pour traiter 100 de minerai grillé ou 130 à 140 de minerai cru; mais les opérations seraient un peu compliquées, et l'essai en grand peut seul faire connaître si elles n'entraîneraient pas dans des dépenses trop considérables.

Cuivre noir
avec galène
et plomb.

Le minerai fondu donnerait, par le grillage et la réduction, à-peu-près 60 pour 100 de cuivre antimonial argentifère, analogue à ce qu'on appelle ordinairement du *cuivre noir*. En passant ce cuivre à la coupellation avec 2 parties de galène et 2 et demie à 3 parties de plomb, comme on a vu que cela peut se faire avec le cuivre pur (*Mémoire précédent*, § 20), on consommerait 120 de galène et 150 à 180 de plomb pour 100 de minerai fondu, qui représentent 130 à 140 de minerai cru. Il est probable que la présence de l'antimoine ne serait pas un obstacle au succès de l'opération, parce que ce métal décompose la galène comme le cuivre, et que son sulfure a la propriété de former une combinaison très-fusible avec la litharge. Si les scories ne contenaient pas plus d'argent dans le travail en grand que dans les essais en petit, on le retirerait en entier par la liquation, et en triant avec soin les matières tout-à-fait pauvres, elles donneraient du plomb propre à être livré au commerce; tandis que celui que l'on retirerait des scories argentifères

pourrait être mêlé avec la galène pour traiter le cuivre noir.

Comme on exploitera à Sainte-Marie une très-grande quantité de galène dont il faudra extraire l'argent, ce procédé pourrait offrir de l'avantage; tout porte à croire au moins qu'il serait beaucoup plus économique que la liquation: le cuivre noir devrait être granulé immédiatement après la coulée.

Par tous les moyens qui viennent d'être exposés, le cuivre, après qu'on en aurait séparé l'argent, resterait, au moins, pour la plus grande partie, allié avec une certaine quantité d'antimoine, d'arsenic et de plomb: il faudrait le raffiner; ce raffinage serait long et occasionnerait un déchet considérable, parce qu'on ne peut pas scorifier les métaux étrangers sans oxider en même temps beaucoup de cuivre. En revivifiant les scories, on obtiendrait un nouvel alliage, duquel on pourrait sans doute extraire encore beaucoup de cuivre, mais non sans de grandes difficultés. Toutes ces opérations, outre qu'elles seraient coûteuses, donneraient nécessairement lieu à des pertes assez grandes, et il est probable que, quoi qu'on fasse, le cuivre le mieux raffiné ne serait pas de première qualité.

Ces motifs, et d'autres encore que les détails dans lesquels je vais entrer feront apprécier, me portent à croire que le traitement par l'acide sulfurique, semblable à celui que j'ai essayé en petit (pag. 48), sera le procédé le plus avantageux que l'on puisse appliquer au minerai de Sainte-Marie.

Après avoir fondu le schlich, on le réduirait en poudre fine sous des meules, puis on le grill-

Traitement
du minerai
grillé par
l'acide sul-
furique.

lerait dans un four à réverbère, de manière à chasser tout le soufre et à oxider complètement le cuivre; on bluterait la matière grillée, et on écraserait les parties qui auraient pu s'agglomérer; ensuite on placerait cette matière dans des chaudières de cuivre avec de l'acide sulfurique tel qu'il sort des chambres de plomb, et une certaine quantité d'eau que l'expérience ferait connaître; on chaufferait jusqu'à l'ébullition, soit à l'aide d'un foyer, soit par le moyen de la vapeur, et quand la combinaison de l'oxide de cuivre avec l'acide sulfurique aurait eu lieu, on étendrait d'une quantité suffisante d'eau pour tenir tout le sel en dissolution à la température de l'atmosphère; on laisserait la liqueur s'éclaircir, et quand elle serait clarifiée, on la soumettrait à l'évaporation en y tenant plongés des barreaux de cuivre pour précipiter l'argent qu'elle contiendrait: de cette manière, on obtiendrait immédiatement ce métal à l'état métallique et très-pur; on ferait cristalliser la liqueur suffisamment concentrée, et les eaux-mères, très-acides, serviraient pour une nouvelle opération. Mais il se présente une difficulté; on a vu que les quatre cinquièmes de l'argent que renferme le minerai grillé peuvent se dissoudre dans l'acide sulfurique; on a un grand intérêt qu'il en reste le moins possible dans le résidu antimonial; si l'on se sert de chaudières de cuivre, tout l'argent ne sera-t-il pas réduit pendant le traitement par l'acide sulfurique, et mêlé avec ce résidu, de telle manière qu'on ne puisse pas l'en extraire par un triage mécanique? Cela paraît très-vraisemblable: comme cet inconvénient serait fort grand, il y aura à rechercher si la dissolution

ne peut pas s'opérer dans des vases non réduisant, tels que des cuves en bois que l'on chaufferait par le moyen de la vapeur: autrement je ne verrais pas d'autre moyen que d'employer des chaudières argentées, ce qui ne me paraît pas impraticable.

Le minerai fondu contenant environ moitié de son poids de cuivre, pour traiter 100^k. de cette matière, on consommerait théoriquement 65^k. d'acide sulfurique anhydre, ou environ 110^k. d'acide tel qu'il sort des chambres de plomb, et on obtiendrait 200^k. de sulfate de cuivre en cristaux. Cela résulte de la composition du sulfate de cuivre anhydre, qui est telle qu'il suit:

	Cuivre.. 0,3970	} deutoxide. 0,4973
	{ Oxigène. 0,1003	
0,4012	{ Oxigène. 0,1003	} oxigène. 0,1003
	{ Oxigène. 0,2006	
	Soufre... 0,2018	} ac. sulf. reux. 0,4024

et de ce que le sulfate cristallisé contient 0,3606 d'eau, et par conséquent 0,2539 de cuivre métallique. Les 65^k. d'acide sulfurique anhydre, d'après le prix actuel de l'acide à 66°, ne valent pas plus de 20 à 25 francs; mais cette dépense ne serait qu'une avance, car tout l'acide se trouverait combiné avec le cuivre dans le sulfate, et dans cet état, il est probable qu'on le vendrait même plus cher que l'acide pur: en effet, la vallée du Rhin renfermant une multitude de fabriques de toiles peintes, entre autres celles de Mulhausen, on doit y faire une grande consommation de sulfate de cuivre: cette matière trouverait donc des débouchés faciles. En supposant qu'il fallût décomposer tout le sulfate de cuivre pour en extraire le métal, et que tout l'acide fût perdu, la dépense ne serait

pas encore aussi forte par ce procédé que par le procédé de la liquation; car on a vu qu'il faudrait liquater au moins deux fois: il en résulterait donc que l'on perdrait au moins 50^{k.} de plomb pour traiter 100^{k.} de minerai fondu: or, 50^{k.} de plomb valent actuellement au moins 30 à 35 fr.

Si l'on voulait extraire le cuivre métallique du sulfate, je ne crois pas que l'on dût suivre la méthode ancienne, qui consiste à précipiter par la ferraille, à fondre ensuite avec des scories, etc.; il vaudrait beaucoup mieux sans doute employer le moyen que j'ai proposé pour réduire le sulfate de plomb. (*Annales des mines*, t. VIII, p. 175.) Ce moyen est fondé sur la propriété qu'ont le sulfure et le sulfate de plomb, ou le sulfure et l'oxide, de se décomposer mutuellement: or, je me suis assuré que le sulfure de cuivre se comporte de la même manière avec le sulfate et avec l'oxide de cuivre. On peut opérer de deux manières: 1^{o.} en chauffant le sulfate de cuivre, desséché et bien broyé, avec une quantité de charbon suffisante seulement pour réduire l'oxide et pour changer l'acide sulfurique en acide sulfureux: j'ai trouvé, par expériences, que cette quantité doit être en petit de 0,10 à 0,12; mais comme le sulfate de cuivre éprouve assez facilement une décomposition partielle par la chaleur, il se pourrait qu'il fallût employer une quantité moindre de charbon en grand; 2^{o.} réduire une partie de sulfate de cuivre en sulfure à l'aide d'un excès de charbon, ou en le fondant au fourneau à manche, et chauffer le sulfure qui en proviendrait avec une autre partie de sulfate; si la réaction de ces deux substances se faisait dans des tuyaux de terre, on pourrait recueillir l'acide

sulfureux et le conduire dans des chambres de plomb. Le cuivre ainsi obtenu serait parfaitement pur et n'aurait pas besoin de passer au raffinage.

Les matières antimoniales insolubles dans l'acide sulfurique contiendraient environ 1 pour 100 d'argent. Voici comment on pourrait les traiter: on les mêlerait avec une fois et demie leur poids de litharges impures et de litharges argentifères provenant du traitement de la galène (40 pour 100 de poids du minerai fondu, 0,30 pour 100 du poids du minerai cru), et l'on fondrait le mélange au fourneau à manche, avec des scories vitreuses; l'oxide de fer et les substances pierreuses se dissoudraient dans ces scories, et l'on obtiendrait un alliage de plomb et d'antimoine, dans lequel se trouverait tout l'argent. En scorifiant cet alliage dans un fourneau de coupelle, tout l'antimoine s'oxiderait promptement avec une certaine quantité de plomb, et lorsque celui-ci serait complètement purifié, on achèverait de le coupeller dans un autre fourneau. Enfin, on revivifierait les scories abstrichs et litharges très-antimoniales au four à réverbère ou au fourneau écossais, et elles produiraient du plomb très-riche en antimoine, que l'on vendrait plus cher que le plomb pur aux fabricans de caractères d'imprimerie. Comme l'antimoine désulfure la galène, il serait possible que l'on hâtât l'affinage du plomb en plongeant dans le bain une certaine quantité de cette substance; mais alors il faudrait griller les abstrichs, etc., avant de les revivifier.

En résumé, pour traiter, par le dernier procédé que je viens de décrire, 100^{k.} de cuivre gris de Sainte-Marie non fondu, on n'emploierait que 50^{k.} d'acide sulfurique anhydre, ou 87^{k.} d'acide

tel qu'il sort des chambres, et 30^k. de litharge, et ces matières ne seraient pas perdues. Le cuivre se trouverait extrait en totalité du minerai et à l'état de pureté; l'argent serait extrait aussi sans perte notable, et il serait, pour la plus grande partie, au plus haut titre, ne contenant ni plomb ni antimoine, et ne pouvant retenir que des traces de cuivre; enfin, la petite quantité d'antimoine que contient le minerai (0,04 à 0,05) serait ainsi à profit, puisqu'on la recueillerait combinée avec du plomb, dans les derniers produits du travail. L'arsenic étant condensé dans des chambres convenablement disposées auprès des fourneaux, on peut dire qu'il n'y aurait que le soufre de perdu; cette matière a si peu de valeur, qu'elle ne mérite pas qu'on s'en occupe; mais on pourrait encore l'utiliser, du moins en partie, en grillant le minerai à une chaleur modérée, de manière à ne pas décomposer le sulfate de cuivre qui se forme au commencement de l'opération. Cependant je crois que pour éviter de multiplier les manipulations, qui occasionnent toujours des pertes, il vaudra mieux griller complètement le minerai comme je l'ai indiqué.

Note sur la chaux phosphatée des mines de houille de Fins (Allier);

Par M. P. BERTHIER.

Vers la fin de l'année dernière, MM. Manby et Wilson envoyèrent au laboratoire de l'École des mines, pour y être examinés, des échantillons des différens minerais de fer que la compagnie Riant se propose d'exploiter. Parmi ces échantillons, il s'en trouva un qui ne contenait que très-peu de fer et que je reconnus bientôt pour être principalement composé de phosphate de chaux : cet

échantillon avait absolument le même aspect que le fer carbonaté argileux, et l'étiquette indiquait qu'il se trouvait dans les mêmes circonstances de gisement, c'est-à-dire en rognons dans les schistes bitumineux qui accompagnent la houille; il était lenticulaire, de la grosseur du poing, homogène, à grains très-fins, ayant quelque éclat à une vive lumière et d'un gris foncé. Le fer carbonaté argileux du terrain houiller renferme souvent de l'acide phosphorique, et même en proportion considérable (1); mais jusqu'à présent la chaux phosphatée presque pure n'avait pas été observée dans ce terrain : ce fait, intéressant sous le point de vue géologique, mérite encore plus d'être remarqué des métallurgistes, et doit les rendre attentifs à faire un triage sévère des minerais que les houillères leur fournissent.

L'échantillon de chaux phosphatée de Fins a donné à l'analyse :

Chaux.	0,363	Phosph. de chaux	
Acide phosphor.	0,310	(a patite)	0,670
Protoxide de fer	0,096	Carbonate de fer	0,157
Argile	0,090	Argile	0,190
Eau, bitume et acide carbonique	0,120	Eau et bitume	0,060
	0,979		0,977

Chauffé sans addition au creuset brasqué, il se fond en un culot compacte, opaque, pierreux, recouvert à la surface de petites grenailles métalliques cassantes. Essayé avec moitié de son poids de borax, il produit une scorie vitreuse et émaillée, et des grenailles très-fragiles, qui sont presque sans action sur le barreau aimanté.

M. Jules Guillemin, élève de Saint-Étienne, attaché aux mines de Fins, vient de m'adresser une note (31 juillet) qui renferme des renseigne-

(1) *Annales des mines*, t. IV, page 359.