



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

DE LA
MÉTALLURGIE DU PLATINE

ET DES

MÉTAUX QUI L'ACCOMPAGNENT

PAR

M. H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE

ET

M. H. DEBRAY.

307

Extrait des *Annales des mines*, 5^e série, tome XVII, page 76.

PARIS.

DUNOD, ÉDITEUR,

SUCCESSION DE V^o DALMONT,

Précédemment Carilian-Gœury et V^o Dalmont,

LIBRAIRE DES CORPS IMPÉRIAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES,

QUAI DES AUGUSTINS, 49.

1861





UNIVER



NT



Digitized by Google

1357

DE LA
MÉTALLURGIE DU PLATINE
ET DES
MÉTAUX QUI L'ACCOMPAGNENT.

Paris. — Imprimé par E. THUMOT et C^e, rue Racine, 26.

DE LA

MÉTALLURGIE DU PLATINE

ET DES
MÉTAUX QUI L'ACCOMPAGNENT

HN 1307

PAR

M. H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE

ET

M. H. DEBRAY.

Extrait des *Annales des mines*, 5^e série, tome XVII, page 71.

PARIS.

DUNOD, ÉDITEUR,

SUCCESSEUR DE V^{or} DALMONT,

Précédemment Carillan-Gœury et V^{or} Dalmont,

LIBRAIRE DES CORPS IMPÉRIAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES,

QUAI DES AUGUSTINS, 49.

1861

DE LA MÉTALLURGIE DU PLATINE

ET DES MÉTAUX QUI L'ACCOMPAGNENT.

Par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. DEBRAY.

Nous avons exposé, dans le seizième volume de ces *Annales*, un projet de métallurgie nouvelle du platine fondée sur l'emploi des moyens de la voie sèche ; notre travail était fini et publié, lorsque le gouvernement russe, par l'intermédiaire de M. Jacobi, conseiller d'État et membre de l'Académie des Sciences de Saint-Petersbourg, nous proposa d'étudier, sur une échelle relativement assez grande, toute la partie pratique de la question que le manque de matériaux nous avait obligés de négliger momentanément. Nous avons accepté cette mission avec empressement, en nous imposant à nous-mêmes la condition de diriger nos travaux de telle manière qu'ils pussent être adaptés le plus complètement possible aux besoins du gouvernement russe. La monnaie de Russie reçoit en effet chaque année des quantités de minerai de platine de l'Oural assez variables, qu'elle traite elle-même par un procédé qui sera bientôt décrit et qu'elle livre en ce moment au commerce sous forme de lingots.

Objet
de ce mémoire.

Autrefois ce platine était converti en monnaie ; mais celle-ci a été retirée de la circulation pour des raisons qu'il serait utile de faire connaître, mais que nous ne pouvons détailler dans un recueil scientifique étranger

à l'économie politique. Qu'il nous suffise de dire que le métal de cette monnaie ayant été coté; quand on en a déterminé la valeur intrinsèque, à un taux très-élevé, lorsque la valeur commerciale du platine a diminué, on avait intérêt à faire entrer en Russie de fausses monnaies fabriquées d'ailleurs avec du métal pur, mais dont l'origine frauduleuse était par cela même impossible à déceler. Le gouvernement possède actuellement presque toute la masse métallique enlevée à la circulation.

Le minerai de platine de l'Oural a toujours été traité en Russie, comme ailleurs, par la voie humide : cette méthode a l'inconvénient de laisser sans emploi des résidus consistant principalement en osmiure d'iridium plus ou moins mélangé de sable, d'oxyde d'iridium et de platine non attaqué. L'administration russe en possède actuellement de grandes masses : elle en a extrait, par curiosité scientifique, une assez grande quantité d'oxyde d'iridium non purifié.

On s'expliquera donc l'origine des matériaux précieux qui ont été mis à notre disposition par M. le ministre des finances de la Russie, et que nous avons utilisés pour le travail que nous publions aujourd'hui.

A la date du 23 février 1860 nous avons reçu, par l'intermédiaire de M. Jacobi :

2 pouds ou 32 kil. de minerai de l'Oural ;

1 pond ou 16 kil. de platine démonétisé (roubles laminés) ;

$\frac{1}{2}$ poud ou 8 kil. d'iridium brut.

Nous possédions d'ailleurs, grâce à la libéralité du gouvernement russe et à la complaisance du général Samarski, chef du corps des mines, de nombreux échantillons des osmiures ou résidus de la fabrication du platine.

Enfin nous avons pu faire établir, au laboratoire de l'École normale, des fourneaux à réverbères et des gazomètres de grande dimension aux frais du gouvernement russe ; les appareils ont été généreusement donnés à l'École normale après la cessation de nos travaux.

Nous avons donc tout ce qu'il fallait pour entre-

Divisions
de ce mémoire.

prendre en grand le travail qui nous était demandé et dont nous allons décrire les résultats dans l'ordre suivant, qui sera conservé dans ce mémoire :

1° Méthode par voie sèche pour traiter avec facilité et rapidité et en quantités illimitées le minerai de platine. Nous décrirons d'abord un premier procédé calqué sur la métallurgie de l'argent et que nous appellerons procédé *par coupellation*. Nous avons expérimenté, en outre, la fonte du minerai brut, qui donne immédiatement un alliage où le platine est prédominant et qui contient tous les métaux utiles du minerai : c'est le procédé par grillage et *fonte directe*.

2° Méthode pour la purification et la fonte des iridium bruts de la monnaie de Russie, toujours par voie sèche.

3° Méthode mixte pour la purification des minerais au moyen de l'eau régale, plus expéditive que la méthode actuelle, et qui se prête parfaitement à nos procédés de fusion pour obtenir le platine chimiquement pur.

4° Méthodes de fusion et de moulage, applicables à des quantités illimitées de platine pur ou allié, dans des appareils faciles à construire et d'un emploi industriel.

5° Procédés économiques de fabrication de l'oxygène. Dans ce chapitre nous exposerons les études que nous avons faites sur toutes les méthodes connues jus-

qu'ici et qui appartiennent à Scheele, à Berzelius, à M. Boussingault, et sur l'emploi d'un moyen nouveau fondé sur la décomposition par le feu du sulfate de zinc ou de l'acide sulfurique plus ou moins concentré.

CHAPITRE PREMIER.

TRAITEMENT DES MINÉRAIS DE L'OURAL.

Mines de platine
de Russie.

« En 1819 (1), des orpailleurs de Neffjansk (entre Ekaterinbourg et Nijni-Tagilsk) recueillirent dans les lavages des sables aurifères des paillettes d'un métal blanc qu'ils appelèrent or blanc, à cause de sa grande pesanteur spécifique. Ils en rassemblèrent une certaine quantité qu'ils envoyèrent en 1822 à Ekaterinbourg pour en faire faire l'essai, qui ne conduisit cependant pas à sa constatation. Ce ne fut qu'en 1823, que M. Loubarsky, professeur au corps des mines, reconnut ces paillettes pour du platine. Depuis ce temps, l'attention se dirigea sur ce métal qui jusque-là n'avait été trouvé qu'en Amérique. A Neffjansk même, on ne le rencontre qu'en petite quantité; mais le 28 août 1826, on découvrit à Nijni-Tagilsk, sur la pente occidentale de l'Oural, de très-riches gisements de sable platini-fères contenant plus de 25 zolotniks de platine par 100 pouds de sable (1 gr. par 15 kil. 5), et qui font de ce district la contrée la plus riche en platine de l'univers. En effet, déjà dans le premier semestre après cette découverte, ces gisements donnèrent un produit de 5 pouds 10 livres (86 kil.) de minerai brut de platine, et en 1843 on en exploita environ 303 pouds (3.330 kil.). Les autres lavages de platine étant jusqu'à présent in-

(1) Ces détails sont extraits d'une brochure très-instructive publiée récemment par M. Jacobi sur le *Platine et son emploi comme monnaie*. Saint-Petersbourg, 1860.

signifiants, on peut dire que Nijni-Tagilsk en a presque exclusivement le monopole. Depuis 1843, par des raisons dont nous parlerons plus tard, cette exploitation étant devenue très-restreinte ou ayant presque entièrement cessé, il n'y a aucun doute qu'elle sera reprise avec une nouvelle ardeur dès que de nouvelles voies s'ouvriront à un écoulement avantageux de ce métal précieux.

» Le platine se trouve ordinairement en paillettes : on en a aussi trouvé, mais rarement, de grands morceaux, des pépites, comme on les appelle, de 10, 13 et même de 23 livres, non pas à de grandes profondeurs, mais immédiatement sous le gazon.

» L'exploitation du platine, en Russie, est exactement connue par les tableaux publiés annuellement sur les produits minéralogiques du pays. De 1824 (où l'exploitation du platine a commencé) jusqu'à 1858, la production totale a été de 2.105 pouds 37 livres 43 zolotnicks 69 dol. (34.495 kil.), ou en moyenne 60 pouds 7 livres (1.000 kil environ) par an. La plus forte exploitation eut lieu en 1843, où elle est montée à 202 pouds 54 livres 16 zol. 50 dol. (3.331 kil.) En comptant la période de 1828 jusqu'à 1845, où l'exploitation a été la plus active, et en y ajoutant celle de 1853, où elle était de même assez considérable, on trouve pour la production, pendant ces dix-neuf ans, un total de 1.980 pouds 11 liv. 71 zol. 14 dol. (32 437 kil.), ou en moyenne 104 pouds 10 liv. (1.707 kil.) dont 872 pouds 30 liv. 75 zol 27 dol. (14.296 kil.) ont été employés pour en frapper des espèces monnayées représentant une valeur de 4.142.547 r. ou de 16.570.188 fr. En 1845, le gouvernement a cessé de faire frapper la monnaie de platine, et l'exploitation en est devenue fort restreinte.

Exploitation
en Russie.

» On voit par ce résumé que, sans faire beaucoup d'efforts, la production annuelle du platine en Russie peut être portée à 100 pouds ou 1.600 kil.; de manière qu'en s'arrêtant au chiffre mentionné plus haut de 1.200 kil., la production annuelle de tous les autres pays n'est que des trois quarts de ce que la Russie peut fournir à elle seule avec facilité. »

§ 1^{er}. *Essais des minerais.*

Composition
des
minerais.

Le minerai ordinaire de la monnaie de Russie présente l'aspect et la composition de celui qui a été déjà décrit dans notre précédent mémoire. Le nombre des pépites de 3 à 4 grammes est très-peu considérable; ce qui domine, ce sont des grains d'un millimètre cube environ. Il donne à l'analyse les nombres suivants :

| | |
|-----------------------------|-------|
| Platine | 76,4 |
| Iridium | 4,3 |
| Rhodium | 0,3 |
| Palladium | 1,4 |
| Or | 0,4 |
| Cuivre | 4,1 |
| Fer | 11,7 |
| Osmiuré d'iridium | 0,5 |
| Sable | 1,4 |
| | <hr/> |
| | 100,5 |

Procédé
mécanique
de
purification.

Quand on examine ce minerai avec attention, on voit bien vite que les grains de sable qui on résisté au lavage sont très-petits, de sorte qu'en le passant travers d'un tamis dont les mailles ont de 1 à 2 dixièmes de millimètre environ, on obtient un minerai très-riche en sable et qu'il est utile de traiter à part ou bien de laver à nouveau, ce qui est encore préférable.

Cependant on n'a pas ainsi enlevé tout le sable : on voit qu'il en reste une certaine quantité retenue dans l'intérieur même des grains, et qu'on extrait facilement en faisant passer le minerai d'abord sous le pilon et ensuite au travers de deux cribles et d'un tamis fin.

Ce travail préliminaire, qui n'est pas indispensable, nous a paru utile pour nous renseigner sur l'avantage d'une méthode de purification du minerai par procédés mécaniques, méthode très-facile et, quand on y ajoute le lavage, fructueuse par l'économie des réactifs.

Nous avons partagé ainsi notre minerai en trois portions :

| | |
|--|--------|
| | k. |
| N° 1. Minerai fin passé au tamis (1) | 2.195 |
| N° 2. Minerai criblé | 26.135 |
| N° 3. Minerai en pépites encore grosses. | 3.950 |
| | 52,280 |

Essai. Le n° 1 a été essayé en fondant 50 ou 100 grammes de minerai dans son poids de plomb et une fois et demie son poids de litharge. Le culot de plomb platinifère a été coupellé et rôti dans le moufle. On a chauffé le platine plombifère ainsi obtenu au chalumeau à gaz tonnants déjà décrit dans notre précédent mémoire, et on a obtenu un culot de platine allié d'iridium qui a été pesé.

Le n° 2 et le n° 3 ont été essayés par une méthode que nous n'avons pas encore décrite et que nous préférons à toutes les autres, parce qu'elle est très-sûre. On peut opérer sur 100 ou sur 50 grammes de minerai : nous supposons qu'on agisse sur 100 grammes. On les mélange intimement avec 100 gram.

Méthode
nouvelle.

(1) Déduction faite de la fonte enlevée au mortier pendant la pulvérisation.

de galène (l'alquifoux des potiers) et on chauffe dans un petit creuset de bonne qualité jusqu'au rouge vif. A la masse qui s'est métallisée, parce que le fer du minerai a réduit la galène et s'est combiné avec le platine, du moins en partie, on ajoute 50 grammes de plomb pauvre et on chauffe un peu plus vivement encore. On obtient alors un alliage de platine et de plomb et une matte plumbeuse ou sous-sulfure de plomb, qui doit attaquer les derniers grains de minerai qui ont échappé à la galène et qu'on amène au contact du bain sulfuré et à la surface au moyen d'une baguette en terre. On ne cesse de mêler ainsi les diverses couches de matières contenues dans le creuset que lorsqu'on ne sent plus aucune résistance provenant de grains non dissous. On doit tenir compte pourtant de la présence possible de quelques gros grains d'osmium d'iridium, qui est inattaquable par la galène, et on en est averti par le fait même de leur résistance à toute dissolution. Le creuset peut être chauffé dans un fourneau alimenté d'air par un soufflet ou un ventilateur : la chaleur doit s'élever au moins jusqu'au point de fusion de l'or, et l'on peut dépasser même cette température sans aucun danger pour le creuset que la galène n'attaque et ne traverse pas du tout.

Au moment où nous avons amené l'opération, le creuset contient un alliage de plomb platinifère, une scorie composée de galène, de sulfures de fer et de cuivre. On découvre le creuset bien chaud et on y injecte de l'air au moyen d'un soufflet dont la buse assez longue est en fer. Il se produit un abondant dégagement d'acide sulfureux : le cuivre et le fer s'oxydent en donnant des *crasses*, le plomb se réduit et vient se mêler à l'alliage de platine. On interrompt l'insufflation toutes les fois que la chaleur baisse assez pour

que les crasses noircissent, on chauffe alors de nouveau et on recommence à souffler dans l'intérieur du creuset jusqu'à ce que toute odeur d'acide sulfureux ait disparu et que des litharges persistantes se forment. On ajoute alors 2 grammes de peroxyde de manganèse, une dizaine de grammes de verre, et on fond tout de manière à obtenir une scorie bien liquide contenant de l'oxyde de fer, de l'oxyde de cuivre, du protoxyde de manganèse, de la litharge, enfin les éléments du verre. En cassant le creuset on trouve un culot parfaitement réuni de plomb platinifère, et une scorie vitreuse qui doit être chargée d'oxyde de plomb si l'on a suffisamment prolongé l'oxydation dans le creuset. S'il reste encore de la galène non décomposée, la surface du culot est noirâtre, et il faudra prendre de grandes précautions dans les opérations suivantes.

Le plomb platinifère est une masse métallique dure, cassante et clivable, et à ce point semblable à du bismuth qu'on confondrait les deux substances si elles étaient placées l'une à côté de l'autre. Le plomb platinifère s'irise même très-vite au contact de l'air, et cette oxydation si facile du plomb tient manifestement à la tendance fortement électronégative du platine auquel il est allié.

Plomb
platinifère.

On coupelle le plomb platinifère à la température de l'or fondant. Pour cela on peut employer des appareils différents suivant la quantité des matières sur lesquelles on opère. Quand on a pris 50 ou 100 grammes de minerai, on n'obtient jamais au delà de 150 à 500 grammes de plomb platinifère. Alors on peut faire la coupellation dans le moufle d'un fourneau de coupelle ordinaire, et au moyen d'une coupelle d'os de 5 centimètres environ de diamètre. Cette coupelle est elle-même placée dans un grand têt rempli de cendre

Coupellation

d'os fortement tassée. Elle se gorge pendant l'opération, et comme la litharge fondue filtre très-facilement au travers de la matière de la coupelle, elle s'imbibe dans la cendre d'os du têt, et la surface du plomb en coupellation est constamment dépouillée de litharge. Nous avons toujours opéré au moyen du fourneau à moufle chauffé à la flamme et figuré dans la Pl. I (fig. 4) des *Annales des mines*, t. XVI (5^e série).

Fusion.

Au bout de quelques heures le plomb s'est oxydé et le platine se présente sous forme de mousse ou plutôt de choux - fleurs qui ne contiennent plus que quelques centièmes de plomb. On introduit cette matière dans le petit four en chaux de la fig. 8 (*loco citato*), et on le maintient en fusion avec le chalumeau à oxygène jusqu'à ce que toute vapeur de plomb et toute odeur d'osmium aient entièrement disparu de la flamme. On détache le culot de la chaux qui n'éprouve aucune altération dans cette circonstance, on réunit les petits globules de platine projetés sur la voûte du four, on les lave à l'acide chlorhydrique et on pèse. On a ainsi la teneur en platine et iridium ou rhodium du minerai.

Quelquefois il se forme, pendant la coupellation, à la surface du platine en choux-fleurs une poudre noire cristallisée, qui n'est autre chose que de l'iridiate de plomb : il faut introduire cette poudre en même temps que le platine plombifère dans le four en chaux où l'iridium se réduit et s'allie au platine pour former le culot métallique.

Exemple.

Voici un exemple de ces essais pratiqués comme je viens de le décrire. On a pris :

| | |
|---|---------|
| Mineral tamisé et criblé (n° 2) (1) | 100 gr. |
| Galène pulvérisée (alquifoux) | 100 |
| Plomb | 50 |
| Après la fusion et l'oxydation au soufflet, on a ajouté manganèse de Giessen | 2 |
| Verre blanc ou cristal | 10 |
| Le culot de plomb platinifère détaché d'une sco- rie vitreuse, contenant de l'oxyde de plomb pèse | 178 |
| Après la coupellation et le rôtissage, le platine plombifère pèse | 93 |
| Après fusion, platine iridifère | 82 |

En opérant ainsi sur les 2 pouds de mineral russe,
on a obtenu :

| | QUANTITÉ | PLATINE | PLATINE |
|------------------------------------|---------------|---------------|-------------|
| | totale. | contenu. | pour 100. |
| | kil. | kil. | |
| N° 1. Mineral fin | 2.195 | 1.017 | 46.3 |
| N° 2. Mineral criblé | 26.135 | 21.430 | 82.0 |
| N° 3. Mineral en petites pépites. | 3.950 | 3,358 | 85.0 |
| Totaux et moyenne | 32.280 | 25,805 | 80.0 |

La proportion moyenne de platine iridifère contenu
dans le mineral calculée avec ces nombres est 80 p. 100.

Ce nombre concorde très-bien avec l'analyse citée
plus haut, d'après laquelle on devrait en effet obtenir
à peu près 80,5 p. 100 pour la somme des matières
fixes et non oxydables renfermées dans le mineral.

(1) Si le mineral est pulvérisé un peu finement, l'attaque
par la galène se fait avec une rapidité extrême, et même avec
dégagement de chaleur à la température de fusion de la galène
et au moment de sa réduction par le fer du mineral.

§ II. *Méthode de coupellation sur une échelle moyenne.*

Le mode d'essai que nous venons de décrire peut devenir un procédé de fabrication quand on n'opère que sur de petites quantités de platine. Nous l'avons expérimenté sur 3 ou 4 kil. de minerai qu'on pourrait porter à 10 kil. environ, sans rendre les opérations trop difficiles.

Traitement
par la galène.

1° *Attaque.* — Le minerai brut passé au pilon pour broyer les plus gros fragments, et mélangé avec les quantités de galène et de plomb déjà mentionnées, est introduit dans un assez large creuset, chauffé et grillé comme nous l'avons dit, p. 77, 78 et 79. Dans ce creuset même, en opérant d'après cette méthode, on peut scorifier les oxydes à haute température et obtenir immédiatement le plomb platinifère destiné à la coupellation; mais alors le creuset est presque toujours perdu: on peut le faire servir à d'autres opérations en adoptant les modifications suivantes. Au fur et à mesure que les crasses se forment à la surface du bain métallique, on les enlève avec une cuiller de fer, et on découvre la surface du bain jusqu'à ce qu'en prolongeant l'insufflation les fumées d'acide sulfureux disparaissent et que la production de la litharge devienne manifeste et permanente. On arrête alors brusquement l'opération pour éviter l'action destructive de la litharge sur les parois du creuset, et on coule en lingotières le plomb platinifère pour recommencer immédiatement une nouvelle opération. Quand on prévoit que le creuset ne pourra plus être employé, on scorifie les crasses par un bon coup de feu, et on retire du creuset un alliage contenant, en outre du plomb platinifère, tout l'osmium d'iridium mélangé à la masse métallique.

Le plomb platinifère se coupellera par l'un des pro-

cédés qui vont être décrits. Quant aux crasses, il faut leur faire subir un traitement spécial qui les débarrasse de toutes les matières plumbeuses et platinifères dont elles sont toujours imprégnées.

II° *Coupeilation des plombs platinifères.* — Nous avons employé dans cette série de recherches deux sortes d'appareils applicables à des quantités de minerais qui ne surpassent pas beaucoup 5 à 6 kil. de matières traitées en même temps. Nous avons fait d'abord des coupellations au gaz de l'éclairage comme combustible brûlé par l'air des soufflets, puis des coupellations continues dans de petites coupelles perméables laissant passer la litharge par leurs pores au fur et à mesure qu'elle se forme par l'oxydation au contact de l'air. Nous allons donner la description de ces méthodes successivement; mais comme tout procédé métallurgique doit être accompagné d'un mode d'essai correspondant, nous commencerons par exposer nos moyens de coupeilation appliqués d'abord à la détermination de la richesse des plombs platinifères que nous avons obtenus dans les opérations précédentes.

A. *Essai des plombs platinifères.* — On prend une coupelle d'os de la plus petite dimension et dont on diminue l'épaisseur au moyen d'une râpe grossière. Cette coupelle CC (Pl. III, fig. 2) est placée dans un trou cylindrique creusé dans un morceau de charbon de bois PP, de manière qu'elle y soit presque entièrement enfermée et qu'elle ait une inclinaison de 20 à 30° par rapport à l'horizon.

On fait arriver dans cette coupelle la flamme oxydante d'un chalumeau à gaz dont le dessin est donné dans la fig. 3 de la Pl. III. Il se compose d'un tube à trois courbures HEFG, glissant en I dans un tube plus large, de façon qu'on puisse abaisser ou élever à vo-

Chalumeau
de
coupeilation.

lonté les deux branches verticales, mobiles également en K, de manière que la branche FG puisse se déplacer comme on voudra dans un plan vertical. Ce tube conduit du gaz de l'éclairage introduit par le robinet R jusqu'à son extrémité G où on l'enflamme.

Un tube plus petit BCD amène de l'air jusqu'à l'extrémité D sur lequel on ajuste des *bouts* de chalumeau à ouvertures variables. Une articulation en C lui permet de suivre tous les mouvements de la branche FG à laquelle il est fixé par un écrou L : un robinet r permet de graduer la vitesse de l'air à la sortie D. Cet air vient d'un soufflet ordinaire ou bien d'une trompe comme celle que nous décrivons un peu plus tard.

Conduite
de l'opération.

Pour coupeller, on lance d'abord le dard du chalumeau convenablement incliné jusqu'au centre de la coupelle : quand on l'a bien échauffée, on introduit peu à peu du plomb, et au moyen des deux robinets R et r et en faisant varier la distance MN, on obtient une flamme *en même temps* chaude et oxydante. La litharge, en même temps qu'elle se produit, s'écoule par une petite rainure pratiquée en I (*fig. 2*), et on ajoute du plomb peu à peu, au fur et à mesure que le bain diminue. A la fin de l'opération, la coupelle est assez chaude pour que le charbon s'enflamme tout autour d'elle. Cette combustion lente et la chaleur du chalumeau suffisent pour rougir toute l'épaisseur de la coupelle que la litharge alors traverse librement pour venir se réduire à l'état de plomb au contact du charbon. Le plomb se loge dans les fentes du charbon de bois au fur et à mesure qu'il s'en forme aux dépens de la litharge. La coupelle fait en réalité l'office d'un filtre qui laisse passer la litharge et retient le plomb platini-fère.

Quand le bouton s'est solidifié, malgré la chaleur

qu'on rend maximum, on l'enlève, on le fond avec précaution au moyen du chalumeau à gaz tonnants (1) et on le pèse. Il faut s'assurer qu'aucune portion de plomb platinifère n'a pénétré la coupelle d'os ni qu'aucun globule de platine n'est resté adhérent à la chaux.

Cette méthode permet d'introduire successivement du plomb platinifère dans la coupelle d'os jusqu'à ce que le bouton de platine plombifère l'emplisse presque entièrement. On peut donc faire passer de grandes quantités de plomb dans une très-petite coupelle. Quand on opère sur 15 à 20 grammes de matières à la fois, il est bon d'avoir un jet de chalumeau assez large et assez puissant pour entretenir au rouge toutes les parties de la coupelle : il faut alors que le *bout* du chalumeau par où arrive l'air soit percé d'un trou qui ait environ 1 millimètre de diamètre.

Quand l'opération doit durer longtemps, il est préférable de substituer au soufflet le petit appareil ou trompe dont nous nous servons depuis longtemps au laboratoire de l'École normale et dont nous recommandons l'emploi aux chimistes pour souffler le verre et pour effectuer les recherches les plus délicates au chalumeau. En effet, on peut, avec la trompe que nous allons décrire, obtenir sans aucune peine un vent très-puissant ou un souffle tellement faible, qu'avec peu de gaz et de petites ouvertures de chalumeau on maintient quelques milligrammes d'étain fondu dans la flamme de réduction pendant plusieurs heures sans qu'il s'oxyde. En outre, notre petite trompe, qui est tout à fait calquée sur les appareils du même genre employés dans les Pyrénées, permet d'ob-

Avantages
de
cette méthode.

Soufflerie.

(1) Voir la description de cette opération dans les *Annales*, tome XVI, 5^e série, pages 86 et 87.

tenir un jet continu et une régularité dans les qualités oxydantes ou réductrices de la flamme, très-précieuse pour toutes les opérations pyrognostiques. On conçoit qu'il est possible de donner à cet appareil des dispositions très-variables, suivant les quantités et la pression de l'eau qui alimente les réservoirs du laboratoire. Nous décrivons seulement la petite trompe dont nous nous servons habituellement, qui donne 600 litres à l'heure avec une pression de 20 à 30 centimètres d'eau. Cette trompe a été construite par M. Wiessnegg (1), dont le dévouement et l'habileté nous ont été bien utiles pour la disposition des appareils assez compliqués dont nous aurons encore à faire la description.

L'appareil figuré dans la Pl. I, fig. 1 et à l'échelle indiquée, est destiné à utiliser l'eau d'un réservoir placé à 2^m,50 au-dessus du sol en donnant en maximum une pression de 1 mètre d'eau à l'air envoyé aux chalumeaux.

Trompe. Cette machine se compose à sa partie supérieure d'une boîte B (Pl. III, fig. 1) placée au niveau du réservoir qui fournit l'eau. Celle-ci entre par le tuyau E dans la boîte B.

Deux tubes de 1 centimètre de diamètre environ pénètrent dans la boîte, et peuvent être fermés en S par une soupape mobile au moyen des deux tringles RR qui traversent deux boîtes à cuir CC. En Z, ces tubes sont légèrement étranglés, et au-dessous de cet étranglement sont pratiquées de petites ouvertures de 3 milli-

(1) C'est le fils de cet honnête et intelligent constructeur qui a été longtemps si utile à presque tous les chimistes et physiciens de Paris, et dont le désintéressement n'a reçu d'autre récompense pendant sa vie que l'estime et la reconnaissance de tous ceux qui ont profité de son habileté et de sa grande expérience.

mètres environ au nombre de sept à huit par où l'air pénétrera dans la trompe. Les tubes TT se rendent au fond d'un cylindre U qui pose sur le sol.

Le vase U, qui est en fer-blanc ou tôle plombée, présente en A une tubulure par laquelle l'air se rendra dans le laboratoire au moyen d'un tuyau de plomb ou de caoutchouc, sur le parcours duquel se rencontrera un robinet de sûreté destiné à laisser s'échapper la plus grande partie du vent lorsqu'on voudra opérer à de très-faibles pressions. Le tube en verre NN est un indicateur du niveau. Le robinet O laisse s'écouler la plus grande partie de l'eau qui arrive dans la trompe. On ouvre les robinets M et M' ou on les ferme, suivant qu'on veut avoir une pression de 30, de 60 ou de 90 centimètres d'eau, qui sont les distances verticales comptées depuis le niveau jusqu'au robinet qu'on laisse ouvert. En les fermant tous les deux, l'eau s'échappe en P, et si la trompe est bien réglée par l'écoulement en S et en O, la pression peut se mesurer par la distance verticale OP; c'est la pression maximum qu'on peut obtenir avec l'appareil que nous figurons. Sur le trajet de l'air et près du chalumeau se trouvent le robinet R qui permet, lorsqu'il est à demi ouvert, de laisser sortir une partie de l'air donné par la trompe (pour les essais au chalumeau), et une vessie en caoutchouc qui sert de régulateur et donne au vent une constance encore plus grande.

B. *CoupeUation par le gaz.* — L'opération que nous avons tentée pour couper de 5 à 10 kil. de platine dissous dans le plomb, nous a donné des résultats assez intéressants pour que nous croyions utile de décrire des appareils qui ne pourraient servir que dans le cas d'une exploitation assez restreinte.

La coupelle employée (fig. 6, Pl. III) est un tronc de Coupelle.

cône (1) en tôle, fermé du côté de la petite base et rempli de cendres d'os fortement comprimées et battues par les procédés qu'emploient les laveurs de cendres. On y a creusé du côté de la grande base une petite sole CME de 12 à 15 centimètres de section. Les bords EL et CG ont une épaisseur de 3 centimètres. Le bord CG est un peu évidé en forme de gouttière pour donner issue à la litharge qu'on va produire dans la coupelle. Une petite voûte INK, faite avec un têt à rôtir fortement échancré en KI et surbaissé en N, recouvre la coupelle. En KI vont pénétrer, sous un angle de 45° environ, les flammes de trois chalumeaux D alimentés par le gaz de l'éclairage et le vent de deux petites buses amenant l'air de la soufflerie. Les flammes sortiront dans l'espace NG, qui est assez rétréci pour les forcer à lécher et à échauffer la gouttière placée en G et y maintenir en fusion la litharge qui va s'y rendre.

Marche
de l'opération.

Sur la sole CME on introduit peu à peu un lingot Q de plomb platinifère, après avoir allumé le gaz des chalumeaux. On chauffe tout d'abord en maintenant le gaz et l'air dans des proportions telles, que la chaleur soit maximum. Quand le bain est bien fondu, que la gouttière C est bien chaude, on envoie de l'air par les deux petites buses situées au-dessous des chalumeaux et dont le vent doit venir converger sur le bain métallique un peu en avant du point vers lequel convergent aussi les trois dards des chalumeaux. Alors la coupellation commence, la litharge fondue s'imbibe d'abord dans les pores de la coupelle, puis elle coule en un petit filet par la gouttière G. On la recueille dans une cuiller de fer. On ajoute par l'ouverture KI du plomb platinifère en lingots Q qui fondent au fur et à mesure que le

(*) Il vaudrait mieux donner à ce cône des bases elliptiques.

bain métallique s'oxyde, et de manière à maintenir continu le filet de litharge.

Rien de plus facile que de conduire le feu : on règle l'arrivée du gaz de l'éclairage par un robinet spécial R. Le vent de la soufflerie mise en rapport séparément avec les tubes à air des chalumeaux, et avec les deux petites buses placées en dessous, est commandé par deux robinets qui permettent d'envoyer de l'air dans chacune des deux parties de l'appareil isolément. On fait varier la vitesse du gaz et du vent avec l'état du bain métallique qui doit être constamment en pleine oxydation, et avec la chaleur communiquée par la flamme à la gouttière G où la litharge doit toujours être fondue. Plus la flamme est oxydante, moins elle chauffe cette gouttière et plus la formation des litharges est rapide, de sorte que c'est de la modération convenable de ces deux états de la flamme que l'on doit s'occuper principalement. Une fois que les robinets sont bien réglés, que le vent du soufflet est bien constant, l'opération marche pour ainsi dire toute seule : il suffit d'ajouter du plomb et de maintenir la hauteur du bain à un niveau invariable.

Conduite
du feu.

Voici maintenant quelle est la disposition des chalumeaux et des buses :

Un gros tube de fer AB (Pl. I, fig. 7) de 4 centimètres de diamètre intérieur est traversé dans son milieu par trois autres tubes de fer CD, CD, CD de 2 centimètres de diamètre ; le petit tube du milieu est perpendiculaire à l'axe du gros tube, les deux autres sont inclinés sur cet axe.

Chalumeaux
et buses.

Les surfaces de contact de ces quatre tubes sont brassées au cuivre. Dans les parties situées à l'intérieur de AB, les tubes CD sont percés de larges trous *cc*, qui permettront au gaz de l'éclairage venant par R, R d'ar-

river jusqu'aux ouvertures D, D, D. Les extrémités A et B du gros tube, C, C, C, des petits tubes, sont fermées par des bouchons. Ceux-ci sont traversés en A, B par les tubes qui amènent le gaz de l'éclairage, dont les robinets R, R règlent l'écoulement. Les bouchons C, C, C laissent passer les tubes de cuivre G, G terminés par des *bouts* de chalumeau et mis en communication par des tubes de caoutchouc avec un petit réservoir en verre ou en métal dans lequel se rend l'air d'un bon soufflet de forge ou d'une trompe suffisamment puissante.

D'après cette disposition, le gaz de l'éclairage venant de R, traversant les trous *ee*, pourra s'écouler en D, D, D, et les flammes poussées et alimentées par l'air des chalumeaux G, G, dont les bouts devront être percés de trous de 1^{mm},5, viendront converger à quelques centimètres au delà des extrémités D, D, D et frapper le bain métallique à coupeller, un peu en avant de son centre.

Deux petites buses ou tubes de cuivre H, H terminés par des *bouts* de chalumeau dont les ouvertures auront de 1^{mm},5 à 2 millimètres de diamètre et communiquant par un tuyau commun (muni d'un robinet *r*) avec le réservoir d'air de la soufflerie, amèneront également le vent sur un seul point du bain métallique situé un peu en avant du point de convergence des dards des chalumeaux. Ce robinet ne devra être ouvert que lorsque le bain sera très-chaud et que la coupellation sera commencée. L'air de la soufflerie devra sortir des buses et des chalumeaux sous une pression de 5 à 10 centimètres de mercure.

Usage
des chalumeaux.

Pour mettre en train la coupellation, on charge la coupelle (*fig. 6*) de plomb-platinifère, on ouvre les robinets R, R (*fig. 7*), qui amènent le combustible qu'on

allume en D, D, D; on donne le vent, en ayant soin d'intercepter, au moyen du robinet *r*, la communication des buses H, H avec la soufflerie. Les flammes doivent être aussi chaudes que possible et peu oxydantes. Une fois la fusion de plomb opérée, la chaleur monte bien vite jusqu'au point où la litharge se forme et se fond; alors on introduit le vent des buses H, H, et, quand la chaleur est maximum, que la gouttière G (fig. 6) de la coupelle est bien chaude, on diminue peu à peu la proportion du gaz de l'éclairage, jusqu'à ce que l'écoulement des litharges étant très-rapide (un filet continu de 1 millimètre de diamètre correspond à une bonne vitesse), la chaleur en G soit suffisante pour les maintenir en pleine fusion et empêcher la formation d'un nez ou accumulation de litharge figée.

En maintenant le niveau de la gouttière G à un hauteur suffisante au-dessus du bain métallique, la vague de litharge fondue peut être assez épaisse pour qu'on n'ait à craindre aucun entraînement de plomb platinière. D'un autre côté, la vitesse du vent des chalumeaux est tellement grande, qu'elle maintient découverte toute la portion de surface métallique atteinte par les gaz oxydants.

Lorsque la proportion de platine dans l'alliage en a diminué la fusibilité à tel point, que la solidification est imminente, on supprime le vent des deux buses H, H, on règle l'arrivée du gaz de l'éclairage de telle sorte que la température soit considérable, sans que la flamme soit réductrice, et, saisissant rapidement la coupelle avec des pinces, on coule le plomb platinière en lingotière par la gouttière G, et on recommence l'opération tant que l'état de la coupelle le permet.

Le platine plombifère ainsi obtenu n'est pas dépouillé de plomb suffisamment: on le concasse en frag-

Extraction
du plomb
platinière.

Opérations
subsequentes.

ments et on l'expose pendant quelques heures dans des coupelles d'os ou de chaux à l'action de la chaleur et de l'air dans un moufle très-fortement chauffé. L'alliage ne fond plus désormais, mais il se transforme, en laissant exsuder de la lithargé, en une sorte de mousse ou de chou-fleur d'un blanc pur et qui peut être alors fondu directement et affiné au moyen de l'oxygène : ces opérations seront détaillées un peu plus loin.

C. Coupellation en creuset. — Pour des opérations sur une échelle moyenne, le procédé que nous allons décrire est très-commode et très-expéditif, à la condition qu'on possède de bonnes coupelles en terre d'os bien battue et présentant une certaine solidité.

Appareil.

On prend un creuset de terre de bonne qualité et assez épais qu'on perce d'un trou S (Pl. III, fig. 4) à sa partie inférieure : on le remplit de fragments de coke très-dense ou mieux de charbon de cornue ou de pile. On y fait entrer par la partie supérieure une coupelle CC assez épaisse qu'on soutient au moyen de deux petits barreaux de fer F, F, maintenus eux-mêmes dans quatre échancrures façonnées dans la matière du creuset et qui n'en traversent pas entièrement les parois. La coupelle doit dépasser de 1 centimètre environ les bords du creuset. Dans un moufle ordinaire en terre, on perce, au travers de la paroi inférieure, un trou circulaire qui ait exactement la largeur de la coupelle, et on pose le moufle sur les bords du creuset, de manière que la coupelle soit un peu en saillie dans l'intérieur du moufle MM. Enfin, on fait pénétrer dans cet appareil, à quelques centimètres au-dessus du fond du moufle, la buse T d'un petit soufflet de laboratoire. On chauffe tout l'appareil, soit en le plongeant dans les charbons d'un fourneau à bon tirage, soit en faisant arriver par sa partie supérieure la flamme de la houille placée dans

Chauffage.

un foyer voisin, de façon que cette flamme, pénétrant vers la partie supérieure du moufle, soit obligée de lécher et d'échauffer les parois du creuset.

Les dispositions à prendre pour réaliser ce dernier moyen de chauffage sont si simples, que nous croyons inutile de compliquer la figure en les joignant au dessin de l'appareil principal. La seule condition à observer, c'est que l'ouverture OO du moufle qu'on ferme avec une porte soit libre et que le trou S communique avec l'extérieur.

Quand toutes les parties du creuset et de la coupelle sont chaudes, on introduit peu à peu le plomb qui, une fois rouge, est brûlé par l'air de la buse T. Les litharges qui se forment sont absorbées par la coupelle, elles filtrent avec une rapidité extrême au travers de sa substance jusqu'à ce que, arrivées à sa partie inférieure, elles rencontrent l'atmosphère d'oxyde de carbone qui se développe incessamment autour des charbons incandescents et se réduisent en gouttelettes de plomb. Celui-ci traverse les charbons et vient sortir du creuset par le trou S : on le reçoit dans une cuiller de fer. Il faut éviter qu'il ne se forme un vide entre les parois du creuset et le moufle : il se déterminerait alors un courant d'air qui, sortant par cet espace après être entré par le trou S, brûlerait inutilement le charbon destiné à la réduction des litharges. On évite d'ailleurs cet inconvénient en couvrant la partie plane du moufle d'une couche d'argile sèche ou de cendres d'os que l'on fait passer entre le creuset et le moufle dès qu'on s'aperçoit qu'il s'y fait un vide.

Conduite
de l'opération.

Au fur et à mesure que la surface du plomb platinifère s'abaisse par l'oxydation du plomb, on ajoute dans le bain de nouvelles quantités de matières à coupeller, jusqu'à ce que l'alliage soit devenu presque infu-

sible. Alors, ou bien on les enlève avec une cuiller de fer rouge, quand la coupelle est en bon état, et on recommence l'opération; ou bien on pousse le feu et on transforme le platine plombifère en choux-fleurs bons à être fondus dans l'oxygène. Dans le premier cas, on rôtira le platine plombifère dans un moufle et sur des coupelles d'os ou de chaux; dans le second cas, on enlèvera la coupelle, on remettra dans le creuset du charbon pour remplacer celui qui a servi à la réduction de la litharge, on ajustera une nouvelle coupelle et on fera fonctionner encore l'appareil. Il faut remarquer que les petits barreaux de fer qui soutiennent la coupelle s'altèrent très-lentement, parce que, plongés au milieu d'une atmosphère réductrice, ils sont en contact avec du plomb, la litharge se réduisant au fur et à mesure qu'elle suinte au travers des pores de la coupelle.

Le plomb qui cœule par le trou S doit être très-mou et ne laisser qu'un résidu insensible lorsqu'on l'essaye par la coupellation au chalumeau. La durée de cet appareil, qui fonctionne très-bien, n'est limitée que par la destruction, au contact de la litharge ou de sa vapeur, des parois du creuset et du moufle. On fera bien de pratiquer un trou dans la partie postérieure du moufle, afin de verser dans la cheminée les vapeurs d'oxyde de plomb qui sont dangereuses, surtout quand elles renferment de l'acide osmique provenant de l'osmium d'iridium qui accompagne le minerai de platine.

1^{re} méthode.

III^e *Rotissage*. — Quand on extrait de la coupelle le platine plombifère en le coulant en lingotières à haute température, il n'est pas assez riche pour pouvoir être introduit immédiatement dans les fours en chaux et pour être affiné par l'oxygène. On doit le purifier par rôtissage et l'amener à cet état de choux-fleurs où le platine ne retient plus que 5 à 7 pour 100 de plomb.

On peut s'y prendre de la manière déjà décrite plus haut, c'est-à-dire en l'exposant en fragments de la grosseur d'une noisette à la chaleur et à l'oxydation dans un moufle très-chaud ; on le met sur une coupelle en terre d'os ou en chaux : celle-ci s'imbibe de la litharge qui se forme et qui ne se volatilise pas.

On peut encore introduire les fragments de cet alliage dans un grand creuset dont le fond est percé d'un trou : au-dessus de ce trou on met des morceaux d'os calciné, puis le platine plombifère, enfin un couvercle également percé d'un trou. Le creuset est placé sans fromage dans un fourneau à vent d'un bon tirage et chauffé d'abord au rouge, puis au rouge-cerise très-clair. Il se produit un courant d'air dans l'intérieur du creuset dont le fond percé repose sur les barreaux de la grille : cet air traversant les fragments d'os calcinés s'échauffe et vient oxyder le plomb de l'alliage placé au-dessus. La plus grande partie de la litharge ainsi produite se volatilise et s'échappe par le trou dont le couvercle du creuset est percé. Il faut éviter seulement que cette ouverture ne soit obstruée par des morceaux de coke, et surtout que le coke ne pénètre dans l'intérieur du creuset lui-même. Une autre partie de la litharge imprègne les fragments d'os calcinés et coule par le trou inférieur du creuset. On la recueille avec soin dans une cuiller placée au-dessous de la grille pour ne pas perdre de platine plombifère s'il s'en détachait ou s'en fondait quelque portion.

Le platine plombifère qui reste après cette opération est poreux, quoique très-dense ; il s'aplatit très-bien sous le marteau et possède la coulure de l'argent légèrement mat ; il ne contient plus que quelques centièmes de plomb, qui restent surtout à l'intérieur des morceaux.

2^e méthode.

Composition
des alliages,
coupelles
et rôtis.

Le plomb platinifère, retiré de la coupelle lorsqu'il est en fusion, mais au moment où il va se solidifier, contient environ 28 pour 100 de plomb. Rôti dans le moule après avoir été mis en fragments et amené à l'état d'un métal blanc et malléable à sa surface, il contient environ 10 pour 100 de plomb. Enfin les choux-fleurs obtenus en terminant à haute température le rôtissage dans la coupelle même où l'opération a commencé, ne contiennent plus que 5 pour 100 environ de plomb. Il faut noter qu'alors l'iridium se sépare souvent à l'état d'iridiate de plomb noir et cristallisé, qu'il faut éviter de perdre.

Plate-forme
pour
les petits fours.

IV° *Fusion du platine plombifère.* — Quand on n'opère que sur 4 ou 5 kil. de platine, il est bon d'avoir une petite plate-forme (Pl. III, fig. 5) mobile autour de deux tourillons comme ceux de la fig. 9 (Pl. I, *Annales des mines*, tome XVI). Cette plate-forme est munie de quatre rainures (Pl. III du présent mémoire, fig. 5) dans lesquelles glissent quatre équerres plates P, P, P, P en fer qui peuvent être fixées à volonté par des vis de pression V, V, V. Entre les équerres on place un four à chaux semblable à celui de la fig. 7 (Pl. I du t. XVI) qu'on maintient solidement en pressant contre ses parois les équerres dont nous venons de parler et en serrant les vis très-fortement.

Alliage.

On introduit les fragments de platine plombifère par le trou T (Pl. II du t. XVI, fig. 7), quand le four est bien chaud à l'intérieur; et on remplit le four peu à peu en entretenant une flamme oxydante qui chasse le plomb en fumées de litharge jaunes et extrêmement épaisses. Ces fumées ne cessent que lorsque, ayant rempli entièrement le four, on a prolongé la fusion pendant quelque temps. Les flammes qui sortent doivent être incolores et entièrement exemptes de l'odeur d'osmium qui dé-

paraît complètement. On coule alors le platine dans une lingotière de charbon de cornue ou de chaux; nous décrirons un peu plus loin ces appareils. La coulée se fait d'ailleurs très-facilement en approchant la lingotière de la gouttière D (Pl. I du t. XVI, fig. 7 et 8), et en relevant peu à peu la queue X (Pl. III du présent mémoire, fig. 5) qui termine la petite plate-forme sur laquelle est fixé le four en chaux.

Nous renverrons, pour les détails qui concernent cette fusion, à la description de cette opération faite déjà dans notre premier mémoire (t. XVI, p. 40, 41, 42).

V° *Traitement des crasses et des matières platinifères diverses.* — Les crasses ferro-cuivreuses, obtenues à la suite des attaques de minéral par la galène en creuset, contiennent des globules de plomb platinifère qu'il faut enlever mécaniquement autant que possible. Mais comme elles peuvent aussi renfermer un peu de minéral qui aurait échappé à l'action de la galène, il faut leur faire subir un traitement fort simple que nous allons décrire aussi complètement que possible, mais en avertissant le lecteur que les dosages que nous avons employés doivent varier considérablement avec la nature et l'aspect des matières sur lesquelles on opère.

Origine
et composition
des crasses.

En général il faut obtenir le platine allié au plomb dans une proportion de 1 environ de platine pour 3 de plomb, si l'on veut bien dépouiller les matières de tout le métal précieux dont elles peuvent être chargées. Il faut que la scorie au milieu de laquelle on veut réunir le métal fondu sous forme de culot soit très-fusible, par conséquent contienne beaucoup de litharge. Mais en même temps il faut que la scorie ne puisse attaquer les creusets dans lesquels on fait ces opérations, et nous

avons constaté que les creusets restent tout à fait intacts quand pour 3 parties de litharge on met 1 partie de sable ou de silice. Cette scorie, en outre, ne doit jamais être bulleuse quand elle quitte la surface du culot, sans quoi elle emporte mécaniquement de petites quantités de plomb.

Quand les crasses contiennent de la galène, on peut compter sur le soufre qui s'y trouve pour fournir une certaine quantité de plomb. Il faut se rappeler que 1 équivalent (16 grammes) de soufre peut, dans ces conditions, fournir 3 équivalents (312 grammes) de plomb, ou à peu près 20 fois son poids de ce métal. Quand les crasses seront dépouillées de galène, il faudra donc leur ajouter du charbon (1 gramme de charbon de bois donne 30 grammes de plomb).

Composition
du lit
de fusion.

La composition la plus habituelle de nos matières à fondre a été la suivante :

| | |
|---|-----|
| Sable siliceux | 100 |
| Litharges provenant de la coupellation des plombs platinifères | 200 |
| Crasses du traitement des minerais par la galène. | 100 |

On y ajoute le résidu du lavage des balayures de l'atelier qui contiennent du plomb ou du platine ou du minerai, et enfin la quantité de litharge et de charbon nécessaires pour obtenir le plomb du culot, quand les crasses ne contiennent plus de galène (on s'en aperçoit à ce qu'elles n'exhalent plus l'odeur de l'acide sulfureux lorsqu'on les chauffe au rouge sur une petite cuiller en fer).

Appareil
à deux creusets.

L'appareil destiné à ces fusions est d'ailleurs très-simple : on prend deux grands creusets de même taille, dont l'un entre dans l'autre à peu près de la moitié de la hauteur. Le creuset supérieur B (Pl. III, fig. 8) est

percé à sa partie inférieure d'un trou C. Le creuset inférieur D est muni d'un bec F, à l'aide duquel les matières scoriacées pourront s'écouler au dehors à cause de l'intervalle qui se maintient entre les deux creusets à l'endroit où ce bec existe. Quand on n'a qu'un seul de ces appareils à chauffer, on le dispose au milieu des charbons dans un fourneau ordinaire, sans le supporter par un fromage. Quand on en a un certain nombre, on les range sur la sole d'un petit four à réverbère dont la voûte est percée de trous placés au-dessus de l'ouverture de chaque creuset et par lesquels on pourra verser la matière à fondre. Ces trous se ferment par un tampon mobile, exactement comme dans les fours où l'on fond l'acier en réverbères. Au commencement de l'opération on obstrue le trou C par un gros morceau de verre et on emplit à moitié le creuset supérieur B avec le mélange à fondre. Quand l'appareil est bien chaud, la chaleur maximum ayant lieu à la hauteur du bec F, par suite de la place qu'on a donnée aux deux creusets dans le fourneau, le mélange se scorfie, le verre fond et laisse passer la matière contenant le plomb platinifère fondu et la scorie bien liquide. C'est dans le creuset inférieur que se fait la séparation de ces deux substances ; c'est dans le creuset supérieur que se prépare la fusion et qu'ont lieu les dégagements de gaz, de sorte que les bulles qui pourraient se produire ne pénètrent pas dans le creuset D. De plus, dans l'intervalle compris entre le trou percé au fond du creuset B et le bec F, la température est très-élevée, la scorie devient très-fluide avant de s'écouler en F et se dépouille entièrement de toutes les parties métalliques qui pourraient y avoir été entraînées. Le métal se réunit au fond du creuset D et la scorie se déverse, soit dans le cendrier du fourneau, soit sur la sole du four

à réverbère où l'on a ménagé un trou de coulée par où elle peut se répandre à l'extérieur. On remplit avec de nouvelles matières le creuset supérieur à mesure qu'il se vide, et quand on suppose que les creusets contiennent assez de plomb, on les enlève, on coule le plomb platinifère et on les remet immédiatement en place pour recommencer la même opération. Les creusets s'usent très-peu quand ils sont de bonne qualité et que la composition du mélange est convenablement établie. Les scories sont toujours très-brillantes et d'un rouge vif par suite de la présence de cuivre, qui se trouve en quantité très-notable dans tous les minerais de platine. Il manque seulement à ces scories un peu de silicate de potasse pour en faire le plus beau cristal de couleur oramoisie.

Matières
phosphatées.

On traite de la même manière les fonds de coupelle qui ont servi à préparer les plombs platinifères : il faut alors modifier la composition des matières à fondre.

| | |
|---|-------|
| Coupelles imprégnées de litharge, . . . | 1.000 |
| Litharges. | 2.000 |
| Charbon. | 17 |
| Sable. | 1.000 |
| Verre cassé | 2.000 |

On choisit de préférence les litharges qui ont passé à la fin d'une coupellation de platine et qui peuvent quelquefois entraîner un peu d'iridium quand on a poussé l'opération assez loin pour que l'iridate de plomb se sépare de la masse métallique sous l'influence d'une température élevée et d'un vent très-puissant.

§ III. *Méthode par coupellation sur une grande échelle.*

Les procédés que nous allons décrire ressemblent beaucoup à ceux qui viennent d'être exposés : les prin-

cipes des opérations sont les mêmes, les vases seuls dans lesquels on opère ont dû être changés.

1° *Attaque.* — L'attaque par la galène peut s'effectuer, même en grand, dans un creuset de terre, mais il vaut mieux procéder en four à réverbère dont la sole mobile est en terre d'os fortement battue à la manière des coupelles.

A. *Attaque en creuset.* — Le creuset dont nous nous sommes servis était chauffé sur la sole d'un petit four à réverbère dont la voûte portait une ouverture donnant directement au-dessus du creuset. Celui-ci avait pour dimensions :

| | |
|--|-------|
| Hauteur mesurée à l'intérieur. | 50°.0 |
| Diamètre à l'ouverture. | 24,0 |
| Diamètre du la base | 15,5 |
| Épaisseur la plus petite en haut | 2,0 |

La charge était de 3 kil. de matière (1). On a chauffé avec les précautions déjà décrites (2), on a enlevé les crasses avec une large spatule, et le plomb platinifère a été à la fin de l'opération puisé avec une cuiller en fer et coulé en lingotières. Le creuset une fois vidé pouvait servir à de nouvelles opérations.

Le creuset dont nous nous sommes servis était en plombagine, de sorte que le charbon de sa pâte mettait obstacle à la production de la litharge, et par suite à la désulfuration de la galène. Aussi les crasses étaient-elles sulfureuses, et lorsqu'elles ont été mêlées avec de la litharge et passées à l'appareil des deux creusets pour être scorifiées, elles ont donné beaucoup trop de

(1) Composée, comme on l'a dit plus haut, de

| | |
|---|-----|
| Minérai. | 100 |
| Galène. | 100 |
| Plomb à introduire pendant l'opération. | 50 |

(2) Voyez pages 7, 8, 9, 12 et 13.

plomb. Nous préférons de beaucoup à cette méthode celle qui va être décrite.

Four.

B. Attaque en réverbère. — Un petit foyer de 40 centimètres de profondeur, 27 centimètres de large, chauffant une petite sole carrée de 40 centimètres de côté, de 4 centimètres environ de profondeur moyenne, peut servir à l'attaque de trentaine de kilogrammes de platine au moins par opération, et comme chaque opération ne dure pas plus de quatre ou cinq heures, un pareil fourneau serait suffisant pour le traitement de 60 kil. de minerai par jour. Dans aucune fabrique on n'a journallement de pareilles masses à attaquer, à moins que ce ne soit pendant un temps limité et d'une manière exceptionnelle. On pourra adopter cette forme et cette dimension pour de plus grandes ou de plus petites quantités de platine, en ayant soin de creuser la sole plus ou moins profondément dans sa partie moyenne. Cette sole est faite avec un cadre de fonte tout fait semblable à celui qui est dessiné dans les *fig. 9* et *10* de la Pl. III; il a seulement des dimensions différentes : 10 centimètres de hauteur, 50 centimètres de largeur et 40 centimètres de longueur. En avant deux clavettes C, C maintiennent solidement une cloison en fer RR qui ferme en avant une partie de ce parallépipède creux. On y fait battre par un laveur de centres une coupelle très-solide et tellement compacte, qu'on ait de la peine à l'entamer avec la pointe d'un couteau. On fait sécher la coupelle sur un feu de braise couvert : les intervalles en forme de grille laissés sur le plancher du cadre de fonte facilitent beaucoup sa dessiccation, qui doit s'opérer sans qu'il se manifeste aucun fendillement dans la matière. On enlève les clavettes et la plaque de tôle placées en avant de la coupelle, et qui permettront par la suite de coupeller en

pratiquant une rainure, si on le juge à propos ; on introduit alors la coupelle dans le réverbère, en ayant soin d'en garnir les bords avec des briques sur une épaisseur de 10 centimètres, ce qui réduit la surface chauffée à un carré de 40 centimètres de côté. En avant de la coupelle on ménage une petite porte de travail placée juste au-dessus du bord de la coupelle, d'où l'on a enlevé la plaque de tôle et ses clavettes ; en arrière est un trou par où pénètre une buse en fer dont le diamètre est de $2 \frac{1}{4}$ centimètres et qui amène le vent d'un bon soufflet. Dans la voûte du réverbère est un trou fermé par une plaque de terre par où l'on introduira les matières à traiter.

Toutes ces dispositions sont, aux dimensions de la coupelle près, figurées dans la Pl. IV (*fig. 3*). Le foyer est à l'échelle : la coupelle seulement est trop étroite, parce qu'elle est destinée à une autre opération que celle que nous décrivons en ce moment : on y voit aussi le mode d'encastrement de cette coupelle dans les parois du fourneau, entre lesquelles elle a une certaine mobilité, puisqu'elle est posée sur des galets. Enfin on peut faire suivre la coupelle d'un second four où sont disposés des vases G, G dans lesquels se fabriquera l'oxygène, et qui seront chauffés par la chaleur perdue de l'opération principale.

On mélangera :

Charge.

| | |
|-------------------|-----|
| Minerai | 100 |
| Galène | 50 |
| Plomb | 50 |

Le minerai et la galène sont broyés et bien mêlés. Le plomb, qui sera toujours un peu platinifère, parce qu'il proviendra du traitement des *crasses* ou des résidus ou cendres platinifères, sera réparti dans la masse en petits fragments pesant 20 à 50 grammes.

On commencera par étendre sur la sole, de manière à la couvrir dans toutes ses parties,

Galène pulvérisée. . . . 25

On versera sur la sole toute la masse contenant le minerai, la galène et le plomb, de manière à lui donner la forme d'un cône un peu aigu. Sur le sommet de ce cône, et de manière à en couvrir entièrement la surface, on verse encore :

Galène pulvérisée. . . . 25

Réaction.

La charge ainsi disposée repose donc sur de la galène pure et se trouve également recouverte dans toutes ses parties par de la galène. On chauffe alors autant que possible en atmosphère réductrice ; lorsque toute la masse commence à rougir, on voit la réaction s'effectuer partout ; et la température s'élever par suite de la réduction de la galène au contact du fer des minerais. Cette opération terminée, on pousse le feu : le cône qui s'est durci et solidifié s'abaisse peu à peu, et au fur et à mesure que la chaleur augmente, la liquéfaction s'opère. On n'agit avec un rable d'argile qu'au moment où la masse est régulièrement pâteuse et parsemée de globules métalliques. En même temps que la chaleur augmente, les flammes deviennent oxydantes, et du plomb se forme aux dépens de la galène ; on voit également des *crasses* composées de sulfures de fer, de cuivre et de plomb paraître manifestement. On donne alors un peu de vent, tout en continuant à pousser le feu. Peu à peu les crasses augmentent, et à un certain moment, lorsque les litharges commencent à se maintenir, le bain peut bouillonner : ce qui n'a rien de bien dangereux, parce que tout le plomb platinifère qui pourrait être entraîné se dépose sur le pont

Oxydation.

qui sépare la coupelle du four à oxygène. Cependant il vaut mieux alors diminuer le vent de la buse et laisser l'acide sulfureux se dégager lentement et à la surface du bain. On finit par obtenir un bain métallique bien liquide, à la surface duquel la litharge persiste en mouillant sans les dissoudre les crasses de fer désormais oxydées qui se promènent à la surface du bain et ne diminuent plus de volume. On passe alors sur la coupelle un petit ringard en terre pour mélanger complètement toutes les parties de la masse métallique et y faire pénétrer tous les globules de plomb que l'on voit à la surface des crasses, et quand toute réaction est terminée, que la coupellation du plomb est franche, on enlève avec soin, au moyen d'une spatule de fer, toutes les crasses jusqu'à ce que la surface du plomb en soit tout à fait dépouillée.

Alors on peut ou bien enlever le plomb avec une cuiller de fer oxydée à sa surface, ou bien continuer la coupellation en faisant une rainure dans la coupelle, rainure qu'on approfondit au fur et à mesure que la surface du métal s'abaisse. Nous n'avons jamais opéré ainsi, et nous préférons avec une cuiller couler le plomb platinifère en lingotières et le coupeller dans un appareil distinct qui sera bientôt décrit. Dans ce cas la sole devient libre et l'on peut immédiatement recommencer une nouvelle opération. Cette sole peut servir un grand nombre de fois, même lorsqu'on l'a laissée refroidir. Seulement à la dernière opération, quand on l'a vidée du métal platinifère qu'elle contient, il faut l'imprégner de litharge en y jetant quelques kilogrammes de plomb pauvre qu'on oxyde rapidement par le vent du soufflet et à la faveur de la haute température développée dans le fourneau. Nous avons fait servir deux fois une sole ainsi refroidie.

Extraction
du plomb
platinifère.

Composition
de la galène.

La galène ou alquifoux qui nous a servi donne 84,5 pour 100 de plomb à l'essai. Ce plomb coupellé contient 50 grammes d'argent par 100 kil.

Dans cette attaque nous avons obtenu deux espèces de produits : 1° des plombs platinifères à coupeller ; 2° des *crasses* oxydées à traiter encore pour platine, à cause des globules de plomb entraînés par elles mécaniquement. Nous nous occuperons un peu plus tard du traitement de ces *crasses*.

Coupelle.

II° *Coupeilation des plombs platinifères.* — La coupelle que nous avons employée a été battue avec des cendres d'os dans un cadre de fonte en forme de caisse parallépipédique (Pl. III, fig. 9 et 10), dont le fond est une sorte de grille I, I. A la partie antérieure se trouve une plaque de fer P appliquée contre la paroi antérieure par des clavettes de fer C. C. Quand la coupelle est battue (1), on enlève les clavettes et la plaque de fer, et la surface de la coupelle se trouve mise à nu sur une surface de 1 décimètre carré environ. La figure contient les cotes nécessaires pour en calculer toutes les dimensions (2). Nous ferons remarquer que nous n'avons donné si peu de largeur à cette coupelle que parce que nous n'avions à y faire passer qu'une petite

(1) Cette opération est très-difficile et doit être confiée à un ouvrier habile. Nous devons en partie notre succès dans ces opérations à la complaisance de M. Gauthier aîné, qui a bien voulu nous donner l'aide de ses ouvriers coupelleurs avec un désintéressement dont nous sommes heureux de le remercier publiquement.

| | |
|--|------|
| (2) Dimensions du cadre : longueur | 5,0 |
| largeur | 26,0 |
| profondeur | 10,0 |
| Dimensions de la coupelle : profondeur au centre . . | 6,5 |
| épaisseur sur les bords. | 3,0 |
| Diamètre intérieur de la buse | 1,6 |

quantité de plomb, et que sa longueur était déterminée par les dimensions du fourneau de la Pl. IV, *fig. 3*, dans lequel elle doit être placée. Ce fourneau lui-même est destiné à la fabrication de l'oxygène et utilise les flammes perdues de la coupellation. La coupelle étant battue, on y ménage une cavité ellipsoïdale dans laquelle se trouvera le plomb à traiter. Cette cavité doit avoir une capacité telle, qu'elle se trouve à la fin de l'opération entièrement remplie de platine plombifère riche de 72 pour 100 de platine, le plomb platinifère devant être ajouté au fur et à mesure que la coupellation s'effectue, de manière à y déterminer un niveau constant de matière métallique. C'est la méthode anglaise, dans laquelle on n'a jamais besoin d'entamer les bords de la coupelle pour faire écouler les litharges.

La coupelle étant bien sèche, on l'introduit dans le four et on l'établit solidement sur des galets qui lui donnent une certaine mobilité. On recouvre toutes les parois saillantes de fonte avec des briques reliées à l'autel A (Pl. IV, *fig. 3*) et au mur de brique D. On prend les mêmes précautions en fermant les ouvertures antérieures et postérieures de la sole. Dans la paroi postérieure on ménage un trou qui laisse passer la buse B d'un soufflet, buse qui a 1,6 centimètre d'ouverture, et un trou P carré de la forme des lingots par où ceux-ci seront introduits sur la coupelle au fur et à mesure que le niveau du bain métallique diminuera.

La paroi antérieure, qui ne se trouve pas indiquée dans le plan de la Pl. IV, *fig. 3*, sera également fermée, excepté au point précis par lequel les litharges vont s'écouler et qui correspond à une gouttière très-peu profonde creusée dans la matière même de la coupelle et au milieu de la paroi antérieure. Toutes ces dispositions.

Four.

sont communes à notre procédé et au procédé ordinaire de la coupellation continue de l'argent. Pour le platine, comme on a tout intérêt à coupeller à haute température, on restreindra autant que possible toutes les ouvertures qui peuvent laisser affluer de l'air dans le four ou sur le bain métallique et les refroidir.

La voûte du réverbère est percée en K d'une ouverture assez large, fermée par un tampon en terre réfractaire. Elle est utile pour l'introduction des masses volumineuses de litharge qu'on a souvent intérêt à re-fondre dans la coupelle, quand on craint que les litharges n'aient entraîné les grenailles de plomb platinifère.

Enfin, la Pl. IV (fig. 5), nous montre le foyer F et le second four dans lequel sont placés des manchons G, G destinés à la fabrication de l'oxygène et dont la description sera donnée plus loin.

On chauffe le four à la houille dans les premières heures, puis avec un mélange de bois et de houille, et enfin avec du bois seulement quand la coupellation est en train.

Coupellation.

La coupelle étant ajustée et déjà chaude, on la remplit avec du plomb pauvre ou mieux avec des plombs platinifères d'une très-faible teneur qu'on obtient par le traitement des crasses, des cendres de l'atelier et dans l'appareil des creusets doubles qui est décrit un peu plus haut ou dans le four à manche dont il sera question un peu plus loin. Il est bon, en effet, d'imprégner la coupelle avec des litharges provenant de plomb presque pur. On n'introduit du plomb platinifère un peu riche que lorsque la coupelle est gorgée et que la litharge coule abondamment par la gouttière ménagée à sa partie antérieure. Lorsque le plomb pur est chaud, on donne en effet du vent, d'abord lente-

ment; puis on en augmente la vitesse au fur et à mesure que le plomb s'échauffe en brûlant, et l'on entretient le niveau de celui-ci en introduisant des lingots sur la sole. On les remplace bientôt par du plomb platini-fère, et l'on conduit la coupellation en ne s'inquiétant ni de la chaleur qui peut être très-grande sans inconvénient, ni de la vitesse du vent qui peut être considérable sans danger à cause de la longueur excessive de la coupelle. La vague de litharge perd bientôt de sa hauteur au fur et à mesure qu'elle s'éloigne de l'extrémité de la buse, et elle ne conserve plus que l'intensité nécessaire pour déborder la coupelle et passer pardessus la gouttière. Une opération de ce genre est bien plus facile à conduire qu'une coupellation de plomb argentifère, où la plus grande difficulté consiste à ne perdre que le moins possible d'argent par les fumées. Les fumées ne pourraient ici contenir que du platine *projeté* qui ne va jamais loin et resterait sur les briques de l'autel D, où on le recueillerait très-facilement, quand même on aurait exagéré au delà de toute mesure la vitesse de la coupellation.

Peu à peu la coupelle se remplit d'un alliage peu fusible et qui exige enfin un bon coup de feu pour y maintenir la liquidité et l'oxydabilité : alors elle doit être, à très-peu près, pleine. On interrompt le vent de la buse B, on clôt hermétiquement toutes les ouvertures du fourneau, et l'on ouvre le registre de la cheminée qui, dans toute la durée de l'opération qui vient d'être décrite, doit être fermée aussi complètement que le permet l'entretien de la chaleur. On chauffe vivement au bois, et lorsque le bain est bien chaud, on y puise le platine plombifère avec une cuiller de fer chaude ou avec une grosse tige de fer froide à laquelle s'attache le métal qu'on en détache par un coup sec

Extraction
du platine
plombifère.

frappé sur sa poignée. On vide ainsi entièrement la coupelle, mais dans l'atmosphère oxydante du feu de bois, et l'on n'y laisse que quelques choux-fleurs de platine adhérents à la partie supérieure de ses parois latérales ou quelques globules de platine plombifère. On n'a pas besoin de se préoccuper de ces petites quantités de matière qui enrichiront les plombs platinifères qu'on aura encore à y faire passer. En effet, dès que cette première coupellation est terminée, on peut emplir de nouveau la coupelle de plomb platinifère et opérer ainsi jusqu'à ce que la provision de plomb soit épuisée.

Refonte
des
litharges.

Quand on peut craindre que les litharges contiennent des grenailles, il est prudent, après une opération comme celle que nous venons de décrire, de les refondre toutes dans la coupelle encore rouge, en les introduisant successivement et au fur et à mesure qu'elles se liquéfient par le trou K. Lorsque le bain est bien liquide et la coupelle bien pleine de litharge, on y jette quelques morceaux de charbon dense comme le charbon de cornue à gaz (avec lequel on fait les éléments de pile) qui réduit un peu de plomb et facilite la réunion des grenailles. La litharge s'écoule par la gouttière au fur et à mesure qu'on en introduit, et cela avec une vitesse telle, que cette opération ne coûte presque rien tant en main-d'œuvre qu'en combustible. Mais elle ne doit être faite que lorsque l'on ne peut plus se servir de la coupelle, parce que celle-ci se couvre de fissures dans tous les points où elle a été mouillée par de la litharge, tandis que toutes les parties de sa paroi qui n'ont été touchées que par le plomb sont absolument intactes. Aussi la coupelle ne s'use-t-elle jamais que par sa partie supérieure. Quand on a fondu toutes les litharges, la coupelle en contient une couche plus ou

moins épaisse, au fond de laquelle se trouve du plomb platinifère. On abat le feu, en retirant les grilles, on ferme toutes les ouvertures et le registre du fourneau pour laisser le refroidissement s'opérer avec lenteur. Quand le tout est froid, on trouve la coupelle pleine de litharge exfoliée, qui s'en retire sous forme d'écaillés ou de larges lames transparentes, et un culot de plomb platinifère qui ne présente aucune adhérence avec la cendre d'os.

On démolit la coupelle, on met de côté toute la terre d'os encore pulvérulente pour la faire resservir, et l'on réserve toutes les parties imprégnées de litharge, qu'on traitera un peu plus tard pour en retirer une petite quantité de platine qu'elle a absorbé. Nous reviendrons un peu plus loin sur ce traitement, à l'article qui concerne les crasses, cendres, balayures d'ateliers, etc.

Dans la coupelle qui nous a servi, nous avons introduit :

Exemple.

| | |
|------------------------------------|-------|
| | k. |
| Plomb pauvre. | 30,00 |
| Plomb platinifère. | 36,58 |
| Litharge recueillie. | 43,00 |
| Platine plombifère obtenu. | 13,50 |

(matière métallique adhérente à la coupelle, peu considérable).

Le platine plombifère avait pour composition :

Composition
des
produits.

| | |
|------------------|-----|
| Platine. | 78 |
| Plomb | 22 |
| | 100 |

Les litharges de cette opération ont été repassées par la coupelle pour en séparer quelques grenailles, et surtout pour réunir toute la matière platinifère adhé-

rente à la coupelle, on a mis un peu de charbon sur la coupelle pour produire un peu de plomb, on a obtenu :

| | |
|----------------------------|--------------------|
| Litharge refondue. | 58 ^g ,0 |
| Plomb platinifère. | 1 ^g ,1 |

contenant :

| | |
|-------------------|--------------------|
| Platine | 62 ^g ,4 |
|-------------------|--------------------|

Ce qui indique bien que la quantité de grenailles emportées par les litharges a dû être absolument nulle.

Enfin, les litharges refondues pesant 36 kil., passées à l'appareil aux doubles creusets, Pl. III, *fig.* 8, avec le tiers de leur poids de sable et 5 grammes de charbon de bois par kilo, ont donné du plomb, laissant à la coupelle un résidu qui ne pèse que les 0,0006 du poids de la litharge et qui consiste principalement en argent métallique et un peu d'iridium provenant des osmiures sans traces de platine.

Il faut conclure de cette opération qu'aucune partie du platine n'a été entraînée par les litharges, et que celles-ci, sur 20 kil. de minerai, n'ont fait perdre qu'une quantité d'osmiure d'iridium égale au plus à 6 grammes, ce qui est absolument négligeable.

III^e *Rôtissage*. — Le platine plombifère qui reste comme résidu de cette opération contient encore 22 p. 100 de plomb. quantité beaucoup trop grande pour qu'on puisse économiquement fondre et affiner l'alliage dans l'oxygène. Nous lui faisons subir préalablement une opération intermédiaire que nous appelons *rôtissage*, et qui peut s'exécuter de plusieurs manières.

A. On peut introduire le platine plombifère dans des coupelles de petite dimension à base carrée ou circulaire, faites exactement comme les coupelles d'essayeur, mais très-profondes et présentant 10 à 12 cen-

Rôtissage
par fusion.

timètres de diamètre intérieur. Ces coupelles, placées dans des moufles chauffés à haute température au moyen de la flamme et dans un four à réverbère, comme celui qui est figuré dans notre premier mémoire (*Annales des mines*, 5^e série, tome XVI, Pl. I, fig. 4), sont portées au rouge cerise clair, et quand elles sont arrivées à la température où le platine plombifère peut fondre, on introduit celui-ci par gros fragments et avec précaution, de manière à remplir entièrement la coupelle. L'oxydation du plomb s'effectue alors sur le métal fondu et aux dépens de l'air qu'appelle dans les moufles imparfaitement fermés le tirage de la cheminée, avec laquelle ces moufles communiquent par les trous O, O' ménagés dans leurs parois. Le platine plombifère perd ainsi presque tout son plomb, qui s'imbibe en partie dans la coupelle, se volatilise en partie à l'état de litharge : il reste, après l'opération, du platine en choux-fleurs qui contient à peine 5 p. 100 de plomb, et qu'on peut fondre dans l'oxygène avec la plus grande facilité.

Bien souvent on trouve uniformément répandue à la surface du platine une poudre cristalline noire et pesante qui contient à l'état d'oxyde de rhodium RhO et d'iridiate de plomb IrO^2 , HbO la presque totalité du rhodium et de l'iridium appartenant au minerai. Cette opération ainsi conduite peut être utilisée, comme nous le verrons plus tard. pour obtenir du premier coup, par nos méthodes de fusion, du platine pur et exempt des métaux qui l'accompagnent.

B. On peut encore opérer le rôtissage autrement. On se sert soit de la coupelle en terre d'os, soit de morceaux de chaux parallépipédiques et légèrement creusés; on les introduit dans un moufle, dont on porte peu à peu la température jusqu'au rouge cerise vif, après

Rôtissage
sans fusion.

les avoir emplies avec le platine plombifère grossièrement concassé. Le plomb s'oxyde peu à peu à la surface des fragments, la litharge coule et se volatilise avant que la température soit assez élevée pour que le platine plombifère entre en fusion : cet affinage partiel et gradué se fait assez vite pour que le platine plombifère ne soit plus fusible désormais au moment où la chaleur est devenue maximum dans le moufle. L'alliage devient, après cette opération, aussi brillant que de l'argent : le platine qui est à la surface des morceaux grillés est presque pur et très-mou ; les parties centrales de fragments retiennent seules du plomb et d'autant moins que le rôtissage a été plus prolongé. La teneur moyenne en plomb de ces masses de platine rôti est d'environ 8 p. 100.

Traitement
des coupelles.

L'iridium et le rhodium ne se séparent plus dans ce procédé avec la netteté que nous avons souvent observée lorsqu'on coupelle à haute température des plombs platinifères qui restent fondus jusqu'à ce que la presque totalité du plomb ait disparu. Mais il arrive alors que les coupelles de chaux, agissant par leur matière sur l'iridiate de plomb, le transforment en iridiate de chaux et oxyde de plomb. Aussi faut-il bien se garder de perdre les coupelles de chaux mises hors de service. On les délite lentement ou on les laisse se déliter à l'air et on les soumet au lavage ; la chaux pure ou carbonatée est entraînée par l'eau, et la portion imprégnée de litharge et qui peut contenir de l'iridium reste au fond de la sébille ou sur l'augette. Cette chaux, imprégnée de plomb et un peu iridifère, sera ajoutée aux crasses et autres matières destinées à être passées à l'appareil des deux creusets déjà décrit (Pl. III, fig. 8). On aura bien soin également de recueillir les parties imprégnées de litharge des cou-

pelles en terre d'os : un peu de plomb platinifère et surtout d'iridiate de plomb peut s'infiltrer dans leur substance. On évite toute chance de perte en les broyant et les traitant comme il sera dit à la page 123 :

C. Enfin le mode de rôtissage le plus énergique consiste à chauffer le platine plombifère sur la sole d'un petit four à réverbère et en pleine flamme oxydante de bois sec dans les coupelles de cendres d'os ou de chaux dont on vient de donner la description. Au milieu de cette flamme, si le feu est bien conduit, l'oxydation marche avec une extrême énergie et les litharges se volatilisent ou s'imbibent dans les coupelles avec une grande rapidité. On peut même se passer de coupelles et rôtir directement sur une sole faite avec de la cendre d'os ou de la chaux fortement tassée. Un foyer de 40 centimètres de profondeur et de 27 centimètres de largeur avec un petit autel de 22 centimètres d'épaisseur suffit pour rôtir sur une sole de 40 centimètres carrés 40 à 50 kil. de platine plombifère à la fois.

Rôtissage
à la flamme.

Nous ne donnerons ici, pour ne pas allonger ces descriptions déjà si nombreuses, aucun détail relatif à la construction de ces petits fours à réverbère dont l'usage devrait, selon nous, se répandre dans tous les laboratoires de chimie minérale. Leur construction, d'après les cotes que nous venons de donner est si simple, que nous n'insistons ici sur la commodité de ces appareils dont, au laboratoire de l'École normale, nous nous servons dans un très-grand nombre de cas. Nous y chauffons des tubes de porcelaine, des creusets de toute dimension. On pourrait y faire des essais de fer en grand nombre à la fois. Si quelques-uns de nos confrères voulaient utiliser notre conseil à ce sujet, ils pourraient consulter la planche de notre premier mémoire (*Annales des min's*, 4^e série, tome XVI, Pl. I,

Fours
à réverbère.

fig. 1). Le four à réverbère représenté avec ses cotes dans cette figure, et qui sert à faire de l'oxygène au moyen de bouteilles à mercure, est précisément celui que nous avons employé pour nos rôtissages, pour chauffer les appareils à deux creusets figurés dans la Pl. III, *fig. 8*, du présent mémoire, enfin pour toutes les opérations dans lesquelles on emploie d'habitude le coke et un fourneau à vent. La flamme a cet énorme avantage de ne détériorer aucun des appareils qu'elle échauffe; les scories du coke sont au contraire très-dangereuses pour les creusets, les cornues en grès, les tubes de porcelaine, etc.

Le rôtissage à la flamme peut évidemment se faire d'une manière continue, à la condition qu'on chargera du côté du rampant de la cheminée les fragments de platine plombifère et qu'on les extraira du four lorsqu'ils auront été amenés progressivement jusque près de l'autel où la chaleur est maximum. Il est bien entendu que toute la substance de la sole imprégnée de litharge devra, lorsque la sole sera mise hors de service, être recueillie avec soin, broyée, lavée et mêlée aux crasses, scories, etc., destinées aux traitements à décrire ou déjà décrits pour en retirer le platine ou l'iridiate de plomb qui y seraient fixés mécaniquement.

IV° *Fusion*. — La fusion du platine plombifère convenablement rôté est une opération très-facile et très-peu coûteuse, parce qu'elle peut se faire dans des fours à fusion continue construits en chaux, comme ceux que nous avons déjà décrits dans notre premier mémoire. En effet, le platine plombifère n'exerce aucune action destructive sur les parois du four. La litharge qui s'y produit sous l'influence d'une température extrêmement élevée, en sort à l'état gazeux et n'a pas même le temps de mouiller les parois de la sole en con-

tact avec le platine plombifère ou de la voûte qui est aussi chaude que le platine lui-même. Il s'en condense seulement de larges lames transparentes dans les parties du four que la chaleur n'atteint pas.

Le four dans lequel nous faisons ces fusions a été décrit dans notre premier mémoire, et il est représenté dans la *fig. 7* de la Pl. I (*Annales des mines*, 4^e série, tome XVI). Il doit être ajusté sur une monture en tôle mobile, au moyen d'une charnière, autour du trou de coulée. Ainsi, si l'on veut bien se reporter aux deux *fig. 7* et *9* de notre premier mémoire, on aura dans la *fig. 7* la disposition du four de fusion avec le trou fait dans la voûte pour introduire le platine; on aura dans la *fig. 9* la dimension et la forme de la monture de ce four. On trouvera aussi dans le texte (p. 39, 40, 41 et 42) toutes les précautions à prendre pour fondre le platine. Elles sont les mêmes que pour le platine plombifère, si ce n'est qu'il faut toujours, pour celui-ci, maintenir la flamme du chalumeau oxydante, afin que le plomb soit chassé à l'état d'oxyde. On devra également introduire les fragments de platine à affiner, après les avoir un instant chauffés au rouge. On évite ainsi les projections de platine qui pourraient occasionner des pertes, si ces fragments étaient humides. Le fragment qu'on introduit tombe dans le bain métallique une fois que celui-ci est formé, y disparaît en développant des fumées jaunes et fort épaisses de litharge : dès que ces fumées se sont un peu éclaircies, on met un autre fragment, et ainsi de suite jusqu'à ce que le four soit plein. On chauffe encore quelque temps après la fusion complète, parce que les flammes vertes indiquent encore dans le platine la présence d'un peu de palladium, peut-être même du cuivre, si l'attaque par la galène a été incomplète, parce que l'odeur d'osmium

Fours

Affinage.

Coulée.

qui persiste après la disparition des flammes vertes indique la décomposition des dernières traces d'osmium d'iridium qui ont résisté à la coupellation. Quand tous ces signes d'impureté ont disparu plus ou moins complètement, on coule le métal affiné dans une lingotière parallépipédique faite avec quatre plaques de charbon de cornue assujetties au contact par du fil de fer. Le métal coulé dans du charbon ne donne pas de bons lingots; mais les lingotières en charbon sont très-maniables, peu coûteuses et, comme les lingots sont presque toujours destinés à la refonte, ce sont ces lingotières qu'il faut préférer dans cette opération intermédiaire.

L'entière disparition des flammes vertes et de l'odeur d'osmium n'aurait lieu, la plupart du temps, qu'après un chauffage très-prolongé, si l'on voulait l'obtenir dans ces fours à chaux qui se fendillent et dont les fentes se remplissent de litharges et d'oxydes volatilisés, que la flamme et la chaleur atteignent seulement au bout d'un temps fort long. Il vaut donc mieux couler le platine sans attendre que la flamme du chalumeau au sortir du four soit devenue tout à fait incolore, sauf à refondre le platine ainsi coulé. La fusion du platine est une opération si facile et si peu coûteuse, qu'on ne doit pas tenter de faire cette économie qui consisterait à affiner et à couler définitivement le métal du premier coup. Dans ce cas, il faudrait verser le platine affiné dans des lingotières en chaux dont nous donnerons plus tard la description.

Aussitôt que le four est vidé, on le remet dans la position horizontale, et, comme pendant la coulée on a diminué la vitesse des deux gaz, on tourne les robinets pour rendre la vitesse primitive et l'on introduit de nouveau platine dans le four. On recommence ainsi cette

opération aussi souvent que l'on veut. La seconde fusion, effectuée dans le même four en opérant sur les mêmes quantité de platine, consomme un volume de gaz presque moitié de ce qu'il faut pour la première opération, à cause de la lenteur avec laquelle la chaux s'échauffe à une profondeur convenable. Aussi faut-il calculer la grandeur de son four de telle sorte que la fusion complète de toute la provision de platine qu'on veut affiner s'opère en trois ou quatre opérations successives. En effet, un four à chaux bien construit et bien cerclé peut servir presque indéfiniment, à la seule condition qu'on n'interrompe pas les fusions et qu'on évite de froisser les parties saillantes de la chaux avec les instruments qui servent à introduire le platine. Quand on laisse refroidir le four après une ou deux manipulations successives, on peut le faire servir encore deux ou trois fois, mais à la condition de le conserver au milieu de la poussière de chaux vive. Il est vrai que nous n'avons jamais pris tant de précautions pour la conservation de ces appareils, qui se fabriquent si facilement et dont la matière a si peu de valeur.

Quand la chaux est siliceuse, elle s'altère un peu à la haute température que le gaz et l'oxygène développent par leur mélange : l'intérieur des creusets devient noir en s'imbibant en même temps d'un peu de litharge, d'oxyde de cuivre ou même d'oxyde de fer qu'on a introduits dans les fusions ou qui se trouvent dans la chaux. La matière devient spongieuse et quelques globules de platine pourraient bien s'y perdre. Après chaque opération du genre de celles que nous venons de décrire, on doit démonter le four, le déliter lentement ou laisser se déliter à l'air la chaux dont les morceaux sont colorés par le feu, les broyer finement et les laver pour retrouver les petites grenailles qui échapperaient à la recherche di-

Traitement
des fours.

recte. Le résidu du lavage doit être traité par l'acide muriatique bouillant, qui laisse ces petits globules parfaitement brillants et prêts à être ajoutés à une fonte nouvelle.

Ventilation.

Nous avons toujours effectué nos fusions en faisant entrer la flamme sortant du four dans un tuyau de poêle, horizontal sur une longueur de 50 centimètres, puis vertical et communiquant avec une cheminée d'un bon tirage, tirage qu'on modérait d'ailleurs au moyen d'un petit registre à charnière placé dans la partie verticale du tuyau. Tout le plomb volatilisé, tout l'acide osmique sortaient par cette voie du petit laboratoire où nous opérions et où nous n'avons jamais été incommodés par les vapeurs métalliques toutes les fois que nous avons usé de cet excellent moyen de les expulser. Nous avons ensuite retrouvé dans la partie horizontale de notre tuyau un grand nombre de petits globules microscopiques de platine mêlé à de la litharge. On retrouve aussi dans cette poussière métallique fort lourde, mais dont une partie à cause de sa ténuité va fort loin, du palladium, de l'argent et même de l'or. Le platine est projeté quelquefois en globules extrêmement fins pendant la combustion du plomb, mais surtout lorsqu'en tournant brusquement le robinet de gaz de l'éclairage, on rend subitement, et sans le vouloir, l'atmosphère du four réductrice. On voit alors au sein de la masse métallique un bouillonnement général, venant sans doute du déplacement de l'oxygène dissous dans le bain et qui ne peut plus s'y maintenir dès que la composition du gaz change à la surface du platine et surtout quand cette atmosphère devient réductrice. Les autres métaux, palladium et or venant du minerai, sont volatilisés ainsi que l'argent introduit par la galène qui n'en est jamais exempte.

Pour estimer la quantité d'oxygène exigé par l'affinage du platine plombifère dans les plus mauvaises conditions, nous avons soumis à l'expérience une matière dont la composition était :

Oxygène
dépensé.

| | |
|-------------------|-------|
| Plomb. | 13,2 |
| Platine | 86,8 |
| | <hr/> |
| | 100,0 |

Nous en avons employé 2^l,259, que nous avons fondus en une fois en dépensant 380 litres d'oxygène, avec une vitesse (insuffisante) de 300 litres à l'heure. La composition de cet oxygène était :

| | |
|----------------------------|-------|
| Acide carbonique | 0,7 |
| Azote | 8,2 |
| Oxygène | 91,1 |
| | <hr/> |
| | 100,0 |

La quantité d'oxygène nécessaire pour fondre et affiner 1 kil. de plomb platinifère est donc en maximum de 133 litres.

En continuant à opérer la fusion dans le même four, on descend à une consommation de 100 litres par kilogramme en maximum.

V° *Traitement des crasses, des scories et autres produits platinifères.* — Ces produits, d'origine diverse, sont assez nombreux; on obtient principalement :

1° *Crasses sulfurées* provenant du traitement incomplet du minerai par la galène. Ce produit doit provenir d'accidents faciles à éviter : il contient en quantités variables :

Nature
et composition
des crasses.

- Sulfure de plomb.
- Sulfure et oxyde de fer.
- Sulfure de cuivre.
- Grenailles de plomb platinifère ?
- Quelques grains de minerai ?

2° *Crasses oxydées*, produit régulier de fabrication :

| | |
|----------------------------------|-------------------------|
| Oxyde de plomb, | } dominants, |
| Oxyde de fer, | |
| Oxyde de cuivre, | |
| Silice, | } en petites quantités, |
| Chrome, | |
| Titane, | |
| Alumine, | |
| Zircone, etc., | |
| Grenailles de plomb platinifère. | |

3° Débris des creusets d'essai, matières siliceuses et plombeuses où l'on peut supposer un peu de platine.

4° Débris de coupelles en terre d'os imprégnées de matières métalliques; ils renferment :

Chaux,
Phosphate de chaux,
Litharge,
Platine plombifère en petite quantité.

5° Débris de coupelles en chaux, poudre enrichie par le lavage et contenant :

Chaux,
Litharge,
Platine fortement iridé en petite quantité.

6° Balayures d'atelier renfermant du platine, du plomb platinifère, du minerai et en général toutes les matières qui sont traitées, soit directement, soit indirectement dans la fabrication.

7° Cendres des foyers d'essai ou de fabrication dans lesquelles un accident a introduit des matières platinifères. On les lave préalablement et l'on ne conserve que les parties les plus lourdes restées dans la sébile.

8° Débris de fours en chaux imprégnés de matières oxydées par l'affinage du platine. Un lavage fait avec soin après pulvérisation et un traitement par un peu d'acide muriatique bouillant en sépare d'abord du platine métallique pur, qu'on réserve pour la fonte directe, et des substances oxydables très-nombreuses dans lesquelles on trouve :

| | |
|---------|-------------|
| Silice, | } beaucoup, |
| Chaux, | |
| Fer, | |
| Chrome, | } un peu. |
| Cuivre, | |
| Plomb, | |

A. *Traitement des crasses et des matières riches en platine.* — On les mêle avec :

Fusion
au
double creuset.

| | |
|--------------------|-----|
| Litharge | 200 |
| Sable | 100 |

On y ajoute une quantité de litharge et de charbon de bois pulvérisé (1 de charbon fournit 30 de plomb) nécessaires pour produire la quantité de plomb dont on a besoin, et on les passe à l'appareil à double creuset de la fig. 8, Pl. III, décrit à la page 98. Quand on veut y mêler les débris de coupelles d'os, on fait un dosage particulier pour ces matières et qui se compose de :

| | |
|-------------------------------|-------|
| Coupelles d'os imprégnée. . . | 1.000 |
| Verre concassé. | 2.000 |
| Charbon de bois | 17 |

Ce mélange doit être ajouté au premier dans la proportion de 2 de celui-ci et de 1 au plus du second. Le tout devient extrêmement fusible.

En général, le phosphate de chaux des coupelles enlève de la fusibilité à ces matières, et il est bon de faire préalablement un essai sur 100 grammes de ces

Essai
préliminaire.

substances prises régulièrement dans la masse totale et qu'on fond dans un petit creuset de terre. On observe :

1° La quantité de plomb produite, d'après laquelle on se règle pour la proportion de charbon à ajouter. Ce plomb est coupellé à part et indique la richesse totale en platine.

2° La fusibilité du mélange, d'après laquelle on détermine la quantité de la litharge à faire entrer dans le lit de fusion.

3° L'état du creuset : s'il est attaqué, on augmente la dose de sable siliceux : on en met une quantité telle, que le creuset ne soit plus altéré et que la matière conserve sa fusibilité (1).

4° On voit le mélange se boursoufler pendant la fusion, et l'on est guidé par cette expérience préliminaire sur les quantités de matières qu'il faut introduire à la fois dans le creuset supérieur (Pl. III, fig. 8), pour qu'elles ne puissent pas passer par-dessus le bord de ce creuset.

Dans une fabrication régulière et après une expérience de quelques mois, tous les dosages devraient devenir définitifs et ces essais préliminaires n'auraient plus d'utilité. Nous avons dû cependant nous astreindre à les exécuter un grand nombre de fois pour arriver à fixer les proportions du lit de fusion indiquées ci-dessus, lesquelles, d'ailleurs, pourraient être modifiées par la suite.

Exemple.

Pour donner une idée de la manière dont on exploite pour platine les fonds de coupelles imprégnées de litharge et renfermant un peu de plomb platinifère dans

(1) La litharge mêlée au tiers de son poids de sable siliceux n'attaque plus les creusets.

les fentes qui s'y forment, nous détaillerons le traitement, au moyen duquel nous avons extrait ce que pouvait contenir de précieux la grande coupelle qui a servi à toutes nos opérations :

| | | |
|--|---------------------|--------|
| La coupelle a été broyée, les parties imprégnées pulvérisées pesaient. | kilog. | 10,200 |
| On y a ajouté verre concassé. | | 20,000 |
| Litharge refondue (1). | | 52,000 |
| Sable siliceux. | | 11,000 |
| Charbon. | | 0,240 |
| Le tout mélangé et passé à l'appareil des deux creusets a donné : plomb platinifère. | | 2,800 |
| Ce plomb sur. | 19 ^g ,40 | |
| Donne à l'essai : platine fondu. | 0 ^g ,72 | |
| Soit pour les 10 kil. de coupelle imprégnée : platine. | | 0,1059 |

B. *Traitement des scories, litharges, débris de fabrication et autres matières très-pauvres en platine.* — Nous avons songé à utiliser les procédés de fabrication du plomb en four à manches pour traiter des matières très-pauvres en platine et ne valant pas même le passage au travers de l'appareil à double creuset de la fig. 8 (Pl. III) : tous les fragments de creusets qui ont servi à faire nos essais de platine et qui ont été touchés par de la litharge, tous les débris de sole, de four, de briques vitrifiées par de la litharge provenant de plomb platinifère. Cette matière hétérogène, soit pulvérulente, soit concassée en morceaux de la grosseur d'une noix, a été mêlée avec son poids de verre, un peu de calcaire et de chaux fluatée et passée à un petit four à manche dont la cuve carrée (voyez Pl. III, fig. 12)

Fusion au four à manche.

(1) Cette litharge renfermait 10 grammes d'un mélange d'argent et d'iridium; elle provenait d'une opération déjà décrite plus haut (page 42).

avait 30 centimètres de côté. Nous ne décrivons pas ici la construction de ce four à manche, qui ressemble exactement, aux dimensions près, à ceux qui servent pour le traitement des galènes et des cendres d'orfèvre. Quand on voudra en faire construire un semblable, on réduira dans les proportions convenables les dimensions des fours à manche ordinairement employés. Le vent fourni par un bon soufflet de forge était donné sans trop de ménagements, à cause du peu d'importance qu'il y a ici à volatiliser un peu de litharge ou à en passer dans les scories.

Ce four à manche nous a donné des scories à peu près dépouillées de plomb, du plomb platinifère et de la fonte de fer platinifère.

Le plomb platinifère a été coupellé avec des matières plus riches.

Fonte
platinifère.

Les fontes platinifères sont très-carieuses par leur composition et à cause de ce fait remarquable que le plomb et le fer étant en contact avec du platine, celui-ci s'allie de préférence avec le platine. Cette fonte contenait :

| | |
|----------------------------|-------|
| Fonte de fer p. d. | 78,4 |
| Platine. | 21,6 |
| | 100,0 |

Pour extraire le platine, on la mêle avec de la litharge et du sable, après l'avoir pulvérisée, car elle est très-cassante, et on la passe à l'appareil aux deux creusets (Pl. III, fig. 8). Voici la composition de la matière soumise à la scorification :

| | | |
|-------------------|------|-----|
| Fonte. | 500 | 1,0 |
| Litharge. | 3250 | 6,5 |
| Sable. | 750 | 1,5 |

On a obtenu : Plomb. 1615 grammes.
contenant Platine. 108,1

Le platine ainsi obtenu était singulièrement pur et doux : il contenait :

| | |
|-----------------------|---------|
| Platine p. d. | 99,75 |
| Iridium | traces. |
| Rhodium | 0,25 |
| | <hr/> |
| | 100,00 |

Il se conduisait au laminoir et à la filière comme le cuivre le plus pur et le plus ductile. Pertes de platine dans ces opérations.

Il est résulté de cette expérience qu'en réunissant tous les matériaux qui ont servi pendant près de huit mois à nos recherches, matériaux enrichis par les accidents de toute sorte auxquels nous avons été exposés comme tous les praticiens, nous n'avions laissé dans nos creusets, dans nos cendres, dans nos fours, etc., que 166 grammes de platine, en opérant sur 32 kil. de minerai, 16 kil. de platine de monnaie et 8 kil. environ d'iridium impur. Et encore chacune de ces matières ayant subi plusieurs fois les mêmes traitements au commencement de notre travail et à propos d'essais infructueux, il nous est permis de considérer ces 166 grammes comme provenant du traitement de plus de 80 kil. de platine. Il est clair qu'un tel résultat est la conséquence des propriétés précieuses du platine et des métaux utilisables qui l'accompagnent.

C. Petit four à manche pour essai. — Nous croyons Fusions en petit. devoir placer ici la description d'un petit appareil très-commode qui nous a servi à faire, sur une échelle moyenne, quelques essais sur les matières que nous avons traitées ensuite par le fourneau à manche.

On prend un creuset de 55 centimètres de hauteur et de 12 centimètres de largeur (voyez Pl. III, fig. 13), on tasse un peu de cendres d'os dans sa partie inférieure pour lui faire un fond plat incliné et l'on perce deux trous, l'un à l'opposé de l'autre, mais non pas sur

le même plan horizontal. L'un d'eux doit être placé juste au niveau inférieur du plan de cendres d'os, l'autre à 2 ou 3 centimètres au-dessus du premier. On fait arriver par le trou le plus élevé la buse d'un soufflet de lampe d'émailleur et l'on emplit le creuset entièrement de menu charbon de bois allumé. On donne le vent, et quand le charbon baisse, on charge alternativement avec du charbon de bois menu et avec les matières plombeuses à fondre réduites en petits fragments et mêlées grossièrement avec une forte proportion de borax. Bientôt, par le trou resté libre en face de la tuyère, on voit couler du plomb et une scorie liquide, et qui pour cela doit renfermer encore de la litharge combinée au borax fondu et en assez grande proportion. On peut avoir ainsi des scories fusibles à 400° ou 500°, qu'on recueille dans un petit creuset chaud et au fond desquelles le plomb platinifère se rassemble parfaitement. On conçoit bien en effet que la scorie soit chargée d'oxyde de plomb à cause du peu de largeur du creuset au point où le vent arrive en grande abondance par rapport au combustible à brûler et aux matières à fondre. Nous recommandons ce petit appareil aux chimistes qui s'occupent de métallurgie : il est très-commode pour les essais de ce genre. On peut encore l'employer parfaitement pour faire des attaques de silicates par les alcalis. On charge alors le silicate en petits fragments avec la quantité de carbonates de soude et de chaux nécessaire pour obtenir un verre très-fluide et soluble dans les acides. Quelques kilogrammes d'un pareil verre s'obtiennent en très-peu de temps et sans perte de matière.

Résumé.

En résumé, les opérations que nous venons de rapporter se composent pour l'exploitation du platine :

1° De l'attaque sur une coupelle ou sole en terre d'os

du minerai par la galène, ce qui donne du plomb platinifère et des *crasses* ;

2° De la coupellation du plomb platinifère sur cette sole même ou sur une coupelle spéciale, cette dernière s'exécutant sur la matière d'un certain nombre d'attaques ;

3° Du rôtissage des lingots de platine coupellé, opération qui s'exécute à la fois sur les produits d'un certain nombre de coupellations ;

4° De la fusion du platine plombifère ;

5° Du traitement dans l'appareil à deux creusets des *crasses* provenant des attaques. Cette opération s'applique en une seule fois aux produits d'un grand nombre d'attaques.

6° Après une campagne, il est bon de passer au four à manche tous les débris, cendres, balayures d'ateliers, etc., contenant de la litharge, du plomb, du platine ou pouvant en contenir.

7° Enfin le même four à manche, transformé en four à révivification, pourra réduire en plomb marchand de très-bonne qualité toutes les litharges et les scories riches provenant des coupellations et des fusions dans l'appareil aux deux creusets. Ce plomb devra correspondre à très-peu près au métal contenu dans la galène employée et couvrira par sa valeur une partie des frais d'extraction du platine.

§ IV. *Fusion directe des minerais de platine.*

Nous avons donné dans notre premier mémoire (1) quelques détails sur le mode de fabrication du platine

(1) Voyez *Annales des mines*, 4^e série, t. XVI, p. 489-494.

par un procédé de fusion directe qui laisse dans le métal affiné l'iridium et tout le rhodium que contient le minerai et qui en expulse le fer, le cuivre, le palladium, l'or, l'osmium et le sable. Nous avons expérimenté cette fois-ci sur une plus grande échelle et sur le minerai de l'Oural. La simplicité de ce procédé est telle, que nous avons seulement à faire une vérification des résultats déjà acquis et à constater quelques résultats numériques pour établir le prix de revient du platine ainsi obtenu.

1° *Essai du minerai.* — Dans une usine où serait établie l'extraction du platine par ce procédé, il serait essentiel d'avoir un mode d'essai expéditif fondé sur l'emploi exclusif des moyens qui servent à la grande fabrication. On peut, en effet, par la fusion directe, obtenir en moins d'une heure la teneur exacte d'un minerai en platine et iridium, en opérant comme il suit :

Essai par fusion directe.

On prend un petit four en chaux de la forme indiquée dans la *fig. 8* de la Pl. I (t. XVI) qui accompagne notre premier mémoire, et ayant à peu près 5 à 6 centimètres de diamètre intérieur et 3 centimètres environ de profondeur ; on y introduit 100 grammes de minerai choisi au milieu de la masse dont on veut avoir la composition moyenne et qu'on mêle avec 2 à 3 grammes de chaux vive broyée et criblée en fragments de la grosseur d'un grain de millet. On y plonge la flamme du chalumeau à oxygène et gaz de l'éclairage, et on porte peu à peu la température jusqu'au maximum en donnant toujours un petit excès d'oxygène. Le minerai entre bientôt en fusion, et, s'il a été mis en tas conique juste au-dessous du dard du chalumeau, on le voit se réduire en une ou plusieurs petites masses à la surface desquelles se produit une oxydation très-vive et une

scorification très-rapide. Le fer et le cuivre brûlent et il se forme un ferrite de chaux liquide qui pénètre bientôt dans les parois du four violemment échauffées. La flamme qui sort de l'appareil et qu'il faut diriger dans une cheminée d'un bon tirage, se colore fortement par suite de la présence de l'osmium et des métaux volatils que contient le minerai. On continue la fusion jusqu'à ce que l'odeur de l'osmium ait complètement disparu, en ayant soin de rendre de temps en temps la flamme un peu réductrice pour faciliter l'expulsion de l'osmium. On laisse refroidir le four, on enlève facilement tout le platine adhérent à la voûte qu'on gratte, en faisant tomber la poussière dans un vase contenant de l'acide muriatique. On fait bouillir également avec de l'acide muriatique concentré toutes les parties du four imprégnées de scorie et qu'on pulvérise. L'acide sépare une grande quantité de silice, du titane, et dissout de la chaux, du fer, du cuivre et du chrome. On lave les globules de platine avec de l'eau, on les sèche et on les refond dans un second four un peu plus petit, où l'affinage se termine et dans lequel on trouve un bouton de platine iridifère arrondi : le métal doit se détacher facilement de la sole, laquelle ne doit pas être attaquée. Cette seconde fusion étant prolongée jusqu'à complet affinage, il arrive souvent que la chaux est encore imprégnée de scorie. On enlève le platine qu'elle contient et qui est adhérent à la voûte avec les précautions qui viennent d'être indiquées, on le refond une troisième fois dans un four qui doit rester complètement intact et on le pèse avec les grenailles adhérentes à la voûte.

Le plus souvent il est inutile de toucher au platine qui s'est projeté contre la voûte du four. On pose celle-ci avec précaution sur une plaque de tôle propre, afin

d'éviter de perdre quelque parcelle de platine, et on change seulement la petite sole ou partie inférieure du four dont on extrait avec soin tout le platine par la pince et par l'acide muriatique. A la dernière fusion seulement on ajoute au bouton de platine qu'on trouve sur la sole tout le platine projeté sur la voûte, qu'on racle au-dessus d'un vase contenant de l'acide. On réunit tous les globules purifiés par l'acide muriatique bouillant, et on les pèse avec le culot principal. Cette petite voûte peut servir ainsi un grand nombre de fois, aussi bien que la sole de la dernière opération. Il suffit de les conserver au milieu de petits fragments de chaux vive. Le platine obtenu doit être très-malléable, quoiqu'un peu plus dur que le platine pur ordinaire.

Bouton d'essai.

Il faut avoir bien soin de laver à l'eau distillée les boutons de platine qu'on a fait bouillir avec de l'acide muriatique, parce qu'ils sont quelquefois creux à l'intérieur par suite du retrait du métal au moment de sa solidification, et de les faire chauffer jusqu'au rouge avant de les peser, pour que l'eau de lavage ne reste pas dans ces cavités.

Sa composition.

En traitant ainsi le minerai n° 3 en gros grains restés sur les tamis et dont il a été question à la p. 6 de ce mémoire, on lui a trouvé une teneur en platine, iridium et rhodium, de 85 pour 100. C'est de cette manière qu'a été établie sa richesse.

Sa composition est d'ailleurs, comme on sait :

| | |
|--------------------|-------|
| Platine, | 94,7 |
| Iridium. | 5,7 |
| Rhodium | 0,3 |
| | <hr/> |
| | 100,0 |

1^o Traitement du minerai. — Le traitement du minerai est calqué sur le mode d'essai que nous venons

de décrire. Les vases employés sont d'ailleurs les mêmes.

A. *Première fusion.* — On se servira d'un four en chaux de la forme indiquée dans la *fig. 7* de la planche de notre premier mémoire (*Annales des mines*, 4^e série, tome XVI). On ajustera ce four sur la plateforme à vis de pression figurée dans la planche jointe au présent mémoire (Pl. III, *fig. 5*), on mélangera le minerai avec 2 à 5 pour 100 de chaux criblée de la grosseur d'un grain de millet, et quand le four sera bien rouge à l'intérieur, on y versera ce mélange par portions de 100 à 200 grammes chaque fois et au fur et à mesure de la fusion, en l'introduisant dans le four au moyen de l'ouverture T (t. XVI, Pl. I, *fig. 7*), pratiquée dans la voûte et qu'on refermera sur-le-champ avec un bouchon taillé dans de la chaux caustique. Quand on aura ainsi fondu et en partie affiné 3 à 4 kil. de platine, on coulera le métal soit dans de l'eau pour le grenail-ler, soit dans une lingotière très-plate dont les parois seront faites avec du charbon de cornue. La largeur de cette lingotière devra être d'un demi-centimètre environ, pour que la plaque de platine puisse être facilement cassée ou laminée.

Le four étant ainsi vidé de platine, on recommence l'opération en introduisant du minerai par l'ouverture de la voûte et en fondant et affinant indéfiniment jusqu'à ce que les parois de la sole soient complètement imprégnées et corrodées par la scorie. On remplace cette sole par une autre, la voûte pouvant d'ailleurs servir fort longtemps. Le métal de première fusion ainsi obtenu est loin d'être pur, il est souvent cassant à cause du fer, du cuivre et de l'osmium qu'il retient encore. Il est composé de :

Four.

Fondant.

Fusion.

Coulée.

Opérations
subséquentes.Métal
de 1^{re} fusion.

| | |
|------------------|-------|
| Platine. | 91,5 |
| Iridium. | 6,9 |
| Rhodium. | 0,4 |
| Cuivre. | 0,8 |
| Fer. | 0,5 |
| | <hr/> |
| | 100,1 |

Grenailage
du platine.

Nous avons très-souvent grenailé du platine, et ce n'est pas une opération plus difficile que si l'on agissait sur de l'argent; il faut, pour le platine comme pour l'argent, prendre certaines précautions. Le vase en tôle dont on se sert devra avoir au moins 1 mètre de hauteur et être plein d'eau, le filet de platine fondu qu'on y verse pourra d'ailleurs être aussi volumineux qu'on voudra. Pendant cette opération, on pourra constater le dégagement d'une grande quantité de gaz facile à enflammer avec explosion au moyen d'une feuille de papier allumé. C'est un mélange d'hydrogène et d'oxygène provenant de la dissociation de l'eau. Si l'on coulait du platine dans de l'eau sous une faible épaisseur, le platine pouvant traverser sans se solidifier plusieurs décimètres d'eau, et les grenailles se soudant au fond du vase où on les reçoit, donneraient, comme nous l'avons vu souvent, une masse dure et compacte très-difficile à diviser en vue d'une seconde fusion. Bien plus les gaz explosifs pourraient s'allumer dans le sein même de l'eau, donner lieu à une explosion assez violente et occasionner des pertes de platine, comme cela nous est arrivé une fois. Les mêmes accidents peuvent se produire quand on grenaille de l'argent, et on les évite pour le platine comme pour l'argent en donnant à la colonne d'eau que traverse le métal fondu une hauteur d'un mètre au moins, comme nous l'avons recommandé plus haut.

Oxygène
employé.

La dépense en oxygène dans cette première opéra-

tion est assez difficile à évaluer, d'après nos expériences, à cause de leur imperfection. Nous avons compté sur notre habitude de manier le chalumeau, habitude acquise par plusieurs années d'exercice; et malheureusement quelques mois d'interruption dans nos expériences avaient suffi pour nous l'enlever presque entièrement. On en jugera par le résultat suivant qui a été obtenu dans la première tentative que nous ayons exécutée sur les minerais envoyés par le gouvernement russe :

| | |
|--|--------------|
| Diamètre intérieur du four. | 14 cent. |
| Profondeur de la sole. | 4 |
| Minéral grossier et passé au tamis (n° 2). | 3 kil. |
| Chaux vive en petits grains. | 100 grammes. |
| Oxygène dépensé | 823 litres. |
| Vitesse moyenne de l'oxygène à l'heure. | 398 |
| Oxygène pour 1 kilogramme de minéral. | 235 |

Une seconde opération faite dans un four de même capacité nous a donné :

| | |
|--|-------------|
| Minéral grossier et passé au tamis (n° 2). | 3 kil. |
| Oxygène dépensé | 561 litres. |
| Vitesse moyenne à l'heure | 600 |
| Oxygène dépensé pour 1 kil. de minéral. | 167 |

La composition de l'oxygène employé dans les deux opérations et extrait du manganèse était la même. Il contenait en volumes :

| | |
|---------------------------|-------------|
| Acide carbonique. | 0,5 |
| Azote | 9,1 |
| Oxygène | <u>90,4</u> |
| | 100,0 |

Cette seconde opération, incomparablement meilleure que la première, à cause de la moindre dépense en oxygène et surtout du degré d'affinage du platine,

doit être considérée néanmoins comme donnant encore un maximum. Si, en effet, dans le four qui était chaud après la coulée, on avait introduit de nouveau minerai, la quantité d'oxygène nécessaire pour exécuter cette seconde opération aurait été considérablement diminuée.

Cependant nous admettrons le chiffre de 200 litres par kilogramme de minerai pour établir le prix de revient de cette première fusion.

On remarquera que dans la première opération nous n'avons marché qu'avec une vitesse de 398 litres à l'heure, tandis que dans la seconde nous avons été jusqu'à 600 litres. C'est une des causes auxquelles nous attribuons la différence entre les deux consommations d'oxygène. Depuis cette expérience, nous avons toujours, dans des fours de 14 centimètres de diamètre, fait marcher l'oxygène avec une rapidité encore plus grande.

Si l'on opère sur de plus petites quantités, la dépense va, bien entendu, en augmentant. Ainsi, pour la fusion de minerai de platine, n° 2. 1^k,202

Nous avons consommé, oxygène. 349 litres.

Avec une vitesse de. 600 »

Oxygène pour 1 kilogramme. 290 »

La décomposition de l'oxygène était pourtant meilleure, car il contenait :

| | |
|------------------|-------|
| Oxygène. | 94 |
| Azote | 6 |
| | <hr/> |
| | 100 |

Ainsi, pour de plus grandes masses de platine, la consommation de ce gaz serait-elle bien diminuée.

Au surplus, la manière de conduire le feu et d'introduire le minerai influant considérablement sur des opé-

rations de cette nature qui, on le conçoit facilement, ne pouvaient être très-souvent répétées par nous : la matière nous aurait bientôt manqué, et nous devions la conserver pour des expériences qui nous paraissaient à l'avance plus douteuses dans leurs résultats et dont nous avons déjà donné la description. Ainsi, il faut peu de gaz et peu de chaleur pour commencer l'échauffement du four et du platine ; il faut activer la combustion et donner le plus de chaleur possible, quand la fusion commence. Enfin, il ne faut introduire du minerai nouveau que lorsque le bain métallique est bien formé et chauffé au delà de son point de fusion.

Voilà quelques-unes des remarques que notre pratique nous permet de consigner ici : mais il en est d'autres, un peu vagues par leur nature et dont il serait impossible de parler dans un mémoire scientifique : une expérience de quelques jours suffira pour les enseigner à un praticien intelligent.

Toutes les flammes qui sortent de ces petits foyers doivent être soigneusement envoyées dans un tuyau en tôle, communiquant avec une cheminée d'un bon tirage. Les fumées pourront être recueillies de temps en temps : elles devront contenir de très-petits globules de platine, entraînés mécaniquement, dont la quantité est presque inappréciable dans chaque opération, mais qu'on retrouve intégralement à 1 ou 2 décimètres de la bouche du four, un peu d'or volatilisé, si le minerai en renferme, enfin du palladium et de l'osmium.

Expulsion
des fumées.

B. *Deuxième fusion et affinage.* — On a intérêt à ne pas compléter l'affinage du minerai de platine dans le premier four à cause de la déformation de la sole sous l'influence de la scorie, et de la plus grande difficulté qui en résulte pour maintenir toutes ses parties à la même température. Aussi vaut-il mieux couler le métal dès

qu'il est aux trois quarts affiné et surtout bien fondu dans toutes ses parties. On obtient ainsi le métal de première fusion, soit à l'état de grenaille, soit à l'état de plaques minces cassantes ou malléables, en tous cas, faciles à mettre ou en fragments ou en lames épaisses et découpées en lanières.

2^e fusion
et moulage.

On se sert d'un four de grand modèle dont la voûte est percée d'un trou, si l'on introduit de la grenaille, ou tout à fait pleine, si l'on a des plaques à fondre. Dans ce dernier cas, on fait entrer le platine laminé par l'ouverture placée en avant du four par laquelle sortent les flammes. On laisse bien s'échauffer le four, on y met un peu de platine qui doit être bien fondu avant qu'on en ajoute d'autre, et, le four étant rempli, on ne coule que lorsque les flammes sont sans odeur et sans couleur. Le métal est alors moulé avec les précautions qui seront indiquées un peu plus loin, à l'article de la fusion des monnaies de platine. Cette première opération doit être suivie de plusieurs autres semblables, afin de profiter de la chaleur qui a pénétré les parois du four. C'est une source d'économie considérable, qu'il faudra bien se garder de négliger dans le cours d'une fabrication régulière. On en verra l'importance à l'article auquel nous renvoyons à propos de la fusion de grandes masses de platine.

Oxygène
dépensé.

Une seconde fusion de platine, opérée sur une matière mal affinée, nous a donné les résultats suivants :

| | I. | II (1). |
|---|--------------------|----------------------|
| | kil. | kil. |
| Platine grenailée. | 5,075 | 5,745 |
| Quantité d'oxygène employée. | 946 ^{lit} | 1.034 ^{lit} |
| Vitesse moyenne à l'heure. | 800 | 740 |
| Oxygène employé pour 1 kil. de minéral. | 186 | 180 |

(1) Cette seconde opération a été faite, comme la première,

Composition de l'oxygène.

| | I. | II. |
|---------------------------|--------------|--------------|
| Azote. | 8,2 | 9,1 |
| Acide carbonique. | 0,7 | 0,5 |
| Oxygène. | 91,1 | 90,4 |
| | <u>100,0</u> | <u>100,0</u> |

Nous admettrons un maximum de 200 litres d'oxygène pour opérer la fusion et l'affinage définitifs du platine extrait directement des minerais.

A la suite de cette seconde opération, la sole du four doit être très-peu attaquée, le métal doit être très-malléable et propre à tous les usages auxquels on destine le platine préparé par les procédés ordinaires.

Cependant, par précaution, nous avons toujours fondu trois fois le platine allié après l'avoir laminé, et la quantité d'oxygène employé dans cette dernière opération peut être estimée à 100 litres, de sorte que, pour fondre et affiner 1 kil. de minerai, qui donne 80 p. 100 de platine, il faut de 400 à 500 litres d'oxygène au maximum.

IV° *Traitement des débris de fours à fusion.* — Les fours qui ont servi à la fabrication d'une grande quantité de platine et surtout à la première fusion du minerai sont fortement imprégnés de scories : leur surface est criblée de cavités souvent assez profondes, dans lesquelles un peu de matière métallique pourrait échapper aux recherches directes. On commence par enlever toutes les parties intactes de la chaux, et l'on pulvérise les parties imprégnées ou seulement celles qui sont en même temps imprégnées de scories et fis-

État des fours.

avec un four froid. Nous n'avons jamais eu assez de matière pour faire plusieurs opérations de ce genre l'une à la suite de l'autre; mais nous verrons qu'elles présentent alors une grande économie de combustible.

Lavage
des scories.

surées ; on les lave à l'eau et l'on obtient une poudre pesante, composée de petits globules de platine qu'on fait bouillir avec quelques décilitres d'acide muriatique ordinaire pour en dégager toutes les matières scoria-cées qui pourraient y rester attachées.

Ces scories sont composées de :

Silice,
Titane,
Sesquioxyde de fer,
Alumine,
Sesquioxyde de chrome,
Zircone,
Chaux,
Magnésie.

On n'y trouve aucune trace des métaux précieux qui accompagnent le platine. Leur dissolution dans l'acide muriatique est accompagnée souvent de la séparation d'une matière cristalline dont l'examen sera fait plus tard.

Avantages
et inconvénients.

On voit que cette méthode directe est si simple, qu'on est tenté de l'adopter à l'exclusion de toute autre. Son seul inconvénient consiste dans la destruction des fours en chaux dont le prix cependant doit être considéré comme très-minime, à cause de la valeur intrinsèque très-faible de la chaux cuite et de la facilité avec laquelle cette matière se travaille, soit sur le four, soit avec les outils ordinaires, la scie, le ciseau, la mèche, les forets, etc. C'est une matière en même temps tenace et molle.

CHAPITRE II.

TRAITEMENT DES MINÉRAIS PAR VOIE MIXTE.

Procédé russe.

On a exposé partout et dans tous ses détails la méthode que Wollaston a introduite dans l'art de la préparation du platine ; mais on connaît moins les procédés

qu'emploie encore aujourd'hui la Monnaie de Russie. Nous allons les décrire sommairement, d'après les détails que nous devons à l'obligeance de M. Lissenko, capitaine au corps impérial des Mines de Russie.

On tamise le minerai, ou *platine brut*, comme on l'appelle à la Monnaie de Saint-Pétersbourg : les grains restés sur le tamis sont passés au mortier de fonte et pulvérisés. Plus la poudre ainsi obtenue est fine, plus l'attaque par les acides sera facile et plus la quantité d'acide nécessaire à la dissolution sera diminuée.

Bocardage.

On traite ordinairement 8 à 10 pouds de platine brut (128 à 160 kil.) à la fois, et on les distribue dans de grandes capsules de porcelaine placées sur un bain de sable : les capsules sont recouvertes d'un couvercle muni de trous pour empêcher les pertes : elles contiennent chacune 5 kil. de platine brut sur 8 kil. d'eau régale faite avec 1 partie d'acide nitrique à 35° Baumé et 3 parties d'acide muriatique à 20°. Dans les premiers moments la réaction s'établit d'elle-même, et la dissolution s'effectue à froid ; mais bientôt il faut chauffer, ce que l'on fait pendant trois jours consécutifs, depuis 6 heures du matin jusqu'à 8 heures du soir. La première eau régale est alors épuisée, on décante la dissolution de platine, on lave le résidu avec un peu d'eau, et l'on verse une nouvelle quantité d'eau régale dans les capsules : quand l'acide est encore saturé, on le remplace par de l'eau régale fraîche, jusqu'à ce que celle-ci ne dissolve plus rien. Ce procédé d'attaque nous semble inférieur à celui qui est adopté aujourd'hui en France et en Angleterre, et qui consiste à placer l'acide dans un pot de terre cylindrique, fermé à sa partie supérieure par un couvercle percé de deux trous munis de tubes : par l'un on verse l'acide, par l'autre s'échappent les vapeurs nitreuses chargées d'a-

Dissolution.

cide osmique qui sont très-dangereuses, et qui doivent être rejetées hors de l'atelier avec le plus grand soin. Le platine est distribué sur une série d'assiettes en porcelaine percées à leur centre d'un trou au moyen duquel on les superpose parallèlement à elles-mêmes le long d'un axe en porcelaine, de manière à donner à l'appareil entier la forme d'un guéridon à plusieurs étages.

Précipitation
par la chaux.

Quand on a épuisé entièrement le minerai, on réunit toutes les dissolutions acides, qui pèsent ordinairement de 50 à 55° à l'aréomètre de Baumé. On les étend avec de l'eau chargée de chlorure platinico-calcique provenant du lavage des dépôts de l'opération suivante, jusqu'à ce qu'elles marquent 35° Baumé. On y verse alors une quantité de lait de chaux telle, que la liqueur reste très-faiblement acide. Quand on neutralise la liqueur ou qu'on la rend alcaline, avec les oxydes de fer ou de cuivre, on précipite une notable quantité de platine; mais le métal dissous doit être évidemment plus pur.

Le dépôt produit dans la dissolution contient l'iridium, le rhodium, le fer, le cuivre et une partie du palladium à l'état d'oxydes : la dissolution elle-même renferme un peu de palladium et des traces des métaux du platine, mais surtout du chlorure platinico-calcique.

On recueille le dépôt sur des filtres en drap et on les lave avec de l'eau froide. Ces eaux de lavage servent, comme nous l'avons déjà dit, à étendre les dissolutions de platine brut qui pèsent 50 à 55° Baumé, avant de les traiter par la chaux.

Evaporation
des eaux
platinifères.

On évapore le chlorure platinico-calcique dans des capsules de porcelaine jusqu'à le réduire à la moitié de son volume et on le transporte dans des casseroles de

platine où on l'amène à sec. Le sel solide ainsi obtenu est concassé en petits fragments et calciné dans un moufle jusqu'à décomposition complète du sel de platine. A la sortie du moufle, cette masse de platine et de chlorure de calcium est pulvérisée et lavée avec de l'eau froide d'abord, puis avec un peu d'acide muriatique, jusqu'à ce qu'on l'ait entièrement dépouillée de tout le sel calcaire qu'elle renferme.

Mousse calcaire.

La mousse de platine ainsi préparée est soumise à l'action de la presse hydraulique et calcinée jusqu'au blanc dans des capsules de terre réfractaire. Enfin on la forge au marteau, en chauffant le métal de temps en temps dans un foyer alimenté par le charbon de bois. Le platine russe obtenu par ce procédé n'est pas très-pur ; on en trouvera l'analyse un peu plus loin, à l'article qui concerne la monnaie de Russie. Ce métal n'est pas non plus d'une qualité irréprochable, et les ustensiles de chimie qu'on fabrique avec cette matière ne valent pas les vases de platine d'origines française et anglaise.

Purification
et travail
des mousses.

Les précipités formés par le lait de chaux contiennent encore du platine, comme nous l'avons dit : on les traite par l'acide sulfurique, qui en sépare du sulfate de chaux. Dans la liqueur filtrée, on met du sel ammoniac, qui sépare du sel jaune ou chlorure ammoniac-platinique, que l'on calcine : le platine qui en résulte est aggloméré avec le métal provenant de l'opération précédente.

E Traitement
des dépôts.

La liqueur dont on a séparé le jaune de platine est traitée par le fer métallique, qui, avec le cuivre, précipite les métaux précieux de la mine, c'est-à-dire le palladium, le rhodium, l'iridium et un peu de platine. Le précipité, lavé à l'acide sulfurique, qui dissout un peu de fer, et, avec le concours de l'air, du cuivre,

laisse une poudre métallique que, dans notre premier mémoire, nous avons appelée *résidus précipités*. On en trouvera l'analyse à la page 95, tome XVI des *Annales des mines*, 4^e série. On les traite par l'eau régale, qui dissout un peu de platine et de l'iridium. La solution concentrée et mêlée avec du sel ammoniac donne un précipité de couleur foncée, qui, calciné, se change en un mélange d'iridium et de platine. Ce mélange, mis en digestion avec de l'eau régale faible, laisse dissoudre un peu de platine. La solution est traitée, comme celle du platine brut, par le lait de chaux, ainsi qu'il a été dit plus haut.

Iridium. °

Quant à l'iridium, ou plutôt l'oxyde d'iridium, dont il va être question un peu plus loin, on l'extrait des résidus de la première opération, ou osmiure d'iridium, par le procédé de M. Wöhler, qui est trop connu pour que nous ayons à le décrire ici.

Avantages
et inconvénients.

Dans le procédé russe, on évite la précipitation du platine à l'état de jaune de platine ou chlorure ammoniac-platinique, lequel n'est pas assez insoluble pour qu'on puisse espérer d'enlever par le sel ammoniac seul tout le platine qui a été dissous par l'eau régale, mais aussi l'on sépare avec moins de perfection les matières métalliques étrangères au platine, à moins de s'exposer à en perdre. C'est ce qui fait qu'il est bien plus difficile d'obtenir de bon platine par ce procédé que par la méthode de Wollaston.

Principes
de la méthode
nouvelle.

Procédé mixte. — Nous avons songé à appliquer un procédé nouveau très-expéditif, pouvant donner du platine d'une très-grande pureté, et qui nous paraît plus économique qu'aucune des méthodes par voie humide qui aient été proposées jusqu'ici. Il est fondé sur l'attaque des minerais par l'eau régale, l'évaporation et la décomposition des chlorures par le feu, enfin la sé-

paration par un simple lavage du platine réduit et de tous les métaux qui l'accompagnent, lesquels sont restés à l'état d'oxydes. Nous commencerons la description de cette méthode en donnant d'abord le mode d'essai des minerais de platine qui lui correspond.

1° *Essai des minerais par la voie mixte.* — On pèse 50 grammes de minerai qu'on dissout dans l'eau régale. On sépare la liqueur acide, par décantation, d'un dépôt métallique non attaqué, composé de sable et d'osmiure d'iridium. On lave ces osmiures, qui sont très-légers, sur un filtre qu'on sèche et dont on détache avec soin toutes les lames métalliques et non adhérentes d'osmiure d'iridium. On brûle le filtre, on ajoute ses cendres à l'osmiure d'iridium mélangé de sable qu'on pèse.

Dissolution.

Les chlorures métalliques sont mêlés avec 10 à 12 grammes d'acide sulfurique concentrés, évaporés à sec dans un creuset de porcelaine et séchés à l'étuve vers 120 à 150°. On enferme le creuset de porcelaine dans un creuset de terre, on garnit de leur couvercle ces deux creusets qu'on dispose dans un fourneau rempli de charbon de bois non allumé. On met le feu par la partie supérieure, et l'on fait rougir peu à peu et pendant quelque temps tout l'appareil. Lorsqu'il est refroidi, on retire le creuset intérieur et on le pèse avec ce qu'il contient.

Évaporation.

Calcination

Ce creuset contient du platine brillant et très-dense, absolument semblable à du minerai de Colombie; c'est du platine parfaitement pur : il renferme, en outre des oxydes d'iridium, de rhodium, qui n'ont pas été chauffés à une température assez élevée pour les réduire, du palladium, des oxydes de fer et de cuivre. On lave rapidement toutes ces matières, comme on ferait pour le minerai. Les oxydes se mettent en suspension et sont

Lavage
du platine.

enlevés par l'eau : le platine reste dans le creuset ; on le pèse dans ce creuset même, et la différence entre ce poids et celui qu'on a pris avant le lavage donne la proportion des oxydes métalliques et la proportion du platine, si l'on connaît la tare du creuset.

Traitement
des oxydes.

On laisse déposer les oxydes dans l'eau de lavage, on les traite par l'acide sulfurique moyennement concentré qui dissout le fer et le cuivre et des traces d'iridium ou de rhodium ; on pèse ce résidu insoluble qui donne le poids des oxydes de rhodium et d'iridium. En retranchant ce poids du poids total des oxydes, on a la proportion des oxydes de fer et de cuivre contenus dans le minerai. On détermine le cuivre directement par une lame de fer ou de zinc que l'on plonge dans la dissolution sulfurique ou bien par l'hydrogène sulfuré.

On trouverait le palladium en faisant bouillir le platine avec de l'acide nitrique concentré, le pesant avant et après cette opération. Le plus souvent on pourra se contenter, comme nous l'avons fait, de doser seulement le platine ainsi obtenu par lévigation.

Exemples.

Nous avons trouvé pour le minerai criblé n° 3 :

| | I. | II. |
|--|--------------|------|
| Platine. | 78,9 | 79,0 |
| Iridium. | 2,0 | |
| Sable et osmiure d'iridium. | 1,9 | 3,1 |
| Cuivre et fer, palladium p. d. | 17,2 | |
| | <u>100,0</u> | |

Le minerai tamisé n° 2 nous a donné par la même méthode :

| | |
|--|--------------|
| Platine. | 78,5 |
| Fer. | 11,2 |
| Cuivre. | 1,2 |
| Osmiure et sable. | 2,0 |
| Palladium, rhodium, iridium, p. d. | 7,1 |
| | <u>100,0</u> |

Le platine obtenu par lavage a été analysé par dissolution dans l'eau régale qui a laissé un résidu très-faible d'oxyde d'iridium ayant échappé à l'action de l'eau et qu'on voyait du reste encore en petites paillettes noires au milieu des grains de platine ; celui-ci une fois dissous a été précipité par le sel ammoniac et l'alcool : le chlorure double était d'un beau jaune et absolument pur. Nous avons obtenu ainsi :

Pureté absolue
du platine.

| | |
|---------------------------|-------------|
| Oxyde d'iridium | 0,6 |
| Platine. | <u>98,8</u> |
| | 99,4 |

Cette matière en petits grains d'une grande densité, introduite dans nos fours à la manière du minerai, nous a donné, après une première fusion, du platine d'une mollesse et d'une ductilité telles, qu'il ne pouvait, sous ce rapport, être comparé qu'à l'argent. C'est l'échantillon de platine le plus pur que nous ayons jamais eu entre les mains.

Dissolution.

II^e *Appareils pour le traitement en grand par cette méthode.* — La dissolution se fait dans les appareils ordinaires ; il vaudrait mieux se servir de vases en alliage de platine et d'iridium (1) contenant 25 à 30 p. 100 d'iridium, tels qu'ils sont fabriqués par MM. Desmoutis, Chapuis et Quenessen, et qui résistent parfaitement à l'action de l'eau régale, quand, après les premiers contacts avec l'acide, ils ont été martelés à plusieurs reprises. Ils se couvrent ainsi d'un alliage de

(1) Ces vases permettraient de dissoudre le minerai sous la pression de 1 ou 2 mètres d'eau, ce qui, d'après les expériences récemment publiées, facilite considérablement l'attaque et diminue la quantité d'eau régale nécessaire à la dissolution complète du minerai.

platine et d'iridium complètement inattaquable une fois ces précautions prises. M. Quenessen, qui nous a communiqué ce renseignement, attribue même la résistance absolue de ces vases à une couche d'iridium pur qui se serait formée à leur surface après la dissolution du platine. Quoiqu'il en soit, une fois le minerai attaqué, on sépare l'osmiure d'iridium par la décantation et l'on évapore lentement le chlorure de platine et des métaux qui l'accompagnent jusqu'à obtenir un commencement de décomposition. La poudre rouge ainsi obtenue est calcinée au rouge dans un grand creuset en terre ou en platine fermé, muni d'un col fixé sur la partie supérieure de ses parois et qui mène les gaz dans une cheminée, en retenant les poussières fines d'oxyde et de chlorure de fer qui sont entraînées quelquefois assez loin. On pourrait craindre qu'avec elles ne disparût aussi quelque parcelle des métaux précieux, tels que l'iridium et le rhodium, qu'on aura plus tard intérêt à rechercher avec les oxydes de fer et de cuivre. Une fois cette calcination opérée, on porte la poudre de platine dans une sébille et on la lave à la manière de l'or ou du minerai de platine lui-même. La poudre dense et brillante de platine pourrait être réunie par la compression; il vaut mieux la fondre immédiatement, ce qui est toujours moins coûteux et très-facile à cause de sa densité considérable.

Calcination
des
chlorures.

Lavage
du platine.

Dissolution
des métaux
communs.

Traitement des oxydes. — Les oxydes légers sont recueillis, mis en pâte avec de l'acide sulfurique concentré et chauffés à près de 500°; le fer, le cuivre, un peu de palladium, se dissolvent, et il reste de l'iridium et du rhodium mélangés qu'on calcine fortement dans un creuset de charbon de cornue entouré d'un creuset de terre, pour ramener les oxydes à l'état métallique et leur donner une grande compacité, ce qui

est un avantage dans les opérations auxquelles on doit les soumettre. En effet, ce qu'il y a de mieux à en faire, c'est de les mêler par fusion au platine pour obtenir des alliages qui sont manifestement préférables au métal pur.

III^e *Essais à tenter pour obtenir par voie sèche du platine chimiquement pur.* — Si l'on avait intérêt à obtenir du platine chimiquement pur, il faudrait coupler du platine plombifère, contenant du rhodium et de l'iridium à une température très-élevée. On sait, d'après ce que nous avons déjà dit, que le platine s'agglomère en choux-fleurs métalliques, tandis que l'iridiate de plomb et l'oxyde de rhodium se séparent sous la forme d'une poudre noire cristalline, qu'il est très-facile d'enlever au platine par un lavage fait à l'eau et avec la brosse; on détache ainsi tout l'iridiate de plomb qui pourrait adhérer en quelques points au métal. Ordinairement cette adhérence n'a pas lieu; il suffit de retourner la coupelle pour faire tomber tout l'iridiate de plomb.

Procédé
par voie sèche.

L'oxyde de rhodium et l'iridiate de plomb pourraient être utilisés simplement en les ajoutant au platine que l'on veut fondre et transformer en alliages. L'oxyde de plomb se volatilise, les oxydes des métaux précieux se réduisent et se dissolvent dans le platine à la température développée dans les fours en chaux.

Cette méthode que nous esquissons ici, nous n'avons pas pu l'étudier d'une manière sérieuse, faute de matériaux suffisants. Mais avec les détails que nous avons donnés déjà à propos de la coupellation du plomb platinifère et des appareils que nous avons décrits, rien ne serait plus facile que de faire les essais qui doivent précéder une exploitation métallurgique. Nous pensons que les coupellations devraient être

faites dans des mouffles chauffés violemment à la flamme, sur des coupelles en cendres d'os et en employant des alliages très-peu fusibles et par conséquent déjà très-riches en platine.

CHAPITRE III.

IRIDIUM.

Matière
première.

La matière première employée dans les recherches qui vont être exposées nous a été envoyée par le gouvernement russe sous le nom d'*oxyde d'iridium*. Ce n'est pas un produit pur ; mais c'est, il paraît, une matière dont on peut se procurer d'assez grandes quantités à la Monnaie de Saint-Petersbourg, et dont il était naturel de chercher les applications. Nous ne pensons pas que l'iridium puisse être employé aujourd'hui à un meilleur usage qu'à la fabrication de ces alliages si précieux de platine que nous avons proposés et qui commencent à s'introduire dans le commerce. C'est pour atteindre ce but que nous avons institué la série d'expériences dont nous allons donner la description.

Eau et oxygène.

1° *Essai et analyse de l'iridium brut.* — Cet oxyde d'iridium est une poudre noire tachant les doigts : le platine qui s'y trouve paraît être à l'état métallique et posséder une densité plus grande que le reste de la masse, car la composition de la matière brute ne nous a pas paru être la même dans toutes les parties de la boîte qui la renfermait : les parties inférieures contenaient un peu plus de platine que celles qui étaient à la surface.

Non homogène.

1° *Matières volatiles.* — Chauffé dans un creuset de charbon, l'oxyde d'iridium perd de l'eau et de l'oxygène, et peut-être quelque sel ammoniacal. On a désor-

mais une mousse non agrégée, pourvu qu'on n'ait pas chauffé à une température trop élevée.

2° *Matières solubles.* — L'eau enlève à la matière calcinée des sels solubles parmi lesquels on trouve du sulfate de chaux et beaucoup de sel marin, ce qui fait voir l'origine de cet iridium qui a été obtenu par le procédé de M. Wöhler appliqué aux osmiures. On trouve comme résultat de ces deux opérations :

Sulfate de chaux
et sel marin.

| | |
|-------------------------------|----|
| Matières volatiles. | 28 |
| Matières solubles. | 12 |
| Matières métalliques. | 60 |

100

3° *Ruthénium.* — Nous avons espéré trouver dans cet iridium brut une mine du ruthénium, ce qui aurait été pour nous bien précieux (1). Aussi avons-nous, dès le premier jour, traité 4^{kil},500 d'iridium brut par 1^{kil},300 de nitrate de soude et 2^{kil},500 de soude caustique en fondant le mélange dans une bouteille à mercure sciée à sa partie supérieure. La liqueur obtenue en reprenant la masse alcaline par l'eau était à peine colorée en jaune, et, en la saturant avec de l'acide nitrique, nous n'avons obtenu que quelques flocons de silice colorée en vert par des traces de chrome et peut-être de ruthénium. L'odeur de l'acide osmique, par exemple,

Absence
du ruthénium.

(1) Il faut bien dire que l'histoire de ce métal peut être considérée comme complète par suite des admirables travaux de M. Claus, à qui l'on doit, selon nous, en outre d'une découverte très-difficile à faire, la plus belle monographie qu'on ait publiée sur un métal nouveau. Nous-mêmes nous avons pu ajouter quelques observations sur les propriétés du ruthénium fondu ; mais nous aurions désiré indiquer l'emploi qu'on pourrait lui donner, si, ce qui n'est pas impossible, on en trouvait un minéral plus abondant que l'osmiure d'iridium.

était manifeste et démontrait la présence d'une petite quantité d'osmium dans l'iridium brut.

Dissolution
du platine.

4° *Iridium*. — L'iridium brut, calciné au rouge dans un creuset de charbon de cornue et lavée à l'eau, peut être entièrement dépouillé de platine par une longue digestion dans l'eau régale. Le résidu métallique peut être considéré comme de l'iridium à peu près pur, si on le calcine à une température extrêmement élevée dans un creuset de charbon. On le fond au chalumeau et on le pèse.

Sa séparation.

5° *Platine*. — La dissolution traitée par le sel ammoniac ou même l'ammoniaque, tant que la liqueur reste franchement acide, donne un précipité violacé contenant du chloroplatinate et du chloriridiate d'ammoniaque. On calcine ce précipité et on traite la mousse qu'on obtient par l'eau régale faible qui ne dissout que le platine, et celui-ci est précipité et pesé après la calcination à l'état de mousse. L'iridium qui reste est calciné et son poids est ajouté à celui qu'on a déjà déterminé dans la précédente opération.

Métaux restants.

6° *Palladium, rhodium et métaux communs*. — Ces métaux sont obtenus par différence. On peut d'ailleurs les déterminer dans une opération spéciale, qui sera décrite plus loin. On arrive ainsi aux nombres suivants :

| | |
|---|-------|
| Matières volatiles. | 28,0 |
| Matières solubles. | 12,0 |
| Platine. | 3,8 |
| Iridium. | 47,5 |
| Palladium, rhodium et métaux communs. | 8,7 |
| | <hr/> |
| | 100,0 |

Voie sèche.

On peut déterminer le platine par une méthode un peu différente et que nous ne recommandons pas, mais qui est intéressante par les produits qu'elle donne.

On prend :

| | |
|-----------------------|-----|
| Iridium brut. | 100 |
| Plomb. | 100 |
| Litharge. | 300 |

On mélange bien et on fond rapidement dans un creuset : il se dégage d'abondantes fumées de chlorure de plomb et on obtient un culot de plomb iridifère pesant 179 grammes et une scorie à la surface de laquelle se rassemblent des gouttelettes de chlorures et de sulfates alcalins fondus.

Le culot de plomb est coupellé, il donne :

Une poudre cristalline noire qui est de l'iridiate de plomb avec un peu d'oxyde de rhodium, et de petites masses métalliques brillantes qui sont du platine presque pur qu'on dissout dans l'eau régale et qu'on précipite par le sel ammoniac. On obtient ainsi :

| | |
|------------------------------|-------------|
| Platine. | 3,7 |
| Substances diverses. | <u>96,5</u> |
| | 100,0 |

Dans la liqueur platinifère on retrouve 1 pour 100 environ de rhodium et un millième de palladium.

7° *Palladium*. — Mais la meilleure manière de séparer ces métaux consiste dans l'emploi d'une troisième méthode que nous avons appliquée sur une grande quantité de matière. Nous avons pris :

Fusion
avec la litharge.

| | |
|-----------------------|-------|
| | gr. |
| Iridium brut. | 1,500 |
| Litharge. | 4,000 |
| Sable. | 1,000 |
| Charbon. | 0,168 |

Nous avons fondu le mélange intime de ces substances dans l'appareil aux deux creusets de la *fig.* 8

(Pl. III), nous avons obtenu 2^{kil},750 de plomb iridifère.

Dissolution
du culot.

Ce plomb, concassé en petits fragments, a été traité par l'acide nitrique étendu de son poids d'eau et bouillant jusqu'à ce que tout le plomb fût dissous. La liqueur nitrique contient :

Nitrate de plomb,
Nitrate de palladium,
Nitrate de rhodium,
Nitrate de cuivre.

Séparation
du palladium.

On a séparé la plus grande partie du nitrate de plomb par évaporation et cristallisation, en lavant les cristaux séparés avec un peu d'eau distillée froide. Dans la liqueur fortement colorée en jaune on a mis de l'acide sulfurique en quantité un peu plus que suffisante pour la précipitation du plomb qu'on a séparé par le filtre, et on a évaporé à sec, ce qui a permis d'enlever encore du sulfate de plomb. Il restait des sulfates acides de palladium, de rhodium et de cuivre, qu'on a traités par du cyanure de mercure, ce qui a donné du cyanure de palladium qu'on a calciné et pesé. La liqueur, séparée et évaporée presque à sec, a laissé déposer un sel mercuriel blanc contenant de l'acide sulfurique (ou sulfureux), du mercure, du rhodium et du palladium. Par la calcination, les éléments volatils ont disparu et il est resté un mélange des deux métaux qu'on a pesés, puis séparés l'un de l'autre au moyen de l'eau régale qui n'a dissous que le palladium.

Métaux restants.

8° *Rhodium*. — Le résidu du traitement par l'acide nitrique a été mis en digestion avec de l'eau régale, qui a dissous de l'iridium, du platine et du rhodium, lesquels ont été séparés par les procédés décrits dans notre premier Mémoire (t. XVI, p. 445). Il faut éviter

ici une cause d'erreur provenant de ce que l'eau régale dissout du plomb que les lavages n'enlèvent jamais entièrement à la masse métallique et spongieuse qui est imprégnée de nitrate de plomb.

9° *Fer et cuivre.* — On a dosé ces deux métaux dans le résidu de l'attaque (pour ruthénium) de l'oxyde d'iridium brut par le nitre et la potasse caustique au creuset d'argent. Cette dernière opération, combinée à la première, a donné les résultats suivants :

Résumé.

| | |
|-----------------------------|-------|
| Matières volatiles. | 28,0 |
| Matières solubles. | 12,0 |
| Platine. | 3,8 |
| Rhodium. | 1,8 |
| Palladium. | 0,4 |
| Cuivre. | 0,6 |
| Fer. | 0,7 |
| Iridium et perte. | 52,7 |
| | <hr/> |
| | 100,0 |

Si l'on voulait faire l'analyse complète de cette substance (à composition variable), il faudrait, après en avoir séparé les matières solubles et volatiles, la traiter par le nitrate de baryte et le bioxyde de baryum, par les procédés que nous avons indiqués dans notre premier Mémoire (t. XVI, p. 98). Mais de simples essais qui sont aussi expéditifs que le permet la complication de ces mélanges suffisent pour les opérations techniques qu'ils sont destinés à faciliter, et pour la fabrication des alliages; car il importe seulement de connaître la proportion d'iridium et de platine qu'on y introduira en employant directement l'iridium brut.

Autre méthode.

II° *CoupeUation de l'iridium et du rhodium.* — Nous croyons utile, avant de passer au traitement de l'iridium brut, d'exposer ici quelques faits curieux que nous avons observés en essayant d'appliquer la coupel-

Fusion avec le plomb.

lation à la purification de l'iridium et du rhodium et à la séparation des métaux communs qu'ils peuvent contenir : nous désirons aussi rendre compte de ce qui se passe pendant la coupellation de l'alliage ternaire de platine, d'iridium et de rhodium qu'on obtient en traitant le minerai de platine ou platine brut par la galène. Nous avons donc allié successivement l'iridium et le rhodium avec du plomb, et nous les avons coupellés séparément : pour l'iridium nous avons fondu ensemble :

| | |
|----------------------|------------|
| Iridium pur. | 5 grammes. |
| Litharge. | 100 |
| Charbon. | 2 |

Iridiate
de plomb.

On a obtenu un culot de plomb, qu'on a coupellé au rouge presque blanc. Il s'est formé une poudre cristallisée, brillante, qui se détache de la coupelle avec la plus grande facilité et qui a été analysée de la manière suivante après avoir été lavée à l'acide acétique fort.

Son analyse.

La matière a été chauffée dans l'hydrogène, où elle a pris feu en devenant métallique et en fournissant de l'eau. Traitée par l'acide nitrique, elle lui a abandonné du plomb qui s'est oxydé en donnant des vapeurs nitreuses ; puis on a calciné l'iridium à l'air, et on l'a de nouveau traité par l'hydrogène, ce qui a encore donné lieu à une petite perte et permis d'enlever un peu de plomb par l'acide nitrique. On a évaporé le nitrate de plomb dans un creuset de platine où l'on avait mis d'abord un peu d'acide sulfurique, et on a pesé le sulfate de plomb dépouillé d'un excès d'acide sulfurique par la calcination ; puis on a pesé l'iridium après l'avoir chauffé dans l'hydrogène et s'être assuré qu'il ne perdait plus rien. Nous sommes arrivés par cette méthode aux nombres suivants :

| | |
|------------------|--------------|
| Iridium. | 725 milligr. |
| Plomb. | 752 |
| Oxygène. | 176 |
| | <hr/> |
| | 1.653 |

et en supposant l'oxyde de plomb à l'état de protoxyde, on a :

| | Observé. | | Calculé. |
|------------------------|----------|--------------------------|----------|
| Bioxyde d'iridium. . . | 50,3' | IrO ² | 50,7 |
| Oxyde de plomb. . . . | 49,0 | PbO. . . . | 49,3 |
| | <hr/> | | <hr/> |
| | 99,3 | | 100,0 |

C'est, nous croyons, la seule combinaison bien déterminée par la cristallisation et une composition simple que l'on ait pu former entre l'oxyde d'iridium et une base. Nous avons analysé également l'iridiate de potasse; mais sa composition nous a paru jusqu'ici assez peu constante.

L'iridiate de plomb n'est pas attaqué par l'acide nitrique concentré. Chauffé au grand feu du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, il se décompose en oxyde de plomb qui se volatilise, et en iridium métallique qui se réduit et fond.

Du rhodium que nous avons extrait de l'oxyde d'iridium brut a été fondu dans un petit creuset avec de la litharge, du borax et du plomb : l'alliage coupellé au rouge blanc et *rôti* s'est transformé en une poudre cristalline qu'on a détachée de la coupelle et qui a été traitée par l'acide nitrique. Cette matière, chauffée dans un courant d'hydrogène, s'est réduite avec dégagement de lumière, et la perte de poids qu'elle a subie a donné l'oxygène qu'elle contenait. Dans l'acide nitrique le métal n'a laissé se dissoudre qu'une petite quantité de plomb dosé à l'état de sulfate après évaporation du nitrate de plomb, et quelques milligrammes de rhodium qui ont été recueillis et pesés. Le rhodium, après avoir

Oxyde d'iridium
des
coupellations.

été chauffé de nouveau dans l'hydrogène, a été dosé à l'état métallique. On a obtenu ainsi :

| | |
|------------------|----------------|
| Rhodium. | 1.408 milligr. |
| Plomb. | 35 |
| Oxygène. | 208 |
| | <hr/> |
| | 1.651 |

En considérant comme accidentelle la présence de cette petite quantité d'oxyde de plomb, on a

| | Observé. | | Calculé. |
|------------------|----------|-------------|----------|
| Rhodium. | 87,3 | Rh. | 86,9 |
| Oxygène. | 12,7 | O. | 13,2 |
| | <hr/> | | <hr/> |
| | 100,0 | | 100,0 |

C'est du protoxyde de rhodium.

Résumé.

Ainsi la coupellation d'un alliage de platine, de rhodium et d'iridium donne :

| | |
|-----------------------------|----------------------------|
| Platine plombifère. | |
| Iridiate de plomb. | IrO^2PbO . |
| Oxyde de rhodium. | RhO . |

Le platine métallique reste à l'état d'alliage compacte contenant 5 à 8 p. 100 de plomb. Les deux autres métaux sont à l'état de poudre cristalline qui peut être séparée mécaniquement du platine avec la plus grande facilité. C'est à cause de cette différence curieuse entre les produits de la coupellation de ces trois métaux que nous avons pu préparer du platine pur par voie sèche, mais pas en assez grande quantité pour que nous puissions encore décrire sûrement et avec détail les procédés, très-simples et très-faciles à trouver, qui sont fondés sur les propriétés que nous venons d'étudier. D'ailleurs il faut se rappeler que, tant qu'il y a du plomb dans la coupelle, l'iridiate de plomb et l'oxyde de rhodium ne peuvent se former en présence de ce métal plus oxydable. Ce n'est donc que pendant l'opération du rôtis-

sage, et quand les dernières portions de plomb disparaissent, qu'on voit la transformation s'effectuer sur la coupelle.

III^e Préparation économique de l'iridium métallique.

— Nous ne reviendrons pas sur les procédés de grillage et de fusion qui nous ont servi à transformer l'osmiure d'iridium en iridium pur, susceptible d'être allié au platine. On trouvera ces détails dans notre premier mémoire (*Annales des mines*, 5^e série, tome XVI, p. 128). Nous décrirons seulement la méthode qui nous a servi à purifier l'iridium brut de la Monnaie de Russie. Elle peut également servir de méthode d'essai pour ces matières.

On calcine au rouge l'iridium brut dans un creuset de charbon ; l'oxyde se réduit, le métal prend de la compacité ; on le lave à l'eau bouillante, on sèche la poudre, et on l'arrose d'acide sulfurique concentré qu'on fait chauffer jusqu'à son point d'ébullition : les sels solubles, le fer et le cuivre disparaissent dans ces deux opérations. Si l'on a déterminé d'avance la proportion de platine que contient le métal et qu'on veuille l'y laisser, il ne reste plus, après avoir lavé l'iridium, qu'à le chauffer au blanc soudant pour l'agglomérer fortement et permettre de l'introduire sans perte dans le four à chaux où on le fond avec les précautions qui vont être indiquées. Si, au contraire, on veut déterminer le platine ou l'extraire pour avoir de l'iridium pur, on traite la poudre métallique qu'on vient de laver à l'acide sulfurique par l'eau régale qui dissout le platine, et un peu d'iridium.

Les deux métaux se séparent l'un de l'autre dans la dissolution par les procédés déjà décrits. On en retirera encore un peu de rhodium, qu'on sait également isoler par les moyens décrits dans notre premier Mé-

Osmiure
d'iridium.

Expulsion
des sels
et métaux
communs.

moire (*loco citato*, p. 72). Il est vrai qu'il en restera également des traces dans la matière métallique qui a résisté à l'action de l'eau régale; si on veut l'en extraire, il faudra, avant de traiter l'iridium par l'eau régale, le faire digérer au rouge sombre pendant très-longtemps avec du bisulfate de potasse fondu, jusqu'à ce que ce réactif cesse de se colorer, ce qui est fort long et d'ailleurs fort inutile au point de vue des emplois qu'on doit faire de l'iridium dans la préparation des alliages industriels de platine.

Résumé.

En traitant ainsi l'iridium brut de la Monnaie de Russie, on obtient les résultats suivants :

| | |
|--|-------|
| Matières volatiles. | 28,0 |
| Matières solubles. | 12,0 |
| Oxyde de fer, de cuivre, et palladium. | 1,7 |
| Rhodium. | 1,8 |
| Platine. | 3,8 |
| Iridium et pertes. | 52,7 |
| | 100,0 |

On calcine fortement cet iridium avant de le fondre pour l'agglomérer.

IV° *Fusion de l'iridium pur.* — C'est dans la chaux et au moyen d'un chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, qu'il faut fondre l'iridium pur préalablement agrégé par la chaleur. Nous avons déjà décrit cette opération (*Annales des mines*, 5° série, tome XVI, p. 52); nous n'y reviendrons que pour parler d'une expérience vraiment curieuse que nous avons faite, et dans laquelle nous avons réussi à fondre et couler en lingotière une masse de 1805 grammes du métal qui est, après l'osmium et le ruthénium, le plus réfractaire que nous connaissions.

Four.

Nous avons employé un petit four en chaux de 8 à 10 centimètres de diamètre, monté sur la plate-forme

mobile de la *fig. 5* (Pl. III) du présent Mémoire. Cette plate-forme est supportée par deux tourillons mobiles autour d'un axe dont le prolongement passe par le trou de coulée du four en chaux, comme on le voit dans la *fig. 9* (Pl. I du tome XVI des *Annales des mines*). L'hydrogène était produit dans un appareil de Richemond contenant 150 kilogrammes de zinc en grosses barres, et constamment refroidi à l'extérieur. L'oxygène fourni par les gazomètres dont nous allons parler s'écoulait avec une vitesse de 1000 à 1200 litres à l'heure; et la hauteur du chalumeau au-dessus de la sole avait été réglée par une expérience préliminaire, de façon que le maximum de la chaleur tombât bien sur le centre du bain métallique. La lingotière était un parallépipède creux en chaux, dont la cavité avait 2 centimètres dans sa petite dimension. Elle était formée avec deux plaques carrées de 12 centimètres de côté et de 3 centimètres d'épaisseur, maintenues latéralement par deux petits prismes à base carrée de 2 centimètres de base et de 12 centimètres de hauteur. Le fond était formé d'un prisme de chaux taillée de manière à le clore entièrement. Cette lingotière, enfermée dans deux lames de tôle mince représentées à la *fig. 2* (Pl. IV) du présent Mémoire, était en outre fortement serrée par des fils de fer qui empêchaient ses diverses parties de se désunir. Elle était maintenue au-devant du trou de coulée par deux aides qui la portaient au moyen d'un barreau de fer assez long, au milieu duquel elle était attachée par un gros fil de fer. Quand la fusion de l'iridium a été complète, on a versé le métal dans la lingotière; celle-ci a été remplie, et le métal, pénétrant dans toutes ses parties, s'est moulé sur toutes ses parois avec tant de perfection, qu'on a pu retrouver à la surface du lingot la reproduction parfaite des coups de

Hydrogène
et oxygène.

Coulée.

Lingotière.

lime et des traits de scie dont la chaux était sillonnée.

C'est le plus beau spectacle que l'on puisse voir, que ce ruisseau de feu tellement ardent, que, pour l'opérateur le plus exercé, il y a une impossibilité presque complète de distinguer en même temps le métal et la lingotière. C'est pour cela que nous avons rendu immobile pendant la sortie du métal la position du trou de coulée du four en chaux. Cette circonstance enlève tout danger à des opérations auxquelles d'ailleurs on n'assiste pas pour la première fois sans éprouver des appréhensions, peu fondées il est vrai, mais bien naturelles, à la vue de ces masses éblouissantes. Nous devons dire que nous-mêmes et les personnes nombreuses qui nous ont aidés, nous n'avons jamais subi le moindre accident ni couru le moindre danger, après avoir fondu et coulé depuis plusieurs années, dans un très-grand nombre de circonstances diverses, des quantités de platine ou d'iridium dont la somme dépasse certainement 200 kilogrammes.

La quantité d'oxygène nécessaire pour fondre 1 kilogramme d'iridium peut être évaluée à 200 ou 300 litres au plus; mais il faut employer l'hydrogène pur et non le gaz de l'éclairage.

A ces températures, la chaux de nos fours acquiert aux endroits les plus violemment chauffés une compacité telle, qu'on ne peut méconnaître un commencement de fusion : il est vrai que la chaux grasse elle-même dont nous nous servons contient toujours de petites quantités de silice.

CHAPITRE IV.

• TRAITEMENT DU PLATINE DES ANCIENNES MONNAIES RUSSES.

Nous avons reçu 1 poud ou 16 kilogrammes environ de roubles laminés. Le métal sali par le laminoir et chauffé au rouge paraît aigre et se sépare souvent en feuillets qui indiquent une grande imperfection dans le mode de fabrication de ce platine, préparé d'ailleurs depuis fort longtemps et bien avant que l'on eût fait les progrès réalisés actuellement dans le travail de ce métal.

Matériaux.

I° *Essai et analyse.* — Le seul mode d'essai applicable à ces matières consiste à les fondre avec précaution et à les affiner dans l'oxygène; elles perdent environ 3 p. 100, proportion variable avec l'état de pureté et de pureté de ces pièces de monnaie. Pendant la fusion on constate la production de vapeurs de cuivre et d'osmium dont l'odeur caractéristique ne peut être méconnue.

Affinage.

L'analyse faite par les procédés déjà décrits donne les résultats suivants :

Composition.

| | |
|--------------------|--------|
| Platine. | 97,00 |
| Iridium. | 1,20 |
| Palladium. | 0,25 |
| Rhodium. | 0,50 |
| Cuivre. | 0,40 |
| Fer. | 1,55 |
| | <hr/> |
| | 100,90 |

L'aigreur du métal est due à la présence des métaux communs et d'un peu d'osmium qu'il est bien difficile de doser, tant sa proportion est petite dans le mélange.

II° *Fusion et affinage.* — Le seul mode de purification économique qu'il soit convenable d'appliquer à

Matières premières.

l'ancienne monnaie de platine est la fusion et l'affinage au chalumeau à gaz oxygène. Cet affinage se faisant d'ailleurs pendant et par la fusion, nous ne parlerons que de cette opération. Les détails que nous allons donner ne seront pas applicables seulement aux monnaies de platine, ils concernent en général les alliages quelconques de platine, et nous allons exposer nos expériences en faisant abstraction de la nature des matériaux qui nous ont servi et qui ont été : 1° la monnaie de platine; 2° le platine retiré du minerai par la fusion directe ou alliage naturel; 3° le platine fabriqué avec le minerai par la méthode de coupellation, fondu et laminé.

Fusion.

Nous ne parlerons également que de la fusion de grandes masses de platine, en renvoyant pour les quantités au-dessous de 8 à 10 kil. à notre premier Mémoire où cette opération est suffisamment détaillée (voyez *Annales des mines*, tome XVI, 5^e série, page 420).

Nous supposerons dans ce qui va suivre que l'on veuille opérer sur 20 à 25 kil. de platine à fondre et à couler en lingotière. Pour de plus grandes quantités on pourra se servir de ces appareils agrandis ou de deux et même plusieurs fours pareils dont on versera en même temps le contenu dans une seule lingotière, exactement comme on fait pour obtenir de grandes masses d'acier fondu en creusets.

Notre four est elliptique, sa voûte est percée de deux trous qui laissent passer les tubes de deux chalumeaux déjà décrits et de la même grandeur que pour de plus petites opérations. Le bout de ces chalumeaux est percé d'un trou de $2 \frac{1}{2}$ à 3 millimètres de diamètre.

Combustible.

Le combustible employé est du gaz de l'éclairage de la ville de Paris, dont nous n'avons pas fait l'analyse,

mais qui paraît contenir une assez forte proportion de gaz incombustible. L'oxygène provenait de la décomposition du manganèse. Emprunté à deux gazomètres, il avait une composition moyenne de :

Oxygène.

| | |
|------------------|-----|
| Azote. | 7 |
| Oxygène. | 93 |
| | 100 |

Le platine était en lames de 20 à 25 centimètres de longueur, de 1 centimètre à 1 centimètre et demi de largeur, de 2 millimètres d'épaisseur environ.

A. *Construction du four.* — La *fig. 11* (Pl. I) représente ce four à l'échelle désignée dans la planche; nous n'aurons besoin de répéter ici que les dimensions principales.

Four :
Dimensions.

Un cylindre elliptique en tôle forte, fermé à sa partie inférieure par une plaque de tôle munie à sa partie antérieure de deux rainures au moyen desquelles on le fixe avec des boulons à notre appareil à tourillons de la *fig. 9*, de notre premier Mémoire (voyez *Annales des mines*, tome XVI, Pl. I), servait de chemise pour la construction de cette sole. Ce cylindre peut être fermé en AA par des boulons qu'on ne serre que quand l'appareil est monté. On remplit le cylindre de tôle avec des morceaux de chaux taillés avec soin et qui s'ajustent exactement les uns contre les autres. Ces morceaux de chaux doivent avoir d'abord toute la hauteur du cylindre et le dépasser en haut de 2 centimètres environ. Le dernier morceau placé en C au trou de coulée doit en outre faire en avant une saillie de 2 ou 3 centimètres, de manière que le platine puisse couler à une assez grande distance de la chemise de tôle. On serre alors fortement les boulons A et avec une gouge on creuse facilement la sole du four

et le trou de coulée C qui doit en même temps servir à l'introduction du platine à fondre. Ce trou doit avoir 3 centimètres environ de largeur et 1 centimètre de hauteur ; il se relie à la sole par un petit rampant qui facilite la sortie du métal fondu.

La voûte est faite également au moyen de morceaux de chaux qu'on encastre solidement dans un cylindre elliptique en tôle de même base base que le premier, mais dont la hauteur est bien plus petite. La chaux doit dépasser en bas de 1 ou 2 centimètres cette ceinture de fer et, quand elle est fixée, on la maintient solidement en serrant les boulons AA placée à l'extrémité du grand axe de l'ellipse. La surface inférieure de ces morceaux de chaux est nivelée en l'usant par frottement doux sur une pierre calcaire plane et saupoudrée de sable fin. On peut, si l'on veut, la creuser légèrement avec une gouge pour augmenter l'espace qui sépare la voûte de la sole. Enfin aux deux foyers de l'ellipse on perce avec une mèche deux trous coniques par lesquels on introduira les extrémités des deux chalumeaux à gaz. L'enveloppe extérieure de ces extrémités, qui est en platine, ne devra pénétrer que d'une petite quantité dans la chaux, et le *bout* du chalumeau devra faire une saillie en avant de cette enveloppe afin que ce platine ne soit pas chauffé. Cependant le *bout* devra être encore contenu dans la chaux de manière à laisser un intervalle qui pourra varier entre 3 ou 4 centimètres, entre son extrémité et l'ouverture du trou sur la voûte. Cette distance est rendue variable au moyen de la vis de pression X.

Voici les dimensions que nous avons adoptées :

Chemise du four.

| | |
|---|----------|
| Grand axe des deux cylindres de tôle. | 38 cent. |
| Petit axe des deux cylindres de tôle | 24 |
| Hauteur du cylindre inférieur (de la sole). . . | 15 |
| Hauteur du cylindre supérieur (de la voûte). . | 5 |
| Épaisseur des tôles. | 0,2 |

Intérieur du four en chaux.

| | |
|---|-----|
| Grand axe de la sole creusée dans la chaux. . . | 26 |
| Petit axe de la sole. | 15 |
| Profondeur. | 6,5 |

B. *Conduite du feu.* — On ajuste l'une sur l'autre bien exactement les deux parties du four qu'on fixe d'une manière invariable au moyen de trois clavettes, l'une en EE, les deux autres en avant et en arrière de l'appareil, tel qu'il est placé dans la *fig. 11* du présent Mémoire (Pl. III).

Ajustement
des parties
du four.

On allume alors le gaz des deux chalumeaux, en donnant un peu d'oxygène, et on les introduit avec leurs flammes dans les trous qui leur sont réservés B, B (*fig. 11*). On règle ces flammes avec les robinets R des chalumeaux, et la hauteur des bouts du chalumeau avec les vis de pression X, X. On chauffe lentement l'intérieur du four en donnant progressivement accès aux deux gaz, et, quand la chaleur étant maximum, le platine se maintient en fusion sous les dards, on forme peu à peu un bain dans lequel on introduit du platine au fur et à mesure qu'il disparaît dans la masse incandescente. C'est à peine si on a la temps d'alimenter le four avec des lames épaisses de platine, quand l'opération marche bien ; mais il faut se souvenir que le platine nouveau doit toujours se liquéfier aux dépens de l'excès de chaleur communiqué au bain métallique répandu sur la sole. Nous avons chauffé dans un moufle les

Mise en feu
et fusion.

lames que nous introduisons rouges dans le four de fusion. Nous pensons que l'opération est facilitée par cette précaution.

Coulée.

Une fois que le four est rempli, on l'échauffe au delà du point de fusion, en diminuant un peu la proportion d'oxygène, afin que les gaz soient plutôt réducteurs qu'oxydants, pour éviter le rochage. Si l'on doit couler le platine dans une lingotière de fer, telle que celle qui sera décrite plus loin, on laisse un peu refroidir le bain, de manière qu'il soit à une température à peine plus élevée que le point de fusion du métal, et on le coule avec les précautions dont nous aurons occasion de parler. Si la lingotière est en chaux, ce que nous préférons beaucoup, le gaz étant redevenu légèrement réducteur, on peut couler très-chaud, sans aucun inconvénient. D'ailleurs, toutes ces questions appartenant exclusivement à la pratique et pouvant être résolues par un ouvrier habile avec beaucoup plus de perfection et bien plus rapidement que par nous-mêmes, nous n'insisterons pas sur ces détails. Dès que le four est vidé, on rend aux gaz leur vitesse primitive, et on remet de nouveau du platine dans le four, qui peut servir indéfiniment, parce qu'il n'est pas du tout attaqué. La seconde fusion s'opère alors avec une rapidité extraordinaire, comme on en jugera par les résultats de nos mesures, et la dépense d'oxygène qui est au moins moitié moindre.

Première fusion dans le four froid.

| | |
|-------------------------------|------------------------|
| Platine de monnaies. | 16 ^{lit} ,000 |
| Durée de l'opération. | 1 heure. |

Deuxième fusion dans le four chaud.

| | |
|---|------------------------|
| Durée de l'opération. | 20 minutes. |
| Platine iridié, provenant du traitement des minerais. | 14 ^{lit} ,200 |

Dans ces deux opérations, la vitesse des gaz était la même, et la pression dans le gazomètre de 12 à 14 centimètres de mercure.

Oxygène
dépensé.

| | |
|---|---------------------------|
| Platine fondu, en tout. | 50 ^{litres} ,200 |
| Oxygène dépensé | 1.900 litres. |
| En moyenne par kilogramme de platine. | 66 ^{litres} ,2 |
| Vitesse moyenne de l'oxygène à l'heure. | 1.328 litres. |

C. Moulage du platine. — Pour faire des lingots de platine destinés au laminoir, il faut prendre un grand nombre de précautions qui ont beaucoup d'analogie avec celles qui sont indiquées dans le moulage des lingots d'argent. Nous vepons de dire, en effet, qu'en général il faut faire la fusion dans une atmosphère un peu réductrice. On enlève ainsi l'oxygène dissous dans le platine; et cette remarque est tellement juste, que, lorsqu'à la fin on donne un trop grand excès de gaz combustible, le platine saturé d'oxygène exhale une multitude de petites bulles d'eau et d'acide carbonique qui produisent un petit frémissement et projettent hors du four une myriade de globules microscopiques qu'on peut recueillir à 1 ou 2 décimètres du trou de coulée. Ce phénomène est surtout remarquable après un affinage avec grand excès d'oxygène : il serait même dangereux de le déterminer en présence des oxydes dont se dépouille le platine impur, et qui restent dans le four à cause de leur fixité. Leur réduction pourrait, à son tour, s'effectuer au détriment de la qualité du platine.

Il faut éviter
le rochage.

Les lingotières peuvent être en fer qu'on oxyde à sa surface et qu'on frotte ensuite de plombagine pour éviter toute adhérence entre le platine fondu et le fer : elles doivent être massives et de forme telle, que le lingot soit au moins aussi haut que large et peu épais.

Lingotières
de fer.

Il vaut mieux, en général, les développer suivant la hauteur, afin de pouvoir plus facilement en détacher la *soie*, ou partie du lingot dans laquelle le retrait de la matière a laissé un vide. Ces lingotières doivent être munies de deux anses très-longues et très-solides, parallèles à la largeur et perpendiculaires à la direction du jet de platine qu'on va y introduire. Elles sont tenues par deux aides qui, pendant la coulée, impriment à la lingotière un mouvement de va-et-vient, afin que le platine fondu se répartisse bien également sur toute la surface, et surtout pour que le métal ne tombe pas toujours sur le même point de la lingotière ; sous l'influence de la chaleur sans cesse renaissante et du poids énorme du platine, elle finit par s'échauffer et se fondre à cette place. Nous avons coulé de très-beaux lingots dans des lingotières de fer, mais à la condition de couler *froid*. Dans certains cas où cette précaution n'avait pas été suffisamment gardée, il y a eu adhérence du lingot de platine et détérioration de la lingotière elle-même. On évite tous ces inconvénients en construisant cet appareil en chaux vive.

Lingotières
de chaux.

On prend deux lames de tôle plus ou moins épaisses, suivant les dimensions des lingots que l'on veut obtenir, on les plie sur l'enclume en leur donnant la forme indiquée par la *fig. 2* (Pl. IV), et telle, qu'en rapprochant les deux parties de cet appareil, elles constituent un parallépipède ouvert à l'une de ses extrémités. On y encastre deux grandes plaques de chaux vive ayant une épaisseur de 2 centimètres environ, et qui couvrent entièrement les deux faces les plus larges. Le fond et les parois latérales sont également garnis par des plaques ou des prismes de chaux qui maintiennent les plaques principales à la distance déterminée par l'épaisseur qu'on veut donner au lingot. On met toutes

tes parties en place, on rapproche les deux enveloppes de tôle qu'on serre fortement avec du fil de fer. On a ainsi disposé toutes les parties de la lingotière, de telle façon que le platine fondu introduit par la partie béante ne sera jamais en contact qu'avec de la chaux vive. C'est donc dans de la chaux que se fera le moulage : c'est pourquoi toutes les faces intérieures doivent être bien polies et dépouillées de poussière de chaux qui pourrait s'en détacher au moment où le platine les touche. Le platine s'y moule avec une telle perfection, que des empreintes de fossiles se remplissent souvent de métal qui en reproduit les parties les plus délicates. M. Quenessen, habile fabricant de platine, a moulé ainsi, dans le laboratoire de l'École Normale, du platine pur et du platine iridié qui ont donné au laminoir des lames de la plus grande beauté.

La difficulté que nous avons à surmonter, c'était de produire des lingots qui, passés au laminoir, donnassent des feuilles exemptes des bulles ou bouillons que la chaleur fait développer à leur surface. Sous ce rapport, le succès a été aussi complet que possible.

Enfin nous avons essayé de mouler le platine dans le sable des mouleurs, pensant qu'il pourrait y avoir quelque intérêt à produire du premier coup une pièce de platine avec tous ses détails, comme on le fait pour la fonte de fer ou de cuivre. Pour cela nous avons fait préparer par un mouleur en fonte de fer, et par les procédés qu'il emploie ordinairement, une roue dentée dont l'empreinte dans le sable devait ressortir en platine au moyen du métal fondu. La forme du châssis, la composition du sable, la préparation de la surface étaient exactement les mêmes que si l'on eût dû faire une coulée de fonte. Seulement, le moule était resté quelques heures de plus à l'étuve pour en assurer la

Moulage
en sable.

dessiccation. Le platine, fondu à la manière ordinaire, a été versé dans le trou de coulée; il a rempli tous les vides de la pièce, et le métal est venu se présenter à une seconde ouverture appelée *évent* qu'il a remplie entièrement, et où on a pu le voir rester liquide quelques instants encore après la fin de l'opération. Quant à la pièce, la roue dentée, elle était parfaitement venue. Une seule dent était imparfaite, et le mouleur garantissait qu'en changeant très-peu la disposition des diverses parties du moule, on aurait pu obtenir une *fonte* de platine aussi bien réussie que si on avait employé de la fonte de fer ou du cuivre. Cette roue dentée a été envoyée à Saint-Pétersbourg comme spécimen de cette curieuse opération. La surface intérieure du moule était scorifiée légèrement sur une épaisseur de 1 millimètre, mais elle avait conservé sa forme primitive sans aucune altération; et aucune parcelle de platine n'y était restée adhérente.

Ces détails suffisent pour montrer que désormais on pourra sans difficulté et avec une économie considérable produire des lingots de platine d'un poids quelconque et mouler le platine sous les formes les plus compliquées.

CHAPITRE V.

PRÉPARATION DE L'OXYGÈNE ET DE L'HYDROGÈNE.

§ I. *Oxygène.*

La fabrication de l'oxygène a exigé de notre part de longues études pour arriver, comme nous croyons y être parvenus, à produire de l'oxygène à bas prix, avec des appareils d'un emploi industriel et d'une manière continue. Nous avons dû successivement étudier tous

les modes d'extraction connus, parce que chacun d'eux nous paraît encore perfectible, et parce qu'il peut arriver que le procédé auquel on s'arrêtera varie d'un endroit à l'autre avec la facilité qu'on rencontrera à se procurer les matières premières et avec le prix de celles-ci.

Nous commencerons naturellement par l'étude du manganèse, comme source d'oxygène, parce que c'est la substance à laquelle nous avons dû avoir recours en premier lieu, puis nous examinerons, au point de vue de la production de l'oxygène, les sels divers et enfin l'acide sulfurique.

1° *Manganèse.* — Nous avons employé un grand nombre de variétés de manganèse, d'origine et de prix divers. Nous allons donner les résultats que nous avons obtenus, en décrivant successivement notre méthode d'essai et nos appareils de production en grand; enfin nous donnerons un aperçu du prix de revient de ce gaz précieux.

A. *Méthode d'essai.* — On prend une bouteille à mercure qui peut contenir de 4 à 5 kilogrammes de manganèse en poudre et fragments, on élargit l'ouverture taraudée placée à sa partie supérieure et on y fait ajuster un canon de fusil courbé à angle droit au quart de sa longueur et limé du côté de la culasse, de manière à présenter à cet endroit une surface légèrement conique. C'est cette extrémité enduite d'un lut composé de terre à poêle et de bourre de vache qu'on enfoncera à coup de maillet dans l'ouverture de la bouteille, que nous supposons emplie de manganèse pesé. On a pris le titre chlorométrique de la matière afin d'être renseigné approximativement sur sa teneur en oxygène (1).

Appareil.

(1) Il est bon de remarquer que l'oxyde rouge Mn^2O^3 donne

On place la bouteille à mercure dans un fourneau plein de coke qu'on allume et qui porte la température au rouge vif. L'oxygène se dégage et on le fait passer dans un flacon dont une tubulure porte un tube de sûreté, puis dans une solution de potasse : le premier flacon retient les eaux acides exhalées par le manganèse, la potasse retient l'acide carbonique; enfin le gaz purifié se rend soit dans un gazomètre gradué, soit dans un gazomètre tel que nous l'avons décrit et qu'il est représenté dans la Pl. I, fig. 5 de notre premier Mémoire. Dans ce cas, on met sur le trajet de l'oxygène un compteur à gaz susceptible de mesurer exactement son volume à 1 litre près. C'est de ce dernier appareil que nous nous sommes servis; il permet de mesurer les gaz dégagés sans perdre l'oxygène, qu'on envoie dans les gazomètres dès qu'il sort pur du tube qui termine le compteur : on ne perd que l'oxygène resté dans les appareils de purification à la fin de l'opération. Cet oxygène a le même volume que l'air qu'il a déplacé et dont le passage au travers du compteur a déterminé la quantité.

Compteur.

Résultats.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

| ORIGINE. | DEGRÉS chlorométriques. | LITRES D'OXYGÈNE pour 1 kilogramme. |
|--------------------------|----------------------------|--|
| | | litres. |
| Romanèche, n° 1. | 55 à 60° | 34,3 |
| Espagne, n° 2. | 61 à 63° | 40,0 |
| Pyrénées, n° 3. | 70° | 41,1 |
| Giessen, n° 4. | 75° | 50,1 |
| Piémont, n° 5. | 90° | 60,0 |

du chlore et ne donne pas d'oxygène, ce qui fait que le titre chlorométrique ne suffit pas pour déterminer la valeur du manganèse comme source d'oxygène.

Les trois dernières espèces de manganèse nous ont été fournies par M. Mangin, de Paris, et ont été choisies parmi les variétés non calcaires, ce qui est important au point de vue de la fabrication de l'oxygène.

Le n° 1, venant de Romanèche, dans le Morvan, est bien connu ; il est ferrugineux et accompagné de quartz et de chaux fluatée. Il revient à 10 fr. les 100 kil. Il nous a été donné par M. Merle, d'Alais, qui l'achète à ce prix.

Le n° 2, coûtant 16 francs les 100 kil. à Paris, doit avoir sur le carreau de la mine une très-faible valeur : nous n'avons pu savoir son origine précise. Ce serait une variété très-avantageuse, si l'on pouvait l'avoir en grande quantité. Nous n'avons pu à cet égard nous procurer de renseignements suffisants.

N° 3. C'est une variété très-belle, contenant beaucoup de rognons très-purs et très-bien cristallisés. Des morceaux noirs et compactes traités par l'acide laissent un résidu abondant, composé de sable et de matière argileuse. Ce manganèse vient de Bagnères-de-Luchon ou des environs. C'est celui qui nous a servi dans la plupart de nos expériences. Il vaut 18 francs les 100 kil. à Paris.

N° 4. Le manganèse de Giessen est celui qui sert dans tous nos laboratoires à la production du chlore : il nous a été vendu à Paris 27 francs les 100 kil.

N° 5. Piémont. C'est de Traverselle que vient ce manganèse d'une très-grande pureté et qui est très-recherché par les verriers. Il vaut à Paris 40 francs les 100 kil.

L'oxygène recueilli dans ces circonstances est loin d'être pur. Même quand on a pris toutes les précautions nécessaires pour expulser l'air des vases, on trouve encore dans les gaz recueillis une forte propor-

Composition
du gaz.

Azote.

tion d'azote. Nous les avons analysés en recherchant l'acide carbonique par la potasse et dosant l'oxygène par le réactif de M. Liebig, le pyrogallate alcalin de potasse, qui convient très-bien à ces déterminations. L'azote reste et on peut en constater les propriétés négatives de manière à ne conserver aucun doute sur sa nature. Voici les résultats de nos analyses :

| | N° 1. ROMANÈCHE. | N° 2. ESPAGNE. | N° 3. PYRÉNÉES. | N° 4. GIESSEN. | N° 5. PIÉMONT. |
|------------------|---------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| Oxygène. | 94,6 | 93,7 | 94,5 | 94,0 | 96,4 |
| Azote. | 5,4 | 6,3 | 5,5 | 6,0 | 3,6 |
| | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Tout le monde sait, depuis Scheele, que l'oxygène obtenu du manganèse contient de l'azote, et que ce gaz se dégage au commencement de la préparation. Berzelius avait même observé que le gaz du manganèse possède une légère odeur nitreuse. Cette odeur, que nous avons bien souvent observée, nous l'avions attribuée à la présence de l'ozone : mais comme le gaz recueilli à une époque quelconque de la préparation de l'oxygène contient toujours de l'azote, nous avons dû chercher dans le manganèse lui-même la matière très-stable qui fournit un gaz dont la présence pouvait être fort gênante dans nos opérations métallurgiques.

Les manganèses que nous avons examinés jusqu'ici contiennent tous de notables quantités d'eau. 60 kil. de manganèse de Giessen donnent 5 kil. d'eau, dont la réaction est sensiblement acide. Si l'on évapore cette eau après l'avoir exactement saturée avec de la potasse

pure, on obtient 15 grammes de nitrate de potasse et 5 grammes environ de chlorure de potassium. L'absence des nitrites dans les sels cristallisés nous fait penser que le chlore et l'acide hyponitrique sont les deux produits gazeux qui se sont condensés.

Il paraît donc bien probable que le manganèse doit contenir de l'acide nitrique, à moins que l'ammoniaque, subissant au contact de l'oxygène et du manganèse une combustion totale analogue à celle qui se produit dans la célèbre expérience de M. Kuhlmann, ne soit l'origine de l'acide nitrique condensé. Nous avons lavé, avec de l'acide sulfurique faible, 250 grammes de manganèse finement pulvérisé, et nous n'avons trouvé dans la solution que 4 milligrammes d'ammoniaque que les 2 litres d'eau distillée employés avaient bien pu y apporter.

En faisant bouillir 500 grammes de manganèse de Giessen pulvérisé avec 1 ou 2 litres d'eau et 10 grammes de carbonate de potasse, traitant la liqueur filtrée par de l'acide acétique en très-léger excès et faisant évaporer à sec, on obtient un résidu salin qui, lavé par l'alcool à 80 degrés et bouillant, lui abandonne du nitre qui cristallise par le refroidissement.

Enfin, en faisant digérer 500 grammes de ce manganèse avec de l'eau pure et évaporant la solution filtrée, on obtient un dépôt salin qui a la composition suivante :

| | |
|--------------------------------|--------------|
| Sulfate de chaux. | 103 milligr. |
| Chlorure de calcium. | 205 |
| Chlorure de magnésium. | 84 |
| Chlorure de sodium. | 174 |
| Nitrate de soude. | 353 |
| Nitrate de potasse. | 629 |
| | <hr/> |
| | 1.548 |

Acide nitrique.

Nitrates.

Chaque kilogramme de ce manganèse abandonné donc à l'eau 3^e,096 de substances solubles tout à fait neutres. On est averti de la présence des nitrates dans ces matières par une circonstance importante à observer dans l'analyse. Quand on veut chasser par la chaleur l'acétate et l'oxalate d'ammoniaque qu'on a introduits pendant l'opération, il se manifeste dans les derniers moments une vive combustion et une déflagration assez forte pour que, même en couvrant les vases avec un entonnoir, on ne puisse toujours éviter des pertes.

Origine
de l'azote
des manganèses.

On a de la peine à s'expliquer la formation du bioxyde de manganèse naturel qui ne se produit jamais par oxydation directe, et que nous ne pouvons obtenir dans nos laboratoires que par la décomposition de l'acide manganique et du nitrate de manganèse. Notre analyse nous ferait croire de préférence que le manganèse dérive du nitrate. De plus, le nitrate de manganèse neutre ou acide dissous dans l'eau et chauffé en vase clos vers 150° laisse déposer du bioxyde noir, miroirant, mamelonné comme certains manganèses naturels, mais nullement cristallisé. Cette expérience, que M. de Senarmont a faite et que nous avons répétée, étant rapprochée de la présence de l'acide nitrique dans le manganèse naturel, permettrait d'admettre l'opinion que nous venons de développer.

Opinion
de
M. Boussingault.

Mais M. Boussingault, qui a analysé un grand nombre d'échantillons de manganèse et qui y a trouvé (1) constamment de l'acide nitrique, attribue la présence de cet acide à l'infiltration des eaux pluviales et chargées de matières organiques au travers des terrains

(1) Voyez *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. L, p. 868 et 890.

dans lesquels se trouvent les gisements de manganèse ; il rend cette explication très-probable dans la plupart des cas qu'il a examinés, en montrant qu'effectivement l'acide nitrique se rencontre dans toutes les substances qui ont eu le contact des eaux météoriques.

Il y a d'ailleurs une autre considération qui tend à rendre cette question indécise. D'après l'analyse n° 4 des gaz provenant de la décomposition du manganèse de Giessen, en supposant que nous ayons complètement chassé l'air de nos appareils avant d'analyser le gaz, ce qui est à très-peu près exact, et d'après la proportion d'oxygène que nous avons extraite de ce manganèse, celui-ci devrait renfermer 3,6 p. 100 d'azote, tandis que l'analyse directe rapportée plus haut n'y constate que 1 millième d'acide nitrique. Il faut admettre que l'azote s'y trouve à un état particulier encore inconnu et qu'il faudrait rechercher par de nouvelles expériences. Nous admettons volontiers que nos déterminations, bien suffisantes pour un travail technique tel que celui que nous publions aujourd'hui, ne dispensent pas des recherches minutieuses que nous nous proposons d'entreprendre pour élucider cette question intéressante.

Au point de vue pratique, cette impureté du manganèse n'a absolument aucun inconvénient. Voici une expérience qui le prouve. Nous avons mêlé de l'oxygène avec un quart environ de son volume d'air et nous avons eu :

| | |
|--------------------------|-----------------|
| Platine fondu. | 10 kilogrammes. |
| Oxygène employé. | 1.200 litres. |

Composition de cet oxygène :

| | |
|------------------|-------|
| Oxygène. | 82,7 |
| Azote. | 17,3 |
| | <hr/> |
| | 100,0 |

Conséquences
de l'impureté
de l'oxygène.

Cette opération, faite en une seule fois, n'aurait pas beaucoup mieux réussi avec le volume d'oxygène employé en le supposant pur.

Gas
combustibles
produits
par
le manganèse.

En essayant le pouvoir comburant de l'oxygène au moment où il commençait à se dégager dans nos appareils, nous avons eu plusieurs fois une explosion très-violente. Nous ne pouvons expliquer cette explosion que par la présence de matières organiques mélangées accidentellement ou par fraude au manganèse. Il sera donc toujours prudent d'essayer les gaz au moyen d'une petite éprouvette quand on préparera de l'oxygène avec un manganèse qu'on n'aura pas encore expérimenté.

Four.

B. *Appareils de production.* — On trouvera dans la fig. 3 (Pl. IV) la coupe du four qui nous a servi en même temps à faire nos coupellations de platine et à préparer l'oxygène au moyen du manganèse. Quand on ne se servait pas de la coupelle, on remplissait avec des briques l'intervalle qu'elle doit occuper, de manière à prolonger l'autel jusqu'en D. Nous avons d'ailleurs constaté que la chaleur perdue de la coupellation était bien suffisante à la décomposition complète du bioxyde de manganèse.

Manchons.

On charge le foyer F avec de la houille. Dans la seconde partie du four on place à demeure quatre grands cylindres en terre de 20 centimètres de diamètre intérieur. Ce sont des manchons destinés à recevoir la flamme du foyer, fermés à leur partie inférieure par la portion de la sole sur laquelle ils viennent s'appuyer et à la partie supérieure par des briques convenablement taillées et percées d'un trou pour laisser passer le col des bouteilles que nous allons décrire. Ces quatre manchons sont reliés au massif supérieur du fourneau par des briques cimentées avec de la terre et qui forment la continuation de la voûte du réverbère.

Dans ces manchons on introduit des bouteilles en fonte munies d'une panse G, destinée à recevoir le manganèse, et d'un col C qui sort du manchon par un trou ménagé dans une brique mobile et servant de fermeture au manchon. Ces bouteilles elles-mêmes sont fermées par un obturateur conique en fer, ajusté sur l'ouverture des bouteilles et qu'on enfonce après l'avoir enduit d'un mélange de terre à poêle et de bourre de vache. L'obturateur est maintenu par des vis de pression VV qui le traversent et traversent également un collet TT ménagé à la fonte sur le col de la bouteille. Enfin l'obturateur porte un crochet K qu'il faut fixer au collet TT et auquel est attachée une corde. Celle-ci s'enroule autour d'une poulie et soutient un poids qui fait équilibre exactement au poids de la bouteille chargée des 20 kilogrammes de manganèse qu'elle peut contenir. Sans cette précaution les parois de la fonte rougie s'affaisseraient sur elles-mêmes et augmenteraient en diamètre au point de ne plus pouvoir sortir du manchon. On doit laisser 2 centimètres de jeu entre le manchon et la bouteille.

Bouteilles
de fonte.

Ces bouteilles ont 90 centimètres de hauteur totale, 16 de diamètre extérieur à la panse et 1 centimètre environ d'épaisseur. On ne doit les remplir de manganèse que jusqu'au point (déterminé par une première épreuve) où elles rougissent bien franchement. En adoptant les dispositions indiquées par notre figure, on pourra mettre du manganèse jusqu'au commencement du col des bouteilles.

Avant de faire fonctionner ces appareils, on les remplit d'eau pour s'assurer que la fonte n'est pas percée, puis on les charge de manganèse concassé dont les plus gros morceaux ne doivent pas avoir plus de 2 centimètres d'épaisseur. On ajuste alors un tube de fer

Dispositions
des pièces
de l'appareil.

tarauté L, qui se visse dans un trou muni d'un pas de vis qu'on a pratiqué à la partie supérieure du col de la bouteille un peu au-dessous du collet. On garnit les joints avec de la terre à poêle et du poil de vache, on ajuste les obturateurs avec les précautions déjà indiquées et on met les bouteilles en place dans leurs manchons. Avec des tubes de caoutchouc on fait communiquer chacun de ces tuyaux avec un petit barillet en cuivre tel que celui qui est dessiné dans la *fig. 6* de la Planche de notre premier Mémoire (*Annales des mines*, t. XVI, Pl I). L'eau condensée et le gaz s'échappent ensemble et, traversent un flacon tubulé à sa partie inférieure dans lequel l'eau se rassemble; le gaz se rend dans le laveur, dont nous allons donner une description détaillée, puis enfin dans le gazomètre.

Laveur.

Le laveur est une double caisse cylindrique en cuivre ou en plomb, composée de huit cylindres tous concentriques, en y comprenant le tube d'arrivée *dd'*. Celui-ci doit plonger jusqu'à la moitié de la hauteur de la caisse. La seconde cloison, terminée en *a''*, est percée de trous *e*, pratiqués sur un même plan horizontal et de 5 millimètres de diamètre : ces trous sont placés à un niveau supérieur de quelques millimètres à l'extrémité *d* du tube *dd'* d'arrivée. La quatrième cloison, terminée en *a'*, est de même percée de trous *e'* de 2 millimètres de diamètre et placés à quelques millimètres au-dessus du niveau des trous *e*. La sixième cloison *a* plonge jusqu'au fond de la caisse et clôt l'appareil par une fermeture hydraulique. Toutes ces cloisons paires *a''*, *a'*, *a* sont, ainsi que le tube d'arrivée *dd'*, fixées par des soudures bien jointes à la paroi supérieure *p* de la caisse, et une fois qu'elles plongent dans l'eau que celle-ci doit contenir, elles interceptent toute commu-

nication directe entre leurs cavités cylindriques. K est le tube de sortie des gaz.

Un autre système de cloisons cylindriques empêche aussi le mélange des liquides de ces différentes cavités. La cloison extérieure AA ferme la caisse, les cloisons cylindriques A', AA'', qui vont presque joindre la paroi supérieure p, en laissant pourtant un petit intervalle par où passeront les gaz, interceptent toute communication entre les diverses parties du liquide contenu dans la caisse. Ces cloisons A, A', A'', A''' sont toutes les trois soudées à la paroi inférieure P.

Des trous q sont placés à la partie inférieure de la paroi a. Un large trou O pratiqué dans la cloison A', et placé un peu au-dessous des ouvertures e qui donnent passage au gaz, fait communiquer le dernier intervalle annulaire avec le troisième. Celui-ci communique avec le premier intervalle annulaire par un trou O' placé à la partie inférieure de la cloison A''; enfin un trou O'', placé un peu au-dessous de l'orifice d, met le cylindre extérieur en communication avec le premier intervalle annulaire. Le liquide qui arrive par le robinet R peut s'échapper par le tube T et le robinet r : un indicateur de niveau N montre la hauteur du liquide dans l'intérieur de la caisse.

Le gaz arrivant par le tube dd' soulève le liquide laveur, passe dans le second intervalle annulaire par sa partie supérieure, traverse le liquide par les trous e, passe encore par la partie supérieure dans le quatrième espace annulaire, traverse une troisième fois le liquide par les trous e' et sort par le tuyau K pour se rendre dans le gazomètre.

Le liquide laveur, qui est ici de la soude caustique en dissolution faible, arrive par le robinet R, traverse les trous q, pénètre par le trou O dans le second inter-

valle annulaire réservé au liquide, fait le tour de l'appareil en descendant pour arriver au trou O' ; de là, il fait le tour de l'appareil en montant pour arriver par le trou O'' dans le cylindre extérieur, d'où il s'échappe en descendant au moyen du tube T et du robinet r .

Toutes les surfaces cylindriques qui cloisonnent les gaz a , $a' a''$, les tubes R et dd' tiennent à la paroi supérieure p et peuvent être séparées du reste de l'appareil, ce qui permet de partager celui-ci en deux parties distinctes, de l'ouvrir et de le nettoyer de temps en temps, s'il s'y est fait des dépôts. (Les cloisons A , A' , A'' , A''' tiennent seulement à la paroi inférieure R .)

Enfin le niveau L permet de donner à l'appareil une position horizontale, de manière que les gaz s'écoulant par tous les trous e , e' , e'' à la fois, le lavage s'effectue sur toute la surface des cloisons. L'appareil ne donne qu'une pression de 1 à 2 centimètres au gaz qui doit le traverser. Il porte en M un petit manomètre à air libre, qui permet de connaître la pression dans l'intervalle annulaire qui est en communication avec le gazomètre. Le manomètre placé sur le barillet qui reçoit directement la vapeur d'eau et l'oxygène donne la pression au sortir des bouteilles. Le gazomètre est construit de telle façon qu'on peut annuler la pression due au laveur : la pression indiquée par le manomètre m devra donc être un peu inférieure à la pression extérieure, et, dans l'indicateur de niveau, le liquide laveur devra s'abaisser un peu au-dessous de la partie moyenne de l'appareil. La limite des pressions soit en plus, soit en moins par rapport à la pression ambiante qu'on peut communiquer au gaz arrivant par dd' , est mesurée par une colonne du liquide laveur égale à la moitié de la hauteur totale de l'appareil. On construira donc celui-ci en tenant compte de cette circonstance. Le laveur

dont nous nous sommes servis avait 55 centimètres de haut, ce qu'on peut voir d'ailleurs d'après les cotes qui sont jointes aux planches.

Gazomètre — Le gazomètre (Pl. IV, fig. 1) dont nous nous sommes servis est en tôle forte de 2 à 3 millimètres d'épaisseur, rivée avec soin dans tous les joints. C'est un grand cylindre de 1^m,10 de hauteur, et de 1^m,60 de diamètre. Les deux parois horizontales sont réunies par un grand nombre de tirants en fer dont quelques-uns seulement sont représentés sur la figure.

Construction.

Un trou d'homme placé à la partie supérieure laisse passer deux tubes munis de robinets, dont l'un LL mène le gaz jusqu'à la partie inférieure du gazomètre, dont l'autre MM, très-court, donne issue à l'oxygène quand on veut s'en servir. Un gros robinet à soupape SS, portant 5 centimètres de diamètre et terminé par un large tube de caoutchouc, donnera issue à l'eau (dont on suppose le gazomètre plein) quand on voudra introduire l'oxygène, et accès à l'eau d'un réservoir de 2 ou 3 mètres d'élévation quand on voudra se servir de l'oxygène.

La pression donnée au gaz dans le laveur et par suite dans l'appareil entier dépendra de la différence de niveau entre les extrémités L du tube d'arrivée du gaz et de l'extrémité T du large tube de caoutchouc, qu'on relèvera un peu à son extrémité pour lui donner une courbure et empêcher la rentrée de l'air. On peut également le faire plonger dans une terrine au-dessus de laquelle l'eau débordera pour se rendre au dehors. On pourra donc remplir le gazomètre de gaz sous une pression quelconque : mais en général on s'astreindra à détruire seulement la pression due au laveur et au barillet, de manière que le gaz sortant des bouteilles

Détermination de la pression.

n'éprouve aucune résistance, et qu'il ne puisse s'y faire d'aspiration.

Notre gazomètre contient 2^m,25. Cette quantité de gaz est suffisante déjà pour fondre 30 à 40 kil. de platine.

Mise en feu.

C. *Conduite de l'opération.* — Quand les bouteilles sont chargées et mises en place, que la partie supérieure des manchons est bien fermée avec des briques convenablement taillées, qu'on a placé et luté les bouchons des bouteilles, établi toutes les communications, sauf celles qui mettent le barillet en rapport avec le laveur, on met le feu dans le foyer, et on le pousse le plus activement possible en ouvrant largement les registres qui communiquent avec la cheminée. Bientôt l'eau distille dans le barillet qu'on refroidit par un filet d'eau : elle vient d'abord des deux bouteilles qui sont sur le premier rang et ensuite des deux dernières. Le gaz qui passe en premier lieu éteint les bougies, n'est pas absorbable par la potasse, c'est de l'azote ; puis souvent il devient explosif, ce qui provient soit des matières organiques contenues dans le mélange, soit peut-être d'un peu d'eau que décompose le fer et dont l'hydrogène se mêle dans le barillet aux premières bulles d'oxygène. Nous avons dit déjà qu'à cause de cette circonstance il fallait toujours faire l'essai des gaz au moyen d'une éprouvette, et non pas en approchant simplement une allumette enflammée de l'orifice par lequel il se dégage. Nous avons eu ainsi une explosion extrêmement forte, qui nous a averti du danger de ce mode d'essai.

Essai du gaz.

Quand l'oxygène rallume vivement une bougie présentant un point en ignition, on met en communication tous les appareils de condensation et de purification avec le tube L (Pl. IV, fig. 1). On fait arriver un petit

filet de soude caustique étendue par le robinet R du laveur (Pl. IV, fig. 3), de manière à donner une vitesse d'écoulement de 1 litre à $\frac{1}{2}$ litre par heure, et l'on en fait écouler autant par le robinet r pour que le niveau de l'eau dans l'indicateur reste constant; on ouvre entièrement le robinet SS du gazomètre (Pl. IV, fig. 5) et on règle la hauteur de l'extrémité T du caoutchouc, de manière que la pression soit nulle dans les bouteilles de fonte.

A partir de ce moment l'appareil ne demande plus aucun soin : il se règle de lui-même. On pousse le feu sans ménagement de manière que la vitesse de dégagement du gaz peut aller jusqu'à 800 litres à l'heure. Si l'on a mis le feu dans le foyer à 7 heures du matin, le four n'est rouge qu'à midi et la production de l'oxygène n'est à son maximum qu'à 3 heures. Vers 6 heures du soir on charge le fourneau, on ferme presque entièrement le registre de la cheminée et l'on relève un peu le niveau du tube T (Pl. IV, fig. 1) du gazomètre, de manière à maintenir dans tout l'appareil une pression un peu plus forte que la pression extérieure, ce que l'on estime facilement au moyen du manomètre à eau placé sur le barillet, et on laisse l'opération à elle-même pendant la nuit. Le lendemain, on ferme les robinets du gazomètre, on met le tube T en communication avec le réservoir d'eau, et l'on en fait entrer un peu dans le gazomètre jusqu'à ce que le manomètre à air libre P (Pl. IV, fig. 1) revienne exactement au zéro. On ferme alors le robinet S, et, si l'on remplace les bouteilles de fonte par de nouvelles que l'on a remplies de manganèse, l'appareil peut fonctionner immédiatement. Dans une fabrication courante, il faudrait avoir plusieurs gazomètres et préparer l'oxygène d'une manière continue. On ferait une grande économie de combustible.

Dégagement.

Marche
continue.

On enlèverait les premières bouteilles dès qu'elles seraient épuisées (ce qui se voit facilement en enlevant les caoutchoucs qui les relient au barillet et trempant leurs extrémités dans l'eau pour s'assurer qu'il ne se dégage plus de gaz), et on les remplacerait par de nouvelles bouteilles toutes chargées. Le barillet rendant les quatre bouteilles indépendantes les unes des autres, les vérifications peuvent se faire à un moment quelconque de l'opération. Les deux bouteilles les plus éloignées du foyer mettant un peu plus de temps à s'épuiser, on ne les remplacerait que lorsque tout dégagement de gaz venant de leur intérieur aurait complètement cessé. On comprendra combien cette continuité de l'opération peut apporter d'économie dans la fabrication de l'oxygène, quand on comparera la quantité de charbon nécessaire à la mise en train avec la quantité de charbon nécessaire à la production de l'oxygène lui-même au moment où le four est déjà chaud. Seulement, en marche continue, il ne faudra faire communiquer les bouteilles récemment introduites dans leurs manchons avec le barillet que lorsque le gaz qui s'en échappera rallumera vivement une bougie présentant un point en ignition.

Durée des vases. Nos bouteilles de fonte ont marché régulièrement pendant plus de six mois. Nous n'en avons que quatre. L'une d'elles, qui avait un défaut, s'est brisée à la suite des deux ou trois premières chauffes. Des trois autres, deux sont encore en très-bon état, une seule a été détruite par le feu le dernier jour de nos opérations. En la brisant nous avons pu constater que la fonte s'était transformée sur une partie de son épaisseur, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur, en oxyde magnétique très-compacte, imperméable aux gaz et présentant une très-grande résistance. La partie centrale était encore de la

fonte ou du fer, la partie qui avait cédé correspondait précisément à une ouverture, résultant d'une imperfection dans la coulée et qu'on avait bouchée avec un rivet en fer dont les bords avaient été rabattus sur la fonte. Il nous est permis de croire que des bouteilles de fonte bien fabriquées et bien éprouvées résisteraient plus d'une année à un service régulier. Aussi nous pensons que le prix des vases ne doit intervenir que d'une manière insensible dans le prix de revient de l'oxygène fabriqué avec le manganèse. Ces bouteilles pesaient 26 kilogrammes et coûtaient 36 francs les 100 kilogrammes.

Quant aux manchons, ils doivent être faits avec des terres qui résistent bien au feu sans être réfractaires et on doit employer pour leur fabrication une pâte dans laquelle on introduit une très-forte proportion d'un ciment très-grossier. Ils ne se sont cassés que très-rarement dans nos opérations et toujours par le choc des bouteilles au moment de leur extraction, l'intervalle que nous avons laissé entre la fonte et la terre étant insuffisant, beaucoup plus petit que celui que nous avons indiqué dans la description qui précède. Ces manchons, qui étaient d'un tiers trop hauts pour notre fourneau et que nous étions obligés de faire couper, nous revenaient à 15 francs chacun. Nous avons oublié de dire qu'ils étaient placés très-près l'un de l'autre dans le four, si bien qu'il n'y avait que 3 centimètres de distance de l'un à l'autre et de chacun d'eux aux parois latérales du four, pour que la flamme, forcée de passer également en haut et en bas, chauffât d'une manière régulière toutes leurs surfaces.

Quant on fait servir les bouteilles pour la première fois, le charbon de la fonte et de la brasque adhérente à la surface donne une assez grande quantité d'acide

Fabrication
des manchons.

Composition
de l'oxygène
recueilli.

carbonique, si bien que le rendement en oxygène en est diminué. En voici une preuve dans l'opération qui suit, où notre laveur n'ayant pas encore été installé, le gaz avait traversé un flacon de 5 litres plein de fragments de potasse. Ce flacon s'est, en absorbant l'acide carbonique, échauffé à plus de 100° et le gaz n'a pas été aussi bien dépouillé d'acide carbonique qu'il l'aurait été par notre laveur.

Manganèse de Giessen introduit dans les bouteilles. 66 kilogr.
Oxygène produit. 2.250 litr.

Composition de cet oxygène :

| | |
|---------------------------|------------|
| Azote et oxygène. | 96,6 |
| Acide carbonique. | <u>3,4</u> |
| | 100,0 |

Le gaz était mesuré par un compteur très-sensible interposé entre le laveur et le gazomètre.

Prix de revient.

Dans les autres opérations nous sommes arrivés à de meilleurs résultats, comme on va le voir par les rendements que nous rapportons ; nous avons aussi mesuré avec soin le charbon dépensé pour établir le prix de revient fixé plus loin.

| | | |
|---|------------|----------------------|
| Manganèse de Giessen. | 66 kil. | |
| Oxygène produit. | 3.024 lit. | } |
| Oxygène resté dans les deux dernières bouteilles et retiré le lendemain. | 386 lit. | |
| | | 3.410 lit. |
| Charbon dépensé pour les 500 premiers litres. | 68 kil. | } |
| Charbon dépensé pour les 2.524 derniers litres. | 52 kil. | |
| | | 120 kil. |
| Vitesse maximum à l'heure. | | 800 lit. |
| Oxygène par kilogramme. | | 51 ^{lit} ,7 |
| Charbon dépensé par mètre cube pour les premières portions de gaz. | | 136 kil. |
| Charbon dépensé par mètre cube pour les dernières portions de gaz. | | 20 ^{lit} ,6 |
| Charbon dépensé en moyenne par mètre cube. | 4 | 25 ^{lit} ,2 |

La dépense de charbon est restée la même dans toutes les opérations que nous avons faites après celle-ci.

Le résidu de la fabrication de l'oxygène a été vendu à un fabricant de produits chimiques au prix de 10 francs les 100 kilogrammes : il était destiné aux verriers, qui le préfèrent au manganèse cru, parce qu'il a perdu 12 p. 100 d'eau et d'oxygène, qui n'ont qu'une influence mauvaise ou nulle dans la préparation du verre.

L'opération à elle seule ne peut suffire à occuper un ouvrier qui toutes les heures charge le fourneau, sans avoir jamais à toucher à aucune partie de l'appareil, de sorte que nous estimons qu'avec des appareils suffisamment grands un seul ouvrier pourrait fabriquer facilement 10 mètres cubes d'oxygène par jour.

Avec ces éléments on peut calculer le prix de revient de l'oxygène extrait du manganèse de Giessen sur les bases suivantes :

| | | |
|---|-----|--------------|
| 66 kilogrammes à 27 francs les 100 kilos (à Paris). . . | fr. | 17,82 |
| Main-d'œuvre. | | 1,19 |
| Combustible | | 2,72 |
| Entretien des appareils, etc. | | 0,50 |
| Total. | | <u>22,23</u> |

| | |
|---|-------------|
| Dont il faut retrancher la valeur de 58 kilogrammes de manganèse rouge à 10 francs les 100 kilogrammes. . . | <u>5,80</u> |
| Prix de 3.410 litres d'oxygène. | 16,43 |
| Ou pour 1 mètre cube. | 4,87 |

On calcule ainsi pour les manganèses que nous avons analysés les prix de revient suivants :

| | Prix des 100 kilogrammes. | Prix d'un mètre cube d'oxygène. |
|--------------------|------------------------------|------------------------------------|
| | fr. | fr. |
| Romanèche. | 10 | 4,86 (1) |
| Espagne. | 16 | 3,45 |
| Pyrénées. | 18 | 3,86 |
| Giessen. | 27 | 4,87 |
| Italie. | 40 | 5,98 (2) |

On a admis pour ces calculs les données suivantes, appuyées sur les expériences précédentes :

| | |
|---|--------------------|
| Charbon nécessaire pour décomposer 100 kilog. de manganèse. | 206 kil. |
| Main-d'œuvre pour 100 kilog. de manganèse. | 1 ^f ,81 |
| Usure des appareils, etc., par 100 kil. de manganèse. | 0 ^f ,75 |

Observation.

Nous proposerons un procédé que nous croyons plus économique pour préparer l'oxygène. Mais nous ferons remarquer que pour une industrie qui aurait intérêt à préparer ce gaz et qui serait à proximité d'une verre-

(1) Les résidus de ce manganèse n'ont pas été comptés; ils sont sans valeur à Paris, à cause de leur teneur considérable en fer. Ils pourraient être utilisés seulement dans les usines où l'on fabrique le verre à bouteille.

Nous devons remarquer à cette occasion que le manganèse rouge serait bien supérieur au bioxyde, qui perd de l'eau et de l'oxygène à une si basse température, dans la plupart de ses usages en verrerie et en métallurgie. Le dosage du manganèse rouge est plus facile à faire, à cause de la constance de sa composition et de la variabilité de composition en eau et oxygène du manganèse naturel. Il est encore bien suffisamment oxydant pour les verriers, et il est préférable quand on veut le faire entrer dans la composition des substances qu'on introduit dans les creusets où l'on fond l'acier, dans les fours à puddler où l'on fabrique l'acier puddlé, etc.

(2) Le résidu d'un pareil manganèse vaut incontestablement plus de 10 francs les 100 kilogrammes, de sorte que ce prix de revient est trop élevé. Il en est de même pour le Giessen, de sorte qu'on peut admettre que le prix du mètre cube d'oxygène est en moyenne de 4 francs, quels que soient l'origine et le prix du manganèse employé.

rie, d'une aciérie ou d'une usine où le manganèse fût employé, dans des opérations de voie sèche, la matière première prenant, après sa calcination, une valeur plus grande qu'auparavant, pourrait n'être pas comptée dans le prix de revient. Dans ce cas, l'oxygène reviendrait à 1^{fr},34 le mètre cube ou 1 franc le kilogramme en fabrication intermittente ; en fabrication continue, le prix serait considérablement abaissé.

II^e *Chlorate de potasse*. — Le chlorate de potasse donne 271 litres d'oxygène par kilogramme. Un de ses inconvénients consiste dans la difficulté de son manie- Rendement.
ment. On parvient pourtant à rendre sa décomposition régulière et à supprimer tout danger dans la fabrication en le mélangeant, avant de le décomposer, avec une ou deux fois son poids de manganèse qui sert indéfiniment, pourvu qu'on le lave après qu'il a servi, ce qui est d'ailleurs indispensable pour retrouver le chlorure de potassium dont la valeur ne doit pas être négligée dans la fixation du prix de l'oxygène.

Nous avons constaté que le chlorate de potasse don- Prix de revient.
nait, à une basse température, la quantité théorique de l'oxygène qu'il contient, que le prix du chlorure de potassium couvrirait sensiblement les frais de fabrication, de lavage, d'évaporation du chlorure de potassium. Malgré cela, le mètre cube préparé avec ce sel revient encore à 10 francs à très-peu près. Comme le chlorure de potassium ne peut être transformé en chlorate de potasse que par le chlorure de chaux, fabriqué lui-même avec le manganèse, il n'y a pas d'espoir que l'oxygène préparé par cette méthode puisse être préféré au gaz que l'on obtient directement avec le manganèse. Cependant, à cause de la facilité avec laquelle cette préparation s'exécute, nous avons cru devoir mentionner brièvement les résultats de nos essais

Appareils.

III° *Chlorure de chaux*. — Le chlorure de chaux chauffé au rouge sombre donne par kilogramme de 40 à 50 litres d'oxygène mêlé à un peu de chlore dont on peut se débarrasser soit en ajoutant un peu de chaux éteinte au chlorure pour le rendre fortement alcalin, soit en lavant le gaz par de l'eau alcaline. Le premier moyen serait plus économique et permettrait d'ailleurs l'emploi des vases de fer. Il faudrait éviter de pousser la chaleur jusqu'au point où le chlorure de calcium, qui reste comme résidu, entre en fusion, ce qui d'ailleurs arriverait moins facilement avec un mélange de chaux éteinte et de chlorure de chaux.

Prix de revient.

Le prix de revient de l'oxygène, non compris les frais d'extraction qui sont peu considérables, sera au moins quatre fois et demie plus élevé que le prix du kilogramme de chlore ou 3^{fr},60 environ. Le mètre cube reviendrait donc à 5 francs. Dans les laboratoires, ce mode de préparation de l'oxygène par le chlorure de chaux est très-commode, très-expéditif et même économique, par rapport au manganèse. Sa production est très-régulière et ne présente d'ailleurs aucun danger : nous recommandons particulièrement ce procédé aux chimistes. La calcination du chlorure de chaux peut se faire dans un vase de verre. On le mélangera avec un peu de chaux éteinte, avant de l'introduire dans la cornue, et on lavera le gaz avec un peu de lessive alcaline avant de le recueillir.

Avantages de l'emploi de ce sel.

IV° *Nitrate de soude*. — Berzelius donne le salpêtre comme une des matières dont on peut extraire facilement l'oxygène. M. Balard nous a fait observer en outre que le nitrite de soude que l'on peut obtenir comme produit de la décomposition incomplète de nitrate de soude, pouvait être employé aussi bien et aussi économiquement que le nitrate à la production des vapeurs

nitreuses qui servent, dans les chambres de plomb, à fixer l'oxygène de l'air sur l'acide sulfureux pour transformer ce dernier gaz en acide sulfurique. Nous avons donc cru nécessaire d'expérimenter sur cette matière, seulement pour être fixés sur la facilité avec laquelle elle se manie et pour étudier la composition des gaz qui résultent de sa calcination à basse température. Cette chaleur doit être telle qu'on ne produise que des quantités insignifiantes de gaz azotés. La production du gaz nitreux qui se manifeste au commencement de l'opération est inévitable; mais ce gaz étant très-soluble dans l'eau, peut être recueilli et utilisé. Quant au protoxyde d'azote, sa présence correspond à une perte d'acide nitreux enlevé à la soude qui devient libre et dont la valeur est moindre que la valeur du nitrite qu'il faut conserver à tout prix, au risque de laisser encore dans le résidu une forte proportion de nitrate non décomposé.

On a pris du nitrate de soude brut du commerce, humide. 1 kilogramme.

Calcination
du nitrate
de soude.

On l'a introduit dans une bouteille à mercure qu'on a chauffée au rouge sombre vers 700° à peu près, on a obtenu :

- 1° Vapeurs nitreuses.
- 2° Gaz très-comburant. 120 litres.

La composition de ce gaz était :

| | |
|---|-------|
| Oxygène et un peu de protoxyde d'azote. | 74,2 |
| Azote. | 25,8 |
| | 100,0 |

On a enlevé le feu au moment où les gaz commencent à devenir très-riches en azote. Le résidu très-

alcalin contenait beaucoup de nitrite et peu ou point de nitrate. La cornue n'avait pas été attaquée d'une manière sensible. L'opération marche très-vite au moment où la décomposition commence, et demanderait des précautions si on l'exécutait sur un forte proportion de nitrate de soude.

V° *Nitrate de baryte*. — Nous devons expérimenter le procédé de M. Boussingault pour l'extraction de l'oxygène de l'air au moyen de la baryte : les belles expériences de M. Boussingault (voyez *Annales de chimie et de physique*, 3^e série, t. XXXV) ne laissaient pas grand'chose à faire au point de vue théorique; mais nous avons voulu rechercher les conditions dans lesquelles il faudrait se mettre pour opérer en grand, et l'on verra qu'elles sont très-simples.

Produits gazeux. A. *Décomposition du nitrate de baryte* — La décomposition du nitrate de baryte donne naissance à des vapeurs nitreuses, à du protoxyde d'azote et à de l'oxygène. Le gaz qui en résulte est fortement comburant : il peut servir à la fusion du platine en produisant des effets calorifiques qui sont à peu près proportionnels à sa richesse en oxygène.

Nous avons pris du nitrate de baryte fondu que nous avons introduit dans une cornue de grès placée dans un fourneau et communiquant avec un gros tube de Liebig de $\frac{3}{4}$ de litre de capacité, que nous avons construit avec de petits ballons de $\frac{1}{8}$ de litre réunis entre eux par des tubes soudés à la lampe. Ce tube contenait une lessive de soude concentrée ne perdant pas trace d'humidité par le passage des gaz qui eux-mêmes étaient secs, puisque nous opérions sur du nitrate de baryte fondu et en gros fragments. Les gaz recueillis dans des cloches ou dans un gazomètre gradué étaient mesurés sous la pression extérieure.

Nous avons opéré sur 200 grammes de nitrate de baryte.

Nous avons obtenu :

| | |
|---|-------------------------|
| Acide nitreux, vapeurs nitreuses. | 5 ^{sr} ,80 (1) |
| Gaz recueilli | 47 ^{lit} ,55 |
| Pression. | 760 ^{mm} |
| Température. | 24° |
| Baryte restée dans la cornue. | 114 ^{gr} |

Analyse du gaz passé au dernier moment.

| | |
|----------------------------|-------|
| Protoxyde d'azote. | 1,6 |
| Azote. | 37,2 |
| Oxygène. | 61,2 |
| | 100,0 |

Analyse du gaz de l'opération entière.

| | |
|----------------------------|-------|
| Protoxyde d'azote. | 1,0 |
| Azote. | 32,3 |
| Oxygène. | 66,7 |
| | 100,0 |

Cette opération nous a fait voir que le nitrate de baryte se décompose entièrement à une chaleur peu élevée qui est le rouge simple, qu'il donne en vapeurs nitreuses une quantité d'acide capable de saturer 10 p. 100 de la baryte qui reste comme résidu, et des gaz comburants qu'on peut employer purs ou mélangés d'oxygène à la fusion du platine, enfin que 1 kil. de nitrate de baryte donne 238 litres de ces gaz mélangés, ou bien 192 litres d'oxygène pur ou mélangé de protoxyde d'azote. Nous ferons remarquer à ce propos que le protoxyde d'azote, d'après les expériences de MM. Favre et Silbermann, donnant pendant la combustion une

Acide
hyponitrique.

(1) Ce nombre est un peu faible; un peu de vapeur nitreuse avait réellement échappé à la condensation, et se décelait par son odeur dans les gaz recueillis.

quantité de chaleur plus grande que l'oxygène qu'il contient, son emploi est probablement aussi avantageux que celui de l'oxygène pur.

Appareil.

B. Préparation du bioxyde de barium. — Nous avons opéré sur 5 kil. de baryte anhydre que nous avons introduits dans une bouteille à mercure percée à ses deux extrémités d'un trou dans lequel on avait introduit un canon de fusil. L'air était amené par un soufflet dans la bouteille chauffée au rouge par du coke, il en sortait par un des canons de fusil, ce qui permettait d'en recueillir une certaine portion destinée aux analyses.

Nous devons avertir ici qu'on n'obtiendra jamais un bon résultat en employant des quantités considérables de baryte si l'on n'emploie pas de la baryte absolument exempte de nitrate ou de nitrite, en général de matières fusibles. Dans toutes nos opérations, qui ont été conduites avec les précautions indiquées par M. Boussingault, nous avons obtenu en grand des résultats moins avantageux sans doute que les siens, mais à très-peu près concordants avec ceux que l'on trouvera dans son mémoire. Seulement, nous avons été obligés d'appliquer à nos appareils une chaleur bien plus intense, à cause de l'épaisseur de la couche des matières employées, et nous avons dû renoncer à l'emploi de l'air saturé d'humidité pour révivifier le bioxyde de barium. Si l'air contient beaucoup d'humidité, comme on en fait passer des masses considérables au travers de l'appareil, il se forme de l'hydrate de baryte, la baryte caustique s'en imprègne en perdant sa porosité, enfin elle finit par devenir pâteuse, si bien qu'on ne peut plus l'extraire des bouteilles à mercure. Avec des appareils à grande surface contenant peu de matière, on n'a pas à craindre de pareils accidents, parce que la chaleur nécessaire est moins intense.

Dans ces conditions, l'absorption de l'oxygène de l'air est moins complète, et dans toutes nos expériences nous avons en moyenne dépouillé l'air sec du tiers de l'oxygène qu'il contient, en saturant à peu près exactement la baryte. Nous n'avons même bien réussi qu'en employant, pour fournir le vent, la petite trompe (Pl. III, fig. 1) dont nous avons donné déjà la description. En sortant de la trompe avec une vitesse constante de 600 litres à l'heure, l'air doit être desséché et privé d'acide carbonique, en traversant un réservoir rempli de chaux vive : l'acide carbonique produit encore un plus mauvais effet que l'eau, car le carbonate de baryte, fusible comme l'hydrate, est en outre moins décomposable par l'oxygène. Nous pensons qu'avec ces précautions la baryte, quand elle sera introduite dans le commerce au bas prix que les expériences de M. Kuhlmann doivent faire considérer comme très-prochainement réalisable, sera applicable à la production de l'oxygène. En huit à dix opérations, elle donnerait les trois quarts de son poids d'oxygène ou 50 mètres cubes d'oxygène par 100 kil. de baryte calcinée. La baryte devrait alors être révivifiée par l'acide nitrique, et l'on trouverait 1/10 de cet acide en lavant avec de la baryte à révivifier les gaz provenant de la décomposition du nitrate.

La quantité d'air à peu près sec qu'il faudrait faire passer dans les appareils, pour la production intermittente du bioxyde de barium et la préparation de 50 mètres cubes d'oxygène (cet oxygène est très-pur), serait de 750 mètres cubes, d'après nos expériences effectuées sur 5 kil. de baryte.

L'appareil lui-même serait très-simple : il se composerait de 4 bouteilles disposées et chauffées comme celles qui servent au manganèse. Seulement on devrait

Absorption
de l'oxygène
de l'air.

Appareil
en grand.

y adapter, comme nous l'avons fait pour nos expériences avec la bouteille à mercure, un tube de fer partant du col et se rendant au fond de la couche de baryte. Les appareils figurés dans la Pl. IV, *fig. 3*, ainsi modifiés et contenant 100 kil. de baryte, seraient alternativement chauffés au rouge et traversés par un courant d'air sec, puis chauffés au rouge vif et mis en communication directe avec le gazomètre sans l'intermédiaire d'aucun autre appareil que le barillet, qui rend chaque partie indépendante des autres. Après l'expulsion de l'oxygène, on peut immédiatement faire passer l'air en ôtant le feu : le refroidissement dû au courant rapide de gaz et à la cessation de toute combustion sur la grille, les registres étant tout à fait fermés, sera, d'après notre estime, bien suffisant pour déterminer au bout de quelques instants l'absorption de l'oxygène de l'air. Il est certain même que cette suroxydation ne se complétera qu'à la condition de maintenir la température en brûlant un peu de charbon sur la grille.

Pour opérer d'une manière certaine, il faudrait avoir deux fours et deux systèmes d'appareils complets. La reproduction du bioxyde est beaucoup plus longue et dépense même plus de combustible que la décomposition de ce même oxyde, quand le four est monté à la chaleur convenable. Dans nos bouteilles à mercure, cette seconde partie de l'opération marchait avec une rapidité extrême.

Nous n'aurions pas hésité à employer ce procédé pour la préparation de l'énorme quantité d'oxygène que nous avons consommée dans nos expériences, et nous ne nous serions pas même arrêtés au prix considérable du nitrate de baryte que l'on trouve aujourd'hui dans le commerce, s'il ne nous avait fallu consa-

crer une somme encore plus considérable aux appareils destinés à la décomposition du nitrate de baryte. Cette opération est très-difficile, elle exige l'emploi de vases de fonte d'une grande capacité, et cette question, qui nous paraît aujourd'hui la seule à étudier, n'aurait peut-être pas réussi dans un laboratoire comme celui de l'École normale aussi bien qu'elle réussirait dans une usine en possession de ces cylindres épais de fonte dans lesquels on fabrique l'acide nitrique. C'est en effet dans les appareils de ce genre que doit s'effectuer la décomposition du nitrate de baryte. La baryte obtenue dans le fer est fortement colorée en noir, mais la quantité d'oxyde de fer correspondant à cette coloration intense est très-petite. A cette différence près, elle ressemble à la baryte de nos laboratoires.

VI° *Sulfate de zinc.* — Le sulfate de zinc, résidu de la production de l'électricité voltaïque, est une matière dont on cherche l'emploi aujourd'hui : on n'a jamais pensé à en extraire l'oxygène, qu'il fournit pourtant avec une extrême facilité. Nous allons en donner une preuve au moyen des expériences suivantes :

Nous avons pris du sulfate de zinc du commerce que nous avons desséché et que nous avons introduit dans une cornue de grès. Les gaz sortant de la cornue de grès se rendaient, par l'intermédiaire d'un petit tube de platine refroidi par un courant d'eau, dans un laveur à acide sulfureux représenté dans la *fig. 4* de la Pl. IV, lequel sera décrit un peu plus tard, lorsque nous parlerons de la décomposition de l'acide sulfurique. L'acide sulfureux, l'un des produits de la décomposition du sulfate de zinc, s'y condense, et l'oxygène se rend dans un compteur à gaz ou dans un gazomètre gradué. La cornue doit être chauffée au rouge un peu plus clair que si l'on voulait décomposer du manganèse, et l'on

Essais
d'appareils.

y trouvera à la fin de l'opération de l'oxyde de zinc très-léger, légèrement coloré en jaune et qui ne retient plus que des traces d'acide. Il distille un peu d'eau, et à la fin, on trouve dans le tube de platine un peu d'acide sulfurique fumant. La cornue après l'opération est parfaitement intacte : l'oxyde de zinc, en effet, ne se combine que très-difficilement avec la silice, comme on va en avoir la preuve.

La température employée n'était pas assez forte pour que, sur la grille du fourneau, les cendres du coke se convertissent en mâchefer; nous l'estimons à peu près égale à la température de fusion de l'argent : c'est le rouge franc.

Rendements.

Voici les résultats de cette opération :

| | |
|---|----------------|
| Sulfate de zinc du commerce cristallisé. | 1.000 grammes. |
| Desséché à 200 ou 300° (il contient encore 3,5 p. 100 d'eau). | 582 |
| Résidu d'oxyde de zinc. | 287 |
| On a pris de cet oxyde de zinc. | 100 |
| qui, lavés, ont laissé dissoudre : sulfate de zinc. | 0,70 |
| On a obtenu : oxygène. | 38 litres. |
| Oxygène calculé. | 38,7 |
| Perte en oxygène p. 100. | 0,2 |

La composition du résidu était ;

| | |
|--------------------------|-------|
| Oxyde de zinc. | 99,3 |
| Sulfate de zinc. | 0,7 |
| | <hr/> |
| | 100,0 |

Sulfate de zinc
avec argile.

Nous pensions qu'en ajoutant de l'argile broyée à du sulfate de zinc cristallisé, faisant un mélange qui se liquéfie à 100° et devient très-intime en se desséchant, nous aurions de meilleurs résultats, ou plutôt que nous pourrions abaisser beaucoup la température de la dé-

composition ; il n'en a pas été ainsi, comme on le verra par les deux expériences suivantes :

| | |
|---|--------------------|
| 1 ^o Sulfate de zinc cristallisé | 1.000 grammes. |
| Argile. | 300 |
| Mélange desséché. | 905 |
| Oxygène obtenu. | 35 ^m ,5 |
| Résidu d'argile et d'oxyde de zinc. | 551 grammes. |
| Sulfate de zinc non décomposé, p. 100 | 4,0 |
| Perte en oxygène. » | 7,9 |
| Acide sulfurique. » | 5,9 |
| 2 ^o Sulfate de zinc cristallisé | 1.000 |
| Argile. | 680 |
| Mélange desséché. | 1.160 |
| Sulfate de zinc échappé à la décomposition, p. 100. | 7,4 |

Le sable nous a donné encore de plus mauvais résultats : en chauffant 2 parties de sulfate de zinc desséché et 1 partie de sable siliceux à une température rouge, nous n'avons décomposé que 64 pour 100 de sulfate de zinc, et il s'est formé très-peu de silicate de zinc.

Avec sable.

Ainsi 100 kil. de sulfate de zinc anhydre, d'après nos expériences, donneront 6^m,8 d'oxygène, c'est-à-dire beaucoup plus que le meilleur manganèse du commerce, en laissant un résidu utilisable (pour la peinture ou la fabrication du zinc) de 51 kil. d'oxyde de zinc et en produisant 22 kil. d'acide sulfureux, dont l'emploi pourrait se trouver, comme nous l'indiquerons plus loin.

Les appareils de fabrication en grand seraient très-simples : on emploierait une cornue à gaz de petite dimension ou des cornues à zinc de la Vieille-Montagne, posées horizontalement dans un four, et les gaz, lavés dans l'appareil déjà décrit pour le manganèse, ou dans ceux que représente la *fig. 4* de la Pl. IV, et dont nous

allons parler, se rendraient dans le gazomètre de la fig. 1 (Pl. IV). Les appareils de fermeture employés pour les cornues à gaz, et adaptés à des appareils plus petits, conviendraient parfaitement à cette fabrication. Les dispositions que nous avons décrites, et qui nous permettent d'obtenir les gaz, sans produire de pression dans les appareils générateurs, rendent très-facile l'emploi des cylindres de terre de grande dimension.

Avantages
de l'acide
sulfurique.
comme source
d'oxygène.

VIII^e *Acide sulfurique.* — L'acide sulfurique a la propriété de se décomposer au rouge naissant, d'une manière complète, en acide sulfureux et oxygène. L'acide sulfureux est très-fréquemment employé dans l'industrie soit à l'état de dissolution aqueuse saturée, soit à l'état de sulfite de soude, soit à l'état d'hyposulfite de soude qu'on obtient au moyen du sulfite de soude et du soufre. Pour tous ces usages l'acide sulfureux pur et dépouillé d'azote s'obtient par la décomposition de l'acide sulfurique par un corps réducteur : il était donc naturel d'essayer de préparer de l'acide sulfureux en utilisant l'oxygène. En y réfléchissant bien, nous avons vu que l'oxygène préparé avec le manganèse est encore à un prix tel que, même en perdant l'acide sulfureux, nous pouvions essayer d'obtenir le gaz avec bénéfice par la décomposition de l'acide sulfurique. En effet, l'acide sulfurique à 60° (densité 1,69), préparé par les pyrites, et tel qu'on l'obtient par l'évaporation dans le plomb, ne revient pas à plus de 5 à 6 fr. les 100 kil. ; et comme ces 100 kil. contiennent 64 kil. d'acide anhydre, produisant 13 kil. ou 9 mètres cubes d'oxygène, il s'ensuit que l'oxygène pris dans l'acide sulfurique ne coûte guère que 0',66 le mètre cube, c'est-à-dire beaucoup moins que dans toute autre substance connue, sauf peut-être le sulfate de zinc. D'ailleurs l'équivalent d'acide sulfureux dans les sulfites et

les hyposulfites ayant une valeur bien plus considérable que l'équivalent d'acide sulfurique anhydre de l'acide à 60°, on pourrait concevoir qu'une industrie qui utiliserait l'oxygène pur pourrait préparer ce gaz comme produit dérobé de sa fabrication. Ces réflexions nous portent à engager les industriels qui peuvent améliorer leur fabrication en employant l'oxygène, à considérer désormais ce gaz comme étant tout à fait à leur portée par la facilité de sa production, et surtout par le prix de son équivalent qui est 6 fois moindre que celui du chlore, ce gaz valant 0,66 le kilogramme

$\left(\frac{8}{35,5 \times 1,43} = \frac{1}{6,3}\right)$. Il est clair que si l'on pouvait

l'emprunter directement à l'air, l'oxygène pur serait aujourd'hui d'un usage journalier. Pour l'éclairage en particulier, on s'en servirait très-fructueusement pour obtenir une lumière très-brillante : nous avons vu fonctionner chez MM. Rousseau frères, fabricants de produits chimiques à Paris, des lampes à flamme éclatante, alimentées par du gaz oxygène, dont l'emploi était fort peu coûteux et le pouvoir éclairant considérable. Cependant ce gaz, préparé en petite quantité dans leur usine au moyen du manganèse, ne leur coûtait pas beaucoup moins de 10 fr. le mètre cube, prix auquel ils le vendaient enfermé dans de grands sacs de caoutchouc. La densité très-grande de l'oxygène par rapport au gaz de l'éclairage, la facilité avec laquelle on peut l'emprisonner dans les réservoirs où l'on comprime le gaz portatif, son innocuité absolue, détermineront peut-être des essais dans ce sens que nos travaux sur la matière rendront possibles, nous l'espérons.

A. *Appareils de décomposition de l'acide sulfurique.* — Cet acide se transforme au rouge presque sombre en acide sulfureux, eau et oxygène. Quand on veut obtenir

un dégagement rapide dans des vases de dimensions restreintes, ce qui est toujours plus commode, il faut dépasser un peu la température rigoureusement nécessaire et multiplier considérablement le contact de l'acide avec les surfaces échauffées.

Appareils
construits.

Acide
sulfurique.

Nos premières expériences ont été faites dans une cornue en grès tubulée, semblable à celle que nous représentons dans la *fig. 4* de la Pl. IV. Cette cornue C avait une capacité de 10 litres, elle était pleine de fragments de brique réfractaire qui résiste indéfiniment à l'action de l'acide sulfurique. Un tube de fer F, surmonté d'un tube en S, laissait arriver l'acide provenant d'un flacon de Mariotte M, muni d'un robinet de verre, jusqu'au fond de la cornue. Un tube de cuivre T, entrant à frottement dans un bouchon en charbon de cornue B, amenait les vapeurs dans un serpentín A. L'appareil ainsi construit fonctionnait très-bien en donnant une vitesse de 150 litres à l'heure. Mais il vaut mieux d'abord remplacer le tube de fer par un tube de platine scellé dans la tubulure de la cornue au moyen d'un lut en terre à poêle et poil de vache, maintenu par des tessons de porcelaine et recouvert par une enveloppe E ou tube en grès qui le protège contre le contact des charbons et de la flamme. Nous avons ensuite remplacé le tube en cuivre T, par un petit tube en platine, en le mastiquant avec du lut argileux dans le bouchon en charbon de cornue B, et en lutant celui-ci également au col de la cornue avec un mélange de terre à poêle et de bourre de vache. Enfin, nous avons diminué considérablement le volume de la cornue en l'emplant avec des lames minces de platine accumulées depuis la panse jusqu'aux parties du col qui sont encore rougies par le feu. Ainsi, avec une cornue de 1 litre seulement, nous avons obtenu une vitesse de 60

litres à l'heure. Avec une cornue de 5 litres on irait facilement à la vitesse de 200 litres à l'heure. C'est la disposition à laquelle nous nous sommes arrêtés et qui a été représentée dans notre figure.

Mais l'appareil le plus commode, et sans doute le plus économique, sera un tube de platine recourbé en forme de serpentín ou d'hélice dont le pas sera aussi petit que possible, serpentín rempli de mousse de platine et chauffé par une flamme oxydante de coke ou de bois. Dans le serpentín, l'acide devra tomber sur une petite capsule de platine mobile sur laquelle il s'évaporerá pour y laisser les traces de sulfate de plomb qu'il peut contenir, et qui n'a d'ailleurs aucune action sur le platine dans une atmosphère d'oxygène. L'acide arsénieux ne sera pas plus nuisible.

Appareil
préférable.

B. *Réfrigérant.* — L'eau volatilisée avec l'acide sulfureux et la petite quantité d'acide sulfurique échappée à la décomposition se condensera dans le serpentín en plomb A et s'écoulera dans le vase florentin D. La jonction entre le tube de platine T et le tube de plomb du serpentín se fait au moyen d'un tube de caoutchouc et en un point tel que l'eau du réfrigérant puisse mouiller partout et refroidir la surface du caoutchouc : celui-ci, en négligeant cette précaution, s'échaufferait d'une manière dangereuse au contact des gaz qui s'y meuvent avec une rapidité considérable.

Séparation
de l'eau.

C. *Purification.* — L'acide sulfureux se sépare de l'oxygène d'une manière absolue par le lavage à l'eau qui retient 50 fois son volume du gaz acide. Cette séparation peut se faire soit dans le laveur employé pour la purification de l'oxygène du manganèse (Pl. IV, fig. 5), soit au moyen d'un flacon (Pl. IV, fig. 4) de 12 à 15 litres plein de gros morceaux de ponce sur laquelle on fait couler constamment un large filet d'eau réduite en

Séparation
de l'acide
sulfureux.

pluie par une pomme d'arrosoir en plomb ou en cuivre G. L'eau s'échappera par le tube recourbé L, dont on mettra l'ouverture au niveau de l'extrémité N du tube qui amène l'acide sulfureux et l'oxygène. On pourra, au moyen du tube d'écoulement de l'eau dans le gazomètre T (Pl. IV, fig. 1), maintenir dans le flacon H une pression moindre que la pression extérieure; alors l'eau s'élèvera dans le flacon H d'une quantité constante et déterminée à l'avance, le gaz barbotera ainsi au travers du liquide sans que la pression s'élève dans la cornue et sans que l'air puisse rentrer par le tube L, par où l'eau venant de R s'échappe à plein canal. Si l'on veut faire arriver, non pas de l'eau, mais une lessive alcaline caustique pour préparer du sulfite ou du bisulfite de soude, il sera prudent de relever un peu le niveau du tube L de manière à maintenir une pression de 1 centimètre d'eau environ dans la cornue, parce que le liquide alcalin venant du robinet R et devant couler avec lenteur pour se saturer, ou même se sursaturer, la moindre diminution accidentelle et subite de pression dans le gazomètre pourrait provoquer la rentrée d'un peu d'air par le tube L. Enfin le gaz va barboter dans un peu de lessive de soude mise dans un flacon I, qui sert surtout à montrer la vitesse du gaz et à recevoir un petit manomètre K qui en mesure la pression. Du flacon I le gaz se rend dans le manomètre.

Conduite
de l'opération.

La cornue sera chauffée au rouge franc par du coke; et la chaleur devra être d'autant plus élevée que l'on voudra obtenir plus d'oxygène dans le même temps. Il faudra tenir l'eau du serpentín très-fraîche à cause du caoutchouc plongé dans l'eau qui réunit le tube de plomb au tube de platine et qui ne doit pas s'échauffer. L'appareil de purification (flacon H) a été disposé pour le cas où l'on voudrait perdre l'acide sulfureux, ce qui

arrivera le plus souvent quand on préparera de l'oxygène dans une fabrique de platine. Si, au contraire, on veut le recueillir à l'état de dissolution concentrée, on remplacera le flacon par le laveur de la fig. 5, Pl. IV. On y fera arriver de l'eau avec une vitesse de 2 litres pour chaque centaine de litres d'acide sulfureux produit. Il en est de même pour la fabrication du sulfite de soude. On fera passer de la lessive caustique dans le laveur avec une vitesse telle que le liquide sortant soit à l'état de bisulfite sursaturé d'acide sulfureux. On mettra ensuite dans cette liqueur du carbonate de soude sec jusqu'à ce qu'elle soit transformée en sulfite neutre, qu'on obtiendra ainsi avec le degré de concentration que l'on voudra et le plus économiquement possible.

Voici le résultat de quelques-unes de nos expériences :

Résultats.

| | |
|---|--------------------|
| Densité de l'acide employé. | 1,825 |
| Volume de cet acide. | 1 ^m ,65 |
| Poids de cet acide. | 3 ^m ,01 |
| Oxygène produit. | 300 litres. |
| Oxygène calculé en supposant la décomposition complète. | 314 |
| Acide non décomposé. | 4,5 p. 100. |

Composition de l'acide primitif.

| | | |
|---|-------|-------|
| | kil. | |
| Acide anhydre. | 2,26 | |
| Eau. | 0,75 | |
| | 3,01 | |
| | kil. | |
| Acide anhydre échappé à la décomposition. . . | 0,102 | 11,9 |
| Eau de l'acide primitif. | 0,750 | 88,1 |
| Acide faible recueilli. | 0,852 | 100,0 |

dont la densité est 1,10 et le degré au pèse-acide de Baumé 17°,5. Nous avons en effet trouvé par expérience

17°,5 pour le degré de l'acide accumulé dans le vase florentin.

Une autre expérience faite le même jour, dans le même espace de temps et avec une vitesse plus grande, nous a donné de moins bons résultats :

| | |
|------------------------------|--------------------|
| Acide employé.° | 4 ^m ,31 |
| Oxygène obtenu. | 400 litres. |
| Oxygène calculé. | 452 |
| Acide non décomposé. | 11,5 p. 100. |

Composition de l'acide recueilli.

| | |
|------------------------|-------------|
| Acide anhydre. | 27,4 |
| Eau. | <u>72,6</u> |
| | 100,0 |

dont la densité est de 1,25.

Il y a donc pour chaque capacité d'appareil une vitesse qu'il ne faut pas dépasser si l'on veut obtenir le meilleur rendement possible.

Ces expériences ont été faites avec une cornue de 10 litres remplie de briques; les suivantes dans une cornue de 1 litre remplie de feuilles de platine.

| | |
|-----------------------------------|---------------------|
| Acide sulfurique à 1,826. | 2 ^m ,437 |
| Oxygène produit. | 240 litres. |
| Oxygène calculé. | 255 |
| Acide non décomposé. | 5,8 p. 100. |
| Densité. | 1,13 |

Composition de cet acide.

| | | | |
|------------------------|-----------|------------------------|-------|
| Eau. | 85 | Degré calculé. | 17° |
| Acide anhydre. | <u>15</u> | Degré observé. | 17°,5 |
| | 100 | | |

Acide sulfurique à 60° ou à 1,691 de densité.

| | |
|-----------------------------------|-------------|
| Acide sulfurique employé. | 1 kl. |
| Oxygène recueilli. | 140 lit. |
| Oxygène calculé. | 150 |
| Acide non décomposé. | 6,7 p. 100. |

Composition de l'acide recueilli à une densité de 1,13.

| | | | |
|------------------|-------|--------------------|-------|
| Eau | 84,2 | Degré calculé. . . | 17° |
| Acide anhydre. . | 15,8 | Degré observé. . . | 17°,5 |
| | <hr/> | | |
| | 100,0 | | |

Ainsi l'on voit que l'acide à 60° donne les mêmes résultats que l'acide à 66° du commerce, dont l'équivalent en acide anhydre est beaucoup plus coûteux à cause des vases de platine qu'il faut employer pour sa concentration.

Les acides faibles condensés dans le réfrigérant peuvent être exposés dans une capsule de plomb à la chaleur perdue du four dans lequel on chauffe la cornue. Ils se concentrent très-rapidement jusqu'à prendre une densité correspondante à 61° Baumé, ou 1,695 environ, état de concentration qu'on ne peut dépasser dans le plomb et qu'on obtient d'ailleurs à très-bas prix avec l'acide des chambres qui marque ordinairement 53°.

Concentration
des acides faibles
condensés.

Ce qu'il y a de remarquable dans cette opération, c'est la constance dans la production de l'oxygène et sa continuité. Si l'on mesure à une époque quelconque le dégagement de l'oxygène, on le trouve toujours le même, et en multipliant la vitesse à l'heure ainsi calculée par le nombre d'heures qu'a duré l'opération, on trouve toujours une coïncidence parfaite entre les résultats prévus et les résultats observés.

Régularité
de l'opération.

On remarquera en outre que toutes les pièces de l'appareil sont conçues de manière à pouvoir servir d'une manière continue et sans qu'on ait besoin de les démonter jamais. Quand la cornue de terre sera remplacée par un serpentín de platine, sa durée sera indéfinie. Si le serpentín de platine est chauffé par le gaz d'une grande ville, l'appareil peut marcher nuit et jour,

sans aucune surveillance, une fois qu'on aura déterminé la vitesse de l'acide et la pression dans le gazomètre.

Enfin si, l'opération terminée, on a soin de fermer toutes les portes du fourneau de manière à laisser refroidir la cornue de terre très-lentement, elle ne se casse pas au moment où on la réchauffe pourvu qu'on monte la chaleur avec précaution; et même alors l'opération peut être intermittente sans qu'on soit obligé de remplacer la cornue.

Prix de revient.

Quant au prix de revient de cet oxygène, il doit être calculé sur le prix d'achat de l'acide sulfurique (1). En portant à 7 ou 8 kilogrammes de coke ou de houille la quantité de combustible dépensé par mètre cube, on aura un maximum qui ne fera jamais monter le prix du mètre cube à plus de 1 franc, y compris la main-d'œuvre. C'est désormais à ce prix, ou plutôt par prudence, au double de ce prix, que nous compterons l'oxygène destiné à la fabrication du platine, bien entendu en supposant l'acide sulfurique perdu pour le fabricant (2).

Réoxydation
de l'acide
sulfureux.

Si l'on fait rendre l'eau de lavage saturée d'acide sulfureux dans le générateur de vapeur qui alimente les

(1) L'acide sulfurique anhydre donne 1 de son poids d'oxygène, soit 20 kilogrammes ou 14 mètres cubes à 0° et 760 millimètres pour 100 kilogrammes. L'acide à 54° des chambres de plomb contient 50 p. 100 d'acide anhydre.

(2) L'oxygène préparé avec l'acide sulfurique est parfaitement pur, et présente sous ce rapport un avantage considérable sur l'oxygène préparé par le manganèse qui contient toujours de l'azote. Les essais qualitatifs que nous avons tentés ont confirmé complètement nos prévisions à cet égard. Bien plus, nous pensons que pour préparer de l'oxygène chimiquement pur dans les laboratoires, le procédé le plus commode consistera dans la décomposition par le fêtu de l'acide sulfurique concentré, qu'il est si facile de se procurer à l'état de pureté absolue.

chambres de plomb d'une fabrique d'acide sulfurique, on transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique aux dépens de l'oxygène de l'air. Nous avons calculé qu'il suffisait de brûler dans le four à soufre d'un appareil à acide sulfurique le double du soufre que renferme la dissolution concentrée d'acide sulfureux pour pouvoir utiliser entièrement ce dernier gaz, de sorte qu'une fabrique pourrait, sans augmenter sensiblement sa dépense, consacrer le tiers de l'acide sulfurique qu'elle produit à la préparation de l'oxygène.

Quant au prix de revient calculé sur ces bases, il est tellement faible, que nous n'osons en donner le chiffre, même approximatif. En effet, on n'a plus à compter dans ce prix que la valeur des petites quantités de charbon nécessaires pour maintenir au rouge un appareil de faible dimension, et de nitrate de soude servant à fixer sur l'acide sulfureux l'oxygène de l'air; car ce procédé consiste au fond à emprunter par voie indirecte l'oxygène à l'air atmosphérique.

§ II. Préparation de l'hydrogène (1).

Nous avons toujours préparé notre hydrogène dans un appareil Desbassayns de Richemond : mais pour produire couramment une grande quantité de ce gaz, l'acide sulfurique et le zinc sont des matières premières d'un très-haut prix. On pourrait bien remplacer le zinc par le fer et obtenir ainsi de l'hydrogène et du sulfate de fer qui a une valeur commerciale suffisante pour couvrir tous les frais de cette fabrication (2). Mais encore il faut

(1) Voir, pour ce qui concerne cette question, notre premier mémoire (*Annales*, t. XVI, p. 428).

(2) D'après des renseignements que nous devons à M. Lissenko, on peut s'assurer que l'hydrogène préparé avec du fer

employer un gazomètre pour recueillir cet hydrogène, et c'est un inconvénient, parce que ce gazomètre exige un emplacement assez considérable et des dépenses de premier établissement qu'il est inutile de s'imposer lorsqu'on veut produire seulement de petites quantités de gaz.

Gas de l'eau.

Nous avons donc songé à préparer ce mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone qu'on appelle le gaz de l'eau (1) et qui est incontestablement le plus économique de tous (2), et à le préparer dans des vases de petite dimension et au moyen d'un appareil qui permet de régler la vitesse du gaz à volonté. Pour cela il nous a suffi de remplacer la vapeur d'eau qu'on introduit ordinairement dans des cylindres de fonte pleins de coke rougi, par un filet d'eau liquide alimenté par un vase de Mariotte et commandé par un robinet.

Appareil
à production
régulière.

Voici l'appareil donnant une vitesse maximum de 300 litres que nous avons monté dans le laboratoire de

et de l'acide sulfurique ne coûterait rien à Saint-Petersbourg. Dans cette ville, en effet, on fabrique et l'on vend une assez grande quantité de sulfate de protoxyde de fer hydraté, préparé avec les éléments suivants :

| | |
|---|-----------------------|
| Acide sulfurique à 45° | 10',62 les 100 kilog. |
| Le fer | 10',60 les 100 kilog. |
| Le sulfate de fer hydraté valant | 15',00 les 100 kilog. |
| Le prix des matières premières de ce sulfate de fer est seulement de | 9',62 les 100 kilog. |

Mais l'évaporation de ce sulfate et les soins de sa préparation seraient peut-être une annexe mal placée dans une fabrique de platine.

(1) La première idée de cette application appartient à M. Dumas, qui avait conseillé à Selligie de produire, au moyen de l'eau et du charbon, un gaz combustible rendu éclairant par des hydrogène, carbone volatils; elle a été réalisée, en effet, par cet habile industriel.

(2) D'après les renseignements qu'a bien voulu nous donner M. Christoffe, le gaz de l'eau qu'il a employé longtemps pour l'éclairage de ses ateliers lui revenait à 0',15 le mètre cube.

l'École normale. Une bouteille à mercure contenant 1^{kil}, 130 de coke en petits fragments, était couchée horizontalement dans un fourneau chauffé au coke. Les deux bases du cylindre qui forment la bouteille à mercure étaient percées de deux trous laissant passer deux canons de fusil. L'un, plein d'amiante non tassée, laissait arriver par un tube en U un filet d'eau venant d'un vase de Mariotte muni d'un robinet, comme le vase M de la *fig. 4* (Pl. IV). L'amiante s'imbibait d'eau, et par la chaleur que lui communiquait le foyer se desséchait avec régularité et par conséquent mettait obstacle à toute introduction brusque d'eau liquide dans l'intérieur de l'appareil. Cette disposition a la plus grande importance pour la régularité du dégagement du gaz, qui est ici ce que l'on veut obtenir avant tout. L'autre canon de fusil communiquait avec le serpentín et le laveur de la *fig. 4* (Pl. IV) ; et le gaz ainsi refroidi et lavé se rendait, en passant par un compteur, dans le chalumeau d'un four à fondre le platine.

L'eau qui tombe sur l'amiante arrive à l'état de vapeur sur le charbon, s'y transforme en un mélange d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'un peu d'acide carbonique : l'eau en excès reste dans le serpentín, l'acide carbonique se dissout dans la soude du laveur, et le gaz mesuré par le compteur sert directement à la fusion du platine. Ce petit appareil de 5 litres de capacité nous donnait, avec une vitesse constante de 304 litres à l'heure, un gaz composé, avant d'être dépouillé d'acide carbonique par le laveur, de :

Purification.

Composition
du gaz.

| | |
|---------------------------|-------|
| Hydrogène. | 53,2 |
| Acide carbonique. | 6,5 |
| Oxyde de carbone. | 40,2 |
| | <hr/> |
| | 100,0 |

Avec une vitesse de 240 litres seulement, le gaz contenait :

| | |
|---------------------------|-------|
| Hydrogène. | 52,5 |
| Acide carbonique. | 5,0 |
| Oxyde de carbone. | 42,5 |
| | <hr/> |
| | 100,0 |

En maintenant l'appareil à basse température on aurait pu avoir, comme on sait, de l'hydrogène presque pur et de l'acide carbonique. C'est la condition qu'il faudrait réaliser, si l'on absorbait l'acide carbonique par de la chaux éteinte répandue sur du foin et enfermée dans un vase à fermeture hydraulique, comme on le fait lorsqu'on veut préparer le gaz de l'eau pour l'éclairage.

Pour obtenir 2 à 3 mètres cubes à l'heure avec cet appareil, il faudrait : 1° un cylindre de 20 à 30 litres au plus de capacité ou bien deux cylindres de 20 litres chacun chauffés dans le même foyer, l'un par la flamme perdue de l'autre. Ces cylindres en fonte, chauffés à basse température, ont une durée presque indéfinie.

Le laveur serait remplacé dans ce cas par un cylindre plein de chaux éteinte et à fermeture hydraulique, appareil bien connu, dont la description ne peut être donnée dans ce mémoire.

On donne au gaz une vitesse constante en ouvrant le robinet d'arrivée de l'eau d'une quantité déterminée à l'avance. La vitesse du gaz varie avec une admirable précision de la même manière que la vitesse d'écoulement de l'eau, pourvu qu'on ne dépasse pas la quantité d'eau maximum que les cylindres pleins de charbon peuvent décomposer entièrement. Cette limite, pour notre petit appareil de 5 litres de capacité, était de

300 litres. On arrivait difficilement à 400 litres par heure, et alors la régularité cessait d'être parfaite.

Nous avons observé que la fusion du platine au moyen du gaz extrait de l'eau se faisait à peu près aussi bien (1) qu'avec l'hydrogène pur extrait du zinc et incomparablement mieux qu'avec le gaz de l'éclairage de Paris qui nous a servi dans toutes nos expériences de fusion, soit de platine, soit de minerai de platine. L'emploi de ce combustible équivaldra donc à une économie d'oxygène assez considérable. En somme, nous croyons que la fusion du platine effectuée au moyen du gaz de l'eau et de l'oxygène provenant de l'acide sulfurique diminuera notablement la consommation du combustible et du comburant, à cause de leur pureté absolue. Sous ce rapport, nous considérons comme devant être aussi considérablement diminuées les dépenses relatives à l'emploi des gaz dans le traitement du minerai et du platine lui-même, telles que nous allons les évaluer un peu plus loin.

Nous avons insisté sur l'emploi direct du gaz de l'eau pour l'alimentation de nos chalumeaux. Il faudrait dans ce cas, pour se laisser toute liberté dans l'usage de ce gaz, établir sur un point quelconque de son parcours un petit appareil de sûreté, consistant en un tube en T dont une des branches plongerait dans un flacon contenant de 5 à 10 centimètres d'eau. Grâce à cette disposition, on pourra à volonté, sans changer la quantité d'eau liquide qui tombe dans le générateur et

Fusions
par le gaz
de l'eau.

Appareil
de sûreté.

(1) M. Dumas faisait autrefois, dans son cours de la Sorbonne, de très-concluantes expériences sur le pouvoir calorifique de l'oxyde de carbone qu'il avait trouvé très-comparable à celui de l'hydrogène. Il a fondu souvent de petites quantités de platine devant son auditoire avec de l'oxyde de carbone presque pur et de l'oxygène.

en règle la vitesse, manœuvrer les robinets du chalumeau qui donnent accès à l'hydrogène et même les fermer complètement. Quand le gaz trouverait une issue insuffisante ou même ne pourrait plus se dégager, il traverserait la couche de 5 à 10 centimètres d'eau du flacon, et se répandrait dans l'atmosphère. On ferait même bien de le diriger par un tube de caoutchouc hors du laboratoire, pour éviter la présence dans l'air de l'oxyde de carbone dont il est en partie composé, comme on l'a vu plus haut.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Nous avons proposé deux procédés pour le traitement métallurgique du platine, et nous les avons contrôlés par des expériences nombreuses : nous en résumerons les résultats en quelques lignes :

Prix de revient.

1° Le minerai de platine peut être traité par la galène et la coupellation. Cette méthode exige pour 100 kilogrammes de minerai :

| | |
|---|------------|
| Galène [1]. | 100 kilog. |
| Plomb provenant de la fabrication courante [2]. . . | 50 |
| Coupellation de plomb platinifère [3]. | 180 |
| Affinage de platine plombifère [4]. | 90 |
| Fusion du platine et moulage : platine obtenu [5]. | 80 |

[1] La galène contenant 82 p. 100 de plomb et 20 grammes d'argent par 100 kilogrammes vaut 55 francs les 100 kilogrammes : il faut la prendre exempte d'argent par économie, et d'antimoine pour faciliter les coupellations.

[2] Le plomb ne doit pas être compté dans le prix de revient, il doit provenir de la refonte des litharges, opération dérobée dont le prix très-minime est fort difficile à évaluer.

[3] La coupellation de 1.000 kilogrammes de plomb argentifère coûte 10 à 12 francs, ce qui porte à 2 francs environ la coupellation de 180 kilogrammes de plomb platinifère.

[4] L'affinage de 90 kilogrammes de platine plombifère consomme 16 mètres cubes d'oxygène, ce qui vaut 32 francs, en mettant à 2 francs le prix de l'oxygène et faisant rentrer dans ce prix exagéré la valeur du gaz de l'éclairage ou du gaz de l'eau qui est presque nulle. Un seul four contenant 15 kilogrammes de matière suffit à cette opération. Ce four, construit avec de la chaux dont la valeur est négligeable et en une demi-journée au plus, peut être évalué en maximum à 5 francs.

[5] La fusion de ce platine exige au plus 8 mètres cubes d'oxygène, soit 16 francs, et un four de 25 kilogrammes de capacité, estimé au plus à 3^{fr},50 pour donner des lingots de 20 à 25 kilogrammes de platine.

Le traitement de 100 kilogrammes de platine par ce procédé revient donc en matières premières dont le prix comprend la main-d'œuvre :

Prix
du traitement
du minerai
de platine.

| | |
|---|--------|
| Galène. | 35 fr. |
| Coupellation. | 2 |
| Refonte des litharges. | » |
| Affinage du platine plombifère. | 55 |
| Fusion du platine et moulage. | 19 |

101

On n'a pas compté dans ce détail le traitement des crasses par l'appareil à deux creusets dont le prix ne peut être établi par des expériences de laboratoire et qui sera amplement compensé par la vente de 70 kilogrammes de litharge marchande résultant du traitement entier des 100 kilogrammes de platine. Cette litharge vaut 65 francs les 100 kilogrammes.

Avantages
sur l'ancien
procédé.

Chaque kilogramme de minerai de platine coûte donc par ce procédé 1^{fr},01 pour sa transformation en un alliage incomparablement supérieur au platine. En outre, le rendement est d'un dixième en sus du rendement par voie humide et donne par conséquent une plus-value de 6.000 ou 7.000 francs par 100 kilogrammes, ce qui non-seulement annule toute dépense par rapport à l'ancien procédé, mais encore produit un bénéfice de 6.000 à 7.000 francs par 100 kilogrammes de minerai, en comptant le platine en lames à 1.000 francs le kilogramme.

Ce procédé, convenablement perfectionné, pourrait en outre donner du platine parfaitement pur, si l'on avait intérêt à en produire, ce qui est fort douteux.

Prix
du traitement.

II^e Par le procédé de la fonte directe on a pour 100 kilogrammes de minerai :

| | |
|---------------------------------|------------|
| 1 ^{re} fusion. | 100 kilog. |
| 2 ^e fusion. | 82 à 81 |
| 3 ^e fusion. | 80 |

La première fusion exige quatre fours de 15 kilogr. et 20 mètres cubes d'oxygène. La seconde et la troisième fusion exigent deux fours, l'un de 20 kilogrammes pour la seconde fusion, l'autre de 25 pour la troisième fusion, quand on voudra obtenir des lingots de 20 à 25 kilogrammes. La quantité d'oxygène nécessaire à ces deux dernières opérations est de 32 mètres cubes en maximum, de sorte que la dépense totale sera :

| | |
|--------------------------------------|---------|
| Oxygène, pour 100 kilog. de minerai. | 104 fr. |
| Fours. | 19 |
| | <hr/> |
| | 123 |

Pour obtenir : Platine, 80 kil.,
soit 1^{fr},23 par kilogramme de minerai.

La différence entre ces deux procédés n'est pas aussi désavantageuse au deuxième procédé qu'on peut le croire à l'inspection des deux chiffres de revient. Ici nous avons compté pour les fours une valeur relativement considérable, et supposé que chaque four ne peut servir qu'à un seul traitement. Mais en réalité la construction de ces fours est chose si facile, leur matière première a une si faible valeur, qu'on trouvera sans doute, en pratique, que nous avons doublé ou triplé leur prix et le nombre d'appareils nécessaires aux opérations. Cependant nous devons dire que la première fusion exigera au moins quatre fours : il ne faut pas espérer en diminuer le nombre. C'est pour la seconde, et surtout pour la troisième opération, que les four employés sans interruption à la fusion de grandes masses métalliques ou conservés dans des fragments de chaux serviront, pour ainsi dire, indéfiniment, avec quelques réparations insignifiantes.

Le bénéfice résultant de l'augmentation du rendement reste le même pour les deux procédés de voie sèche.

L'avantage considérable du second, c'est d'exiger des frais d'installation presque nuls. Un seul gazomètre de 3 ou 4 mètres cubes, si l'on veut traiter 10 à 20 kil. de minerai par jour, ce qui est énorme, suffit avec le gaz de l'éclairage des grandes villes ou un appareil de fabrication de gaz à l'eau, dont la cornue en fonte aura au plus 50 ou 60 litres de capacité, pour constituer l'outillage d'un pareil atelier. Il faudrait y ajouter un tour pour construire rapidement les petits fours en chaux de 15 kil. de platine.

Un seul ouvrier habile, sachant manier le chalumeau, suffira pour la conduite d'un pareil atelier, les autres opérations pouvant être livrées à de simples manœuvres,

Comparaison
entre les deux
nouveaux
procédés
et l'ancien.

tandis que la coupellation exige un homme expérimenté qui connaisse déjà cette opération, qui sache battre une coupelle, etc.

Prix
du traitement.

III° Nous ne pouvons indiquer ici l'économie réalisée par le procédé intermédiaire dont nous avons parlé dans notre mémoire; elle dépend de la méthode employée et à laquelle on voudra la substituer. Elle supprime le sel ammoniac, les pertes par dissolution, et remplace la compression de la mousse par la fusion, qui nous semble devoir être moins coûteuse et plus facile, surtout pour les gros lingots. En outre, elle donne un rendement de beaucoup supérieur.

Prix
de
la révivification
du
platine usé.

IV° La fonte des minerais de Russie et la révivification du platine usé sont des opérations dans lesquelles la fusion remplace la dissolution d'une manière encore plus avantageuse (1). Elle a, de plus, l'avantage de dépouiller sans frais le platine de toutes les impuretés que les opérations chimiques ou l'usage ont pu y introduire accidentellement. Pour fondre 100 kil. de platine en lingots, il faut :

| | |
|---|--------|
| Oxygène, 10 mètres cubes. | 20',00 |
| Un four en chaux servant presque indéfiniment | 3',50 |
| | 23',50 |

Avantages.

Soit 0',24 par kilogramme. La pureté du métal ainsi obtenu, l'homogénéité constante des lingots bien coulés sont encore un avantage considérable. En effet, on n'est pas toujours sûr, en préparant des lingots de platine par compression, d'avoir du platine qui, laminé et chauffé au blanc, ne se *bouillonne* pas à sa surface.

(1) Aujourd'hui le platine coûte, pour sa révivification par la voie humide, 250 francs par kilog., soit 25 p. 100 de sa valeur. La mise en lingots par notre procédé coûte 0',24 par kilog., soit 1 millième seulement du prix actuel.

C'est la conséquence forcée de la méthode imparfaite employée pour la réunion des molécules métalliques. Dans toutes nos dernières fusions, nous sommes toujours arrivés à produire des lingots sans défaut, et cependant nous n'estimons pas bien haut notre habileté pratique. M. Quenessen, habile fabricant de platine de Paris, a très-bien réussi également dans notre laboratoire, et MM. Desmoutis et Chapuis, ses associés, réussissent chaque jour dans leurs ateliers. Un ouvrier intelligent serait bientôt plus habile que nous et plus vite au courant des progrès à réaliser. Nous croyons donc définitivement acquis à notre procédé un avantage nouveau et incontestable démontré par la pratique et fondé sur la bonne qualité des lingots de platine et du platine ouvré.

Nous serions extrêmement heureux et entièrement dédommagés de nos peines et d'un travail très-pénible de plusieurs années, si nos recherches amenaient comme résultat l'abaissement dans le prix d'un métal que les chimistes utilisent merveilleusement, et que son prix élevé empêche encore d'introduire en quantité suffisante dans nos laboratoires et dans les ateliers industriels. C'est d'ailleurs la seule récompense que nous ayons demandée; nous espérons l'obtenir en même temps que les bons sentiments de nos confrères, si nous réussissons à les mériter.

Pour faciliter la lecture de ce long mémoire, nous donnerons ici l'ordre suivi dans nos descriptions : Récapitulation.

CHAPITRE I^{er}. — TRAITEMENT DES MINÉRAIS PAR VOIE SÈCHE.

§ I. — *Essais.*

§ II. — *Coupeilation sur une échelle moyenne.*

1^o *Attaque du minerai.*

11^o *Coupeilation.*

- A. *Essais.*
- B. *CoupeUation au gaz.*
- C. *CoupeUation au creuset continu.*

III° *Rôtissage.*

IV° *Fusion.*

V° *Traitement des crasses et scories.*

§ III. — *CoupeUation en grand.*

I° *Attaque.*

II° *CoupeUation.*

III° *Rôtissage.*

IV° *Fusion.*

V° *Traitement des crasses, scories, cendres, etc.*

§ IV. *Fusion directe.*

CHAPITRE II. — TRAITEMENT DES MINÉRAIS PAR VOIE INTERMÉDIAIRE.

I° *Essais.*

II° *Appareils pour le traitement en grand.*

III° *Traitement des résidus.*

CHAPITRE III. — EXTRACTION DE L'IRIDIUM ET DU RHODIUM.

I° *Essais.*

II° *Traitement par coupeUation.*

III° *Traitement par alliages.*

IV° *Fusion de l'iridium.*

CHAPITRE IV. — TRAITEMENT DES MONNAIES DE RUSSIE ET DU VIEUX PLATINE.

I° *Essais et analyses.*

II° *Fusion.*

A. *Construction des fours.*

B. *Conduite du feu.*

C. *Moulage du platine d'origine quelconque.*

CHAPITRE V. — PRÉPARATION DE L'OXYGÈNE ET DE L'HYDROGÈNE.

§ I. — *Oxygène.*

I° *Manganèse.*

II° *Chlorate de potasse.*

III° *Chlorure de chaux.*

IV° *Nitrate de soude.*

V° *Nitrate de baryte et bioxyde de barium.*

VI° *Sulfate de zinc.*

VII° *Acide sulfurique.*

§ II. — *Hydrogène. Gaz de l'eau.*

RÉSUMÉ ET PRIX DE REVIENT. — CONCLUSIONS.

A l'appui de faits consignés dans ce mémoire, nous avons remis à M. Jacobi, à la date du 15 juin 1860 :

Echantillons
produits à l'appui
des conclusions
de ce mémoire.

| | | |
|---|-----|--------------|
| 1° Lames minces en alliage naturel coupellé, pour en démontrer la malléabilité. | gr. | 142 |
| 2° Fil très-fin en alliage naturel coupellé, pour en démontrer la ductilité. | | 36 |
| 3° Roue dentée en alliage naturel coupellé et coulé dans le sable, pour démontrer la possibilité de mouler le platine. | | 560 |
| 4° Deux grandes lames d'alliage naturel coupellé et moulé dans la chaux, pour vérifier la qualité du métal coulé dans la chaux. | | 7.385 |
| 5° Lingot de platine monnayé fondu et coulé dans une lingotière de fer. | | 13.080 |
| 6° Lingot, alliage naturel obtenu par simple fusion. | | 12.020 |
| 7° Échantillon de plomb platinifère cristallisé sortant de la coupelle, à 20 p. 100 de plomb : platine contenu. | | 723 |
| 8° Mousse grillée ou platine plombifère après le rôtissage : platine contenu. | | 336 |
| 9° Deux plaques polies, alliage naturel coupellé. | | 1.492 |
| | | <hr/> 35.774 |

Nous avons conservé à cette date :

| | |
|--|-------|
| Platine en lames, rognures, etc. | 3.470 |
| En alliage de plomb non coupellé et analysé. | 256 |

En outre de ces matières, qui sont tenues à la disposition de M. Jacobi et de M. Kuppfer, par ordre du gouvernement russe, nous comptons une perte par explosion éprouvée pendant le grenailage du platine, et dans laquelle nous avons mis à l'état de poudre impalpable et introuvable :

| | |
|--|---------------|
| Platine des monnaies | 500 |
| Minéral conservé comme échantillon | 80 |
| De sorte que la quantité totale de platine produit dans le laboratoire de l'École normale a été | <u>42.080</u> |

Nous avons reçu tant en minerai à 80 p. 100
de rendement qu'en monnaie de platine 42.200

De sorte que la quantité de platine perdue par les
opérations métallurgiques que nous avons si souvent
recommencées a été à peine de 120 grammes, comme
nous l'avons déjà dit.

Enfin, nous avons remis à M. Jacobi un lingot d'iri-
dium fondu et coulé dans la chaux du poids de 1^k,805
qui démontre l'intensité du feu développé par la com-
bustion de l'hydrogène, et l'efficacité de nos fours en
chaux pour en concentrer les effets même sur de
grandes masses de matières métalliques.

ment,

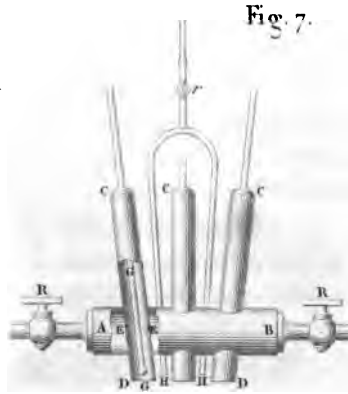


Fig. 7.

Fig. 13.

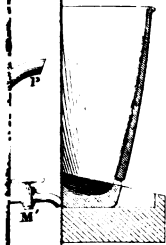


Fig. 12.

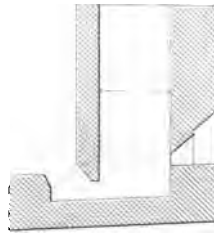


Fig. 9.

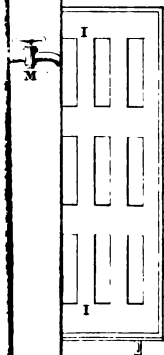
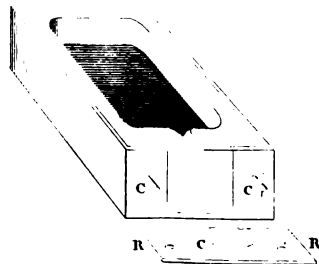


Fig. 10.



ent.

Fig. 5.

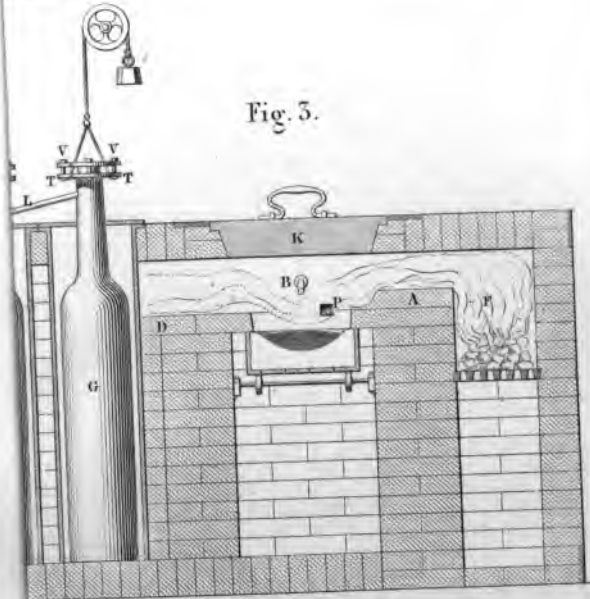
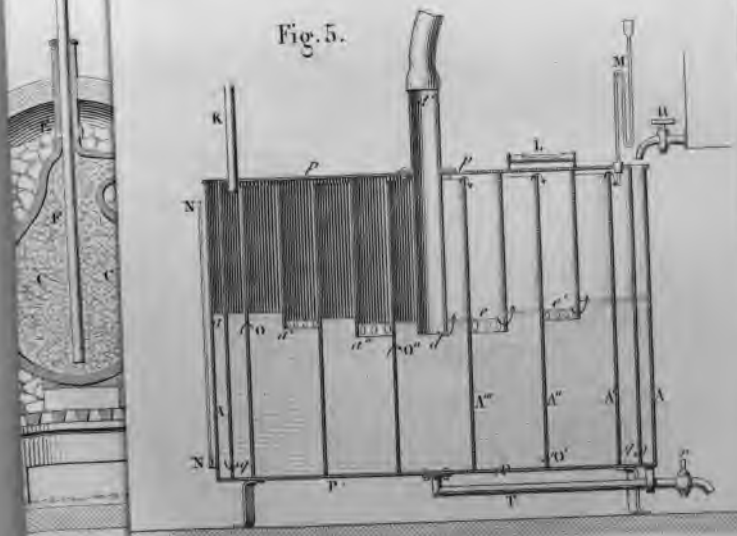


Fig. 5.



Echelle de 1

Echelle au sixième pour la Fig. 5.

3. Assemblé

DU PLATINE

HN 7307

ET

DES MÉTAUX QUI L'ACCOMPAGNENT

PAR

MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE ET H. DEBRAY.

La métallurgie du platine est un art tout moderne, l'introduction du platine dans les laboratoires de la science et de l'industrie date de quelques années. Aussi tout ce qui se rattache à la métallurgie de ce métal et de ses congénères est en général peu connu, quoique méritant d'une façon toute particulière l'attention des savants. L'intérêt personnel du chimiste y est engagé : car c'est lui qui emploie principalement le platine, et c'est à ce métal qu'il doit, en outre de quelques expériences capitales, les moyens d'opérer avec sécurité et promptitude dans la plupart des analyses. Jusqu'ici, en effet, le platine n'a reçu, en dehors des usages chimiques, aucune application de quelque importance. Le minerai de platine, quand on saura mieux le chercher ou quand on voudra exploiter largement les gîtes connus, ne sera peut-être pas plus rare que l'or, et comme le platine est à peu près indestructible et que sa valeur considérable le protège contre les pertes et accidents

de toute sorte, il finira par s'accumuler dans le commerce et deviendra de plus en plus commun. Peut-être alors pourra-t-il entrer dans les usages de la vie partout où sa densité considérable et sa couleur un peu terne ne seront pas un obstacle, partout où son inaltérabilité absolue aura une certaine importance. Toutes ces questions dépendent, pour leur solution, du prix auquel pourra se livrer le métal, et les chimistes sont intéressés à le voir baisser à ce point que les grands vases de nos laboratoires puissent être faits en platine.

Objet
de ce travail.

C'est dans l'espoir de faciliter un progrès de ce genre que nous avons entrepris les recherches pénibles dont nous allons donner les résultats dans ce mémoire, qui nous a coûté plus de quatre années de travail. Si nous réussissons, nous sommes sûrs de trouver une récompense très-douce dans les bons sentiments de nos confrères dont nous aurons facilité les études, nos méthodes permettant de diminuer dans l'avenir le prix de revient de notre précieux métal. Jusqu'à nos premières communications (1) on n'avait pas songé à utiliser tous les métaux qui accompagnent le platine dans sa mine, et, à l'exception du palladium et de l'osmium qu'on aura toujours intérêt à en séparer, le platine a été extrait du minerai en laissant un résidu qui s'est accumulé dans presque toutes les fabriques, qui sont en très-petit nombre, et à la monnaie de Russie. Nous ferons voir que le rhodium et l'iridium, qui entrent pour une forte part dans ces résidus, sont très-propres à donner de la qualité au platine. Par conséquent, en trouvant un moyen facile et économique d'extraire du minerai de platine toutes les substances utilisables sous

(1) Voyez *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XLIV, p. 1101.

la forme d'un alliage de platine, de rhodium et d'iridium, on rendait un service important à la métallurgie du platine. C'est ce que nous avons fait par une méthode qui sera décrite avec détail dans ce mémoire.

Mais, pour opérer avec sécurité le traitement du minerai brut de platine, il fallait en connaître la composition exacte. On trouvera dans l'un des chapitres de ce mémoire l'analyse de tous les minerais connus de platine dont nous avons pu nous procurer des échantillons, et en même temps une méthode d'essai par voie sèche et des procédés nouveaux d'analyse permettant d'opérer avec sécurité et promptitude.

En même temps nous avons étudié les propriétés physiques principales des alliages qu'on obtient en incorporant dans des minerais de platine très-pur une certaine quantité de résidus de platine riches, soit en iridium, soit en rhodium, faisant ainsi des alliages triples, intéressants au point de vue de leurs applications. Pour bien savoir comment on doit opérer ces mélanges, il fallait connaître : 1° la composition des résidus de platine; 2° la composition des osmiures d'iridium de toutes les qualités dont nous avons pu nous procurer des échantillons. On trouvera dans ce mémoire un chapitre relatif à la solution de cette double question et les méthodes par voie sèche pour l'essai rapide des résidus et des osmiures, des méthodes par voie humide pour analyser avec précision les osmiures d'iridium.

Les procédés généraux de la métallurgie nouvelle du platine que nous proposons sont exclusivement des procédés par la voie sèche et des méthodes de fusion (1) à

Essais
et analyses.

Alliages
de rhodium
et d'iridium.

Métallurgie
nouvelle
du platine.

(1) Dans l'intérêt même de la réussite de nos procédés, il a été pris au profit de la Société de l'aluminium de Nanterre des brevets sur la fabrication du platine par les méthodes qui vont

très-haute température; ils seront décrits successivement dans divers chapitres où seront traités : la révivification du platine pur, la métallurgie du platine pur, l'extraction du minerai brut d'un alliage triple de platine, de rhodium et d'iridium d'une composition convenable et constante; l'extraction soit des résidus, soit de l'osmiure d'iridium des métaux utilisables qu'ils contiennent : platine, palladium, iridium et rhodium.

Propriétés
physiques
des métaux
du platine.

Nous avons pu, en opérant ainsi par des méthodes entièrement nouvelles et à des températures qui n'ont été obtenues jusqu'ici que sur des points relativement restreints, faire une étude particulière des propriétés des métaux du platine à des états encore peu connus. Ce sont ces propriétés que nous étudierons dans les premiers chapitres qui composeront la partie théorique de ce mémoire; le reste étant consacré, comme nous l'avons déjà dit, aux analyses et à la métallurgie, en formera la partie technique.

Nous devons au général de Gerngross, au général Samarski, chef du corps des mines en Russie, à M. le conseiller d'État Jacobi, à M. Kockscharow, de l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg, et à M. le colonel de Rchette, la plupart des échantillons sur lesquels nous avons opéré pendant le cours de ce travail. C'était pour nous une difficulté toute particulière de nous procurer ainsi les éléments de nos recherches, qu'on ne trouve plus dans le commerce et que la monnaie de Russie possède seule. Que ces messieurs veuillent bien recevoir ici l'expression de toute notre reconnaissance.

être décrites. La Société de l'aluminium a cédé ces brevets en France à MM. Desmoutis, Chapuis et Quenessen, en Angleterre à M. Matthey. Aujourd'hui ces procédés fonctionnent et vont se perfectionner chaque jour entre les mains des habiles fabricants à qui ils ont été confiés.

Nous devons également à MM. Desmoutis et Chapuis, à M. Quenessen et à M. Savard, de Paris, et à M. Matthey, de Londres, un grand nombre d'échantillons de résidus de toute sorte de leurs usines, ce qui nous a permis de rendre aussi complets que possible les documents analytiques relatifs à ces matières intéressantes.

Enfin nous mentionnerons avec plaisir l'aide intelligente que nous a fournie, dans une partie de ce long travail, un jeune chimiste très-habile, M. Hautefeuille, à qui nous sommes très-heureux d'adresser nos remerciements.

CHAPITRE I^{er}.

DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DES MÉTAUX DU PLATINE.

La famille des métaux du platine a un caractère particulier qui l'isole complètement des autres familles plus ou moins naturelles que l'on a formées avec les autres métaux. Il serait bon, selon nous, qu'on laissât toutes les espèces qui la composent dans un seul groupe qui n'admettrait qu'eux et qui les contiendrait tous. Il est vrai que ces métaux ne sont pas tous analogues en tout point; mais ils ont des caractères spécifiques, une physionomie commune qui empêchera toujours de les séparer dans leur étude, quand même au point de vue d'une classification très-rationnelle on les aurait disséminés dans les diverses familles des corps simples.

Groupe
du platine.

Ces métaux ne se trouvent jamais séparés les uns des autres, excepté et très-rarement le palladium : aussi le palladium est-il parmi eux celui qui se rapproche le plus des autres métaux. Plus ou moins altérables sous l'influence de l'oxygène et du chlore, ils se rapprochent tous par la facilité avec laquelle ils cèdent aux réducteurs les éléments auxquels ils sont combinés. Leurs affinités

Analogies
de ces métaux.

principales se manifestent avec les corps halogènes, tels que le chlore, le brome, l'iode et le cyanogène, et ils donnent tous naissance à ces combinaisons caractéristiques de la série des métaux du platine, dans lesquels le sel ammoniac ou le chlorure de potassium s'est uni à un chlorure métallique pour former un sel ordinairement peu soluble dans un excès de sel ammoniacal, si le degré de chloruration du métal est suffisamment avancé.

Tous ces corps possèdent en outre cette curieuse faculté de déterminer par leur simple contact un grand nombre de réactions chimiques, cette action catalytique, comme l'a appelée Berzélius, dont on s'est servi pour réaliser des expériences de la plus haute importance. On ne doit pas croire que les phénomènes de ce genre puissent être exclusivement attribués à l'état de porosité de ces métaux que l'on ne connaît encore qu'à l'état de mousse. Le platine fondu et travaillé au marteau est sous ce rapport aussi actif que le platine obtenu par l'agrégation de sa mousse.

Leurs
différences.

Les différences entre tous ces corps sont également remarquables. Ainsi l'osmium, qui brûle à l'air pour donner de l'acide osmique en vapeur, a été comparé à l'arsenic par Berzélius; tout récemment M. Dumas penche à le ranger à côté du tellure. Mais à coup sûr c'est un métalloïde, le métalloïde de la série du platine.

Le ruthénium, que nous connaissons depuis peu par les beaux travaux de M. Claus, et dont M. Fremy a observé récemment l'oxyde à l'état cristallisé, se rapproche de l'étain par les propriétés chimiques et la forme même de cet oxyde, qui est un prisme à base carrée identique au prisme de l'étain oxydé.

Nous ferons voir que le palladium est analogue à l'argent par un grand nombre de caractères: sa volatilité,

son oxydabilité à une température convenablement élevée, ce qui le rapproche aussi du mercure, son action sur l'acide iodhydrique, etc. ; mais l'énergie basique de l'oxyde d'argent ne se rencontre dans aucun des oxydes du palladium.

Le rhodium est un métal qui n'est comparable à aucun autre ; placé près de l'argent à cause de son oxydabilité à chaud, des propriétés basiques de son oxyde principal, de l'action remarquable qu'exercent sur lui l'acide sulfurique ou plutôt le bisulfate de potasse ; près de l'or pour les réactions de ses chlorures, il est difficile d'en faire un métal moins noble que l'or, à cause de sa résistance à l'action de l'eau régale.

Le platine représente dans toutes ses propriétés le corps véritablement analogue à l'or, et toutes les fois qu'on n'a pas réuni entre eux les métaux du platine, c'est près de l'or qu'on a toujours rangé le platine.

Les métaux ordinaires ne présentent que peu d'analogies avec l'iridium, qui leur est supérieur à tous par sa résistance à la plupart de nos réactifs les plus énergiques ; et certainement, si les propriétés physiques de l'iridium étaient en rapport avec ses propriétés chimiques, l'iridium serait plus que l'or le roi des métaux.

Toutes ces considérations nous font proposer de constituer avec les métaux du platine un groupe dont chaque espèce aura son analogue parmi les métaux ordinaires ; et cette famille sera aussi naturelle que l'est, parmi les mammifères, la famille des marsupiaux, composée avec des insectivores, des rongeurs, des carnassiers, etc., et que leur physionomie commune, des caractères suffisamment importants, empêchent de répartir dans les séries de mammifères si bien ordonnées par Cuvier.

Mais avant d'examiner successivement les métaux

du platine que nous avons étudiés, qu'il nous soit permis de remarquer combien on a laissé incomplète l'histoire des propriétés physiques de certains corps simples et en particulier des métaux du platine, à ce point que pour celle qui semble la plus facile à déterminer, la densité, on ne trouve en général dans les traités de chimie que des indications discordantes. Berzélius, opérant sur les petites quantités de matière qu'il avait à sa disposition, se contentait de découvrir les corps simples, leurs réactions importantes, leurs équivalents, et, après ces magnifiques travaux que tout le monde connaît, il semblait dédaigner le radical qu'il avait isolé, et en général il ne le soumettait qu'à l'action des réactifs, négligeant d'étudier sa forme et les modifications qu'il pouvait recevoir des agents physiques. Nous ne voudrions pas laisser croire cependant que nous critiquons en quoi que ce soit la méthode de Berzélius; et les résultats qu'elle a produits, surtout en ce qui concerne les métaux du platine. Depuis que nous avons nous-mêmes pris une connaissance complète de ses travaux à ce sujet, nous avouerons qu'il a laissé bien peu de chose à faire dans la voie qu'il avait tracée. Ceux qui voudront se donner la peine de lire avec attention tout ce qui concerne cette question dans le *Traité de chimie* de Berzélius (1), verront qu'il n'a laissé

(1) Berzélius (voyez la première édition française, t. IV, p. 456 et 457, 1831) donne le mode de préparation de ruthénium par l'un des procédés recommandés par M. Claus; il trouve le sel *rose*, $\text{Ru}^2\text{Cl}^3, 2\text{ClK}$, caractéristique du ruthénium, et la composition du chlorure, Ru^2Cl^3 , en mentionne l'analogie et les différences avec le chlorure de rhodium auquel il le compare, conclut que ce n'est pas du rhodium de sa résistance au bisulfate de potasse, et admet seulement que c'est un chlorure *sus-iridique*, parce que « quand on chauffe le métal qu'on » en extrait par l'hydrogène dans du gaz chlore avec du chlorure rare potassique, il ne donne que du chlorure iridico-potas-

à M. Claus l'insigne honneur de découvrir le ruthénium que parce qu'il a opéré sur des quantités de matière insuffisantes. Après Berzélius et M. Wöhler, après MM. Claus, Fremy, Fritzsche et encore d'autres habiles chimistes, qui ont étudié le platine et les métaux du platine par les procédés ordinaires de la voie humide, il ne nous restait, pour obtenir quelques faits nouveaux, d'autre ressource que de changer complètement de méthode : c'est ce que nous avons fait, et nous allons donner les résultats auxquels nous sommes arrivés.

§ I. — *Osmium.*

L'osmium a été préparé jusqu'ici sous un état tel, que l'histoire de ses propriétés physiques est aussi incomplète que si l'on ne connaissait le fer qu'à l'état de fer pyrophorique, ou le silicium et le bore qu'à l'état de matières amorphes et éminemment combustibles. Nous avons considéré l'osmium comme un métalloïde; et, en effet, comme un certain nombre de métalloïdes, l'osmium a la propriété de changer entièrement de propriétés chimiques et physiques suivant la manière dont il a été préparé. L'osmium ordinaire, préparé par les procédés de Berzélius, est une masse spongieuse à demi métallique, exhalant une odeur très-forte d'acide osmique, ce qui indique une altération sensible par l'oxygène à la température ordinaire. Sa densité est égale à 7. Si on l'obtient en réduisant un mélange de vapeur d'acide osmique et d'hydrogène, comme l'a fait Berzélius, il est métallique et prend une densité de 10 environ.

Divers états
de l'osmium.

» sique ordinaire, en sorte qu'il est impossible d'attribuer son
» existence à la présence d'un *métal étranger* mêlé à l'iridium.
» En outre, l'osmium est susceptible de former des sels roses
» analogues. »

Osmium
pulvérulent.

Mais l'osmium paraît avec des caractères tout à fait différents si on le prépare de la manière suivante. On prend de l'osmiure d'iridium fin et passé au tamis de soie : si l'on n'en a pas qui soit naturellement pulvérulent, on le divise chimiquement par un procédé qui sera décrit un peu plus loin (page 24), à l'article consacré au ruthénium. On mélange 1 partie d'osmiure divisé avec 5 fois $1/2$ son poids de bioxyde de barium (1), qu'on a soin de peser avec le plus grand soin, afin de pouvoir le précipiter entièrement plus tard par un poids connu d'acide sulfurique. Ce mélange, rendu aussi intime que possible par un broyage prolongé dans un mortier de porcelaine, est chauffé pendant une ou deux heures, à la température de fusion de l'argent, dans un creuset de terre, que l'on ferme aussi bien que possible avec un couvercle convenablement adapté et un peu de terre à poêle. Après l'expérience on trouve une matière noire, homogène, que l'on divise grossièrement et que l'on introduit dans une cornue de verre (bouchée à l'émeri si c'est possible). On y verse d'abord un peu d'eau, puis 8 parties d'acide muriatique et 1 partie d'acide nitrique ordinaires, on agite et on distille, en ayant bien soin de refroidir le récipient avec le plus grand soin, pour éviter la perte des vapeurs osmiques. L'opération est terminée quand la vapeur prise à la tubulure de la cornue ne possède plus l'odeur caractéristique de l'acide osmique. Le liquide contenu dans le récipient est alors distillé une seconde fois, et le produit peut alors être recueilli dans de l'ammoniaque diluée que l'on a soin d'introduire dans le ballon tubulé où se rendra le produit

(1) Ou avec trois parties de baryte et une de nitrate de baryte.

de la seconde distillation. L'osmiate d'ammoniaque est sursaturé par de l'hydrogène sulfuré, et la liqueur contenant le sulfure d'osmium portée longtemps à l'ébullition, puis filtrée. Il ne faut pas sécher le filtre à une température trop élevée, sans quoi le sulfure d'osmium prend feu, et la matière disparaît presque complètement en se transformant en acide osmique et acide sulfureux. Le sulfure est introduit dans un creuset en charbon de cornues bien lisse à l'intérieur et muni d'un couvercle qui le recouvre à frottement et que l'on enferme lui-même dans un creuset de terre réfractaire: entre les deux creusets on verse du sable, on ferme le creuset de terre avec un bon couvercle, et l'on chauffe pendant quatre à cinq heures à la température de fusion du nickel (1). Le sulfure d'osmium est réductible par la chaleur et laisse un métal brillant, d'une couleur bleue plus claire que la couleur du zinc, en petits fragments qui se divisent avec une très-grande facilité. Si on veut l'avoir encore plus métallique et plus dense, on peut le chauffer à la température de fusion du rhodium, dans un appareil que nous décrirons bientôt. Alors sa densité est égale à 21,3. Quelquefois on obtient 21,4. C'est-à-dire qu'elle est égale et même un peu supérieure à la densité du platine.

Cet osmium est sans odeur, on peut le chauffer à la température de la fusion du zinc sans qu'il répande de

(1) On se sert à l'École normale, comme combustible destiné à produire ces hautes températures, de débris de charbons de cornues à gaz qui sont trop durs pour pouvoir être taillés et servir à fabriquer des éléments de pile. Ces charbons, qui ne laissent pas de cendre, respectent les creusets, ramollissant ceux qui sont de mauvaise qualité, mais ne détruisant pas leurs parois comme le fait la scorie de coke ordinaire. Ils s'allument difficilement, mais ils brûlent avec une énergie extraordinaire.

vapeurs d'acide osmique. Mais à une température plus élevée il s'oxyde lentement.

Osmium
cristallisé.

Quand on dissout l'osmium dans l'étain, en le chauffant au rouge vif avec sept à huit fois son poids d'étain, dans un creuset de charbon, en laissant refroidir lentement la masse métallique, l'osmium s'en sépare au moment du refroidissement, comme le bore et le silicium se séparent de l'aluminium ou du zinc, c'est-à-dire en cristallisant. Il suffit alors de dissoudre l'étain dans l'acide muriatique pour obtenir une poudre cristalline très-dure, qui ne retient pas d'étain, sans que l'acide dissolve sensiblement d'osmium.

On a pris en effet :

| | I. | II. |
|-----------------|--------------------|--------------------|
| Osmium. | 4 ^g ,00 | 4 ^g ,50 |

On l'a mélangé avec :

| | | |
|----------------|---------------------|---------------------|
| Étain. | 24 ^g ,00 | 24 ^g ,00 |
|----------------|---------------------|---------------------|

Après dissolution on a retrouvé :

| | | |
|-----------------------------|--------------------|--------------------|
| Osmium cristallisé. | 3 ^g ,96 | 4 ^g ,60 |
|-----------------------------|--------------------|--------------------|

Les cristaux d'osmium sont trop petits pour être mesurés. On voit sur quelques-uns, au microscope, deux genres de faces très-nettes, des rhombes et des carrés placés de telle manière, les uns relativement aux autres, qu'on peut supposer que les cristaux sont des dodécaèdres rhomboïdaux avec les faces du cube.

Osmium
compacte.

On peut faire un alliage du même genre avec le zinc, mais l'osmium s'en sépare à l'état amorphe, ou plutôt l'alliage n'est pas défait par le refroidissement du métal ; car, si l'on dissout le zinc dans l'acide muriatique, il reste une poudre amorphe, d'une très-grande combustibilité, qui est de l'osmium pur, et l'acide ne dissout pas une quantité sensible d'osmium.

On a pris en effet :

| | |
|-----------------|--------------------|
| Osmium. | 8 ^g ,50 |
|-----------------|--------------------|

On l'a mélangé à :

Zinc. 50^r,00

Après dissolution on a retrouvé :

Osmium. 8^r,60

Mais si, au lieu de dissoudre cet alliage, on en chasse le zinc par l'application d'une chaleur très-élevée, et qu'enfin on le soumette, dans un creuset de charbon, à la chaleur développée dans un fourneau à gaz tonnants, tel qu'on va le décrire quelques lignes plus bas, et capable de liquéfier le rhodium, on trouvera de l'osmium complètement métallique avec un éclat et un ton bleuâtres caractéristiques de ce métal. Ce métal, très-condensé sans doute, n'a cependant pas fondu : car il est plein de cavités irrégulières qui se seraient arrondies même par le simple effet d'un ramollissement. Ces cavités diminuent la densité de la matière, parce qu'elles ne se remplissent pas d'eau, n'étant pas toujours en communication avec l'extérieur.

Cet osmium possède alors une grande dureté ; car il raye facilement le verre.

La matière ne contient plus de zinc, lors même qu'elle n'a été chauffée qu'à la chaleur de fusion de la fonte. En effet on a pris :

Osmium. 4^r,35

Zinc. 25^r,00

On a trouvé après évaporation du zinc :

Osmium. 4^r,50

L'osmium a si peu de tendance à se combiner avec les métaux, qu'en chauffant de l'étain avec de l'osmiure d'iridium, et reprenant l'alliage par de l'acide muriatique, on a de l'osmium cristallisé en poudre fine et une combinaison cristallisée en cubes d'iridium et d'étain, dont il sera question plus loin.

Tentatives
de fusion
de l'osmium.

Nous avons essayé de fondre l'osmium à une température que nous estimons correspondre à la fusion du rhodium. Voici l'appareil dont nous nous sommes servis :

Appareil
de fusion.

Il se compose d'un chalumeau $EE'CC'$, d'un foyer ABD et d'un creuset GHI où l'on met l'osmium (Pl. I, fig. 10).

Le chalumeau est composé d'un cylindre EE , en cuivre, de 12 millimètres de diamètre, terminé à sa partie inférieure par un ajutage $E'E'$ légèrement conique, de 40 millimètres de longueur, et qui est en platine. Un tube de cuivre CCC de 3 à 4 millimètres de diamètre intérieur et terminé par un *bout* de platine C' qui s'y ajuste à vis, pénètre dans le premier cylindre par sa partie supérieure et y est maintenu par une vis de pression P qui permet, quand elle est desserrée, de donner au *bout* C' la hauteur que l'on veut, par rapport à l'extrémité inférieure du cylindre $EE E'E'$.

Un robinet H à *grande section* est appliqué latéralement avec un ajutage très-large au cylindre E . Un robinet O termine l'extrémité coudée du tube C . C'est par le robinet H que l'on fera arriver, au moyen d'un tube de caoutchouc, l'hydrogène ou le gaz de l'éclairage servant de combustible, c'est par le robinet C que sera introduit l'oxygène destiné à le brûler. Le *bout* C' est percé d'un trou dont le diamètre varie de 2 à 3 millimètres suivant les dimensions de l'appareil que l'on veut construire. Celui qui nous sert le plus souvent a un diamètre de 2 millimètres environ.

Le four ABD est composé de trois pièces qui sont toutes les trois en chaux vive bien cuite, légèrement hydraulique et juste assez compacte pour résister au travail du tour. On n'a aucun avantage à se servir de chaux très-dure sur laquelle l'outil ne *morde* pas avec une extrême facilité. L'espèce de chaux dont nous

nous servons est très-commune à Paris et provient de la calcination du calcaire grossier du terrain tertiaire. Un premier cylindre AA est percé d'un trou un peu conique qui laisse pénétrer à frottement l'extrémité inférieure du chalumeau, jusqu'à la moitié environ de son épaisseur, le *bout* C' n'arrivant lui-même qu'à une distance de 2 à 3 centimètres de l'ouverture inférieure de ce trou. Un second cylindre de chaux BB est percé d'un trou cylindrique beaucoup plus large que le premier et dont la dimension est telle, qu'il doit laisser entre ses parois et le creuset H une distance de 3 à 4 millimètres au plus. Sa hauteur est un peu plus grande que la hauteur du creuset. Un troisième cylindre D, sur lequel le second repose, est sillonné sur sa base supérieure par quatre rainures KK profondes et rectangulaires entre elles, qui donnent passage aux gaz de la combustion. Au centre de cette base supérieure et dans la substance même du cylindre on ménage un petit support D' sur lequel repose le creuset.

Le creuset lui-même est ainsi construit : une pièce cylindrique HH en chaux creusée dans la plus grande partie de son épaisseur pour recevoir un creuset I plus petit en charbon de cornues muni de son couvercle et dans lequel on introduit la matière à chauffer.

Le creuset de chaux est surmonté d'un cône circulaire G, dont le sommet doit être situé verticalement au-dessous du *bout* de platine C' à une distance de 2 à 3 centimètres, variant d'ailleurs avec la rapidité du courant de gaz. Ce cône G est ainsi fait afin de forcer la flamme qui vient du chalumeau à se répartir également autour du creuset H pour sortir ensuite par les ouvertures K.

Toutes les pièces cylindriques A, B, D doivent être

fortement cerclées avec des fils de fer très-doux et placés à petite distance les uns des autres, pour maintenir la chaux, qui se fissure toujours un peu pendant le chauffage.

Pour se servir de l'appareil, on ajuste d'abord les creusets (l'osmium ayant été introduit dans le petit creuset de charbon) sur la base D, puis on soulève la pièce A avec le chalumeau, dont on a ouvert le robinet H qui amène le gaz de l'éclairage ou l'hydrogène (1). On enflamme le gaz en C', puis on donne peu à peu l'oxygène en ouvrant le robinet O, de manière cependant à laisser dominer beaucoup le gaz combustible, puis, *introduisant* la flamme dans l'appareil, on met tout en place comme c'est indiqué dans la figure. Au moyen de la vis de pression horizontale P qu'on desserre, on donne à C' la position convenable, et on l'y maintient indéfiniment en serrant fortement la vis. On augmente alors peu à peu la vitesse du courant d'oxygène et du courant d'hydrogène jusqu'à ce qu'on ait la température maximum. On en juge directement en regardant par les fissures de l'appareil, puis en se réglant sur le bruit que produit le chalumeau. Ce bruit doit être aussi faible que possible lorsque les volumes des gaz sont en proportion convenable. Quand tout est bien réglé, au bout de huit minutes le creuset est porté jusqu'à son centre à la température de fusion du rhodium (2).

(1) Voir plus loin, à l'article *Fusion du platine*, la disposition des appareils et gazomètres destinés à fournir les gaz du chalumeau. L'oxygène doit avoir une pression de 3 à 4 centimètres de mercure dans ces gazomètres (p. 39 de ce mémoire).

(2) On ne peut prolonger indéfiniment à ces températures le contact de la chaux et du charbon sans voir les deux corps se détruire mutuellement par la formation de l'oxyde de carbone et du calcium dont la présence devient manifeste dans la

L'osmium sortant de cet appareil a un éclat métallique très-prononcé, avec une teinte bleuâtre, moins forte que lorsqu'il a été peu chauffé. Sa densité est de 21,4 et ses propriétés ont déjà été décrites. Mais il ne présente aucune trace de fusion. D'un autre côté, tout le temps que dure l'expérience on ne sent aucune odeur d'osmium dans la flamme, pourvu que le creuset soit resté intact. On peut donc dire qu'à la température de fusion du rhodium et en vases clos l'osmium est infusible et fixe.

Infusibilité
de l'osmium.

Mais il n'en est pas de même à une température supérieure, par exemple à la température à laquelle le ruthénium est en pleine fusion, ce qu'on ne peut obtenir qu'au moyen du chalumeau à mélange de gaz dont nous donnons la description quelques lignes plus bas. Quand on soumet l'osmium à l'action de cette flamme, qui doit, pour avoir son maximum d'effet, n'être ni oxydante ni réductrice, on voit qu'à un moment précis où la chaleur devient maximum, des quantités considérables d'osmium disparaissent avec une grande rapidité pour venir se déposer à l'état de *suie* sur un corps immédiatement voisin qu'on interpose près de la

Volatilité
de l'osmium.

flamme. Au point de contact du charbon et de la chaux, la chaux est désoxydée, elle répand l'odeur d'hydrogène, brûle même dans l'eau, quand on l'y plonge. Nous ne pouvons qu'indiquer ces phénomènes parmi ceux que nous étudions en ce moment avec l'appareil que nous venons de décrire et des tubes construits d'une manière analogue, et dans lesquels nous étudions un grand nombre de réactions chimiques à la température de fusion du rhodium. Il nous suffira d'annoncer que nous espérons dans de telles conditions réaliser un grand nombre de réductions réputées impossibles jusqu'ici, en particulier la réduction de la baryte par le charbon, le bore, etc. Nous désirons seulement ici prendre date pour ces expériences et nous réserver la possibilité de les continuer pendant le temps nécessaire à leur entier développement.

flamme. L'osmium peut bien brûler ; il brûle en effet ; mais il est un moment où pour l'opérateur il devient évident qu'il se volatilise. C'est une expérience d'un grand intérêt, que nous conseillons de répéter, mais en prenant des précautions extrêmes : l'un de nous, qui l'a faite deux fois, a été pendant près de vingt-quatre heures presque aveugle parce que le courant d'air qui devait le protéger contre les vapeurs abondantes d'acide osmique ayant changé de direction, l'a fait rebrousser sur lui d'une manière imprévue. On ressent alors dans les yeux la douleur que produit un coup vigoureusement asséné. L'osmium réduit à la surface de la conjonctive ne disparaît pas de suite et contribue, avec l'inflammation, à rendre la vue trouble. Nous concluons de ces expériences qu'à la température où l'iridium est en pleine fusion, où le platine lui-même se vaporise, l'osmium devient volatil. Mais même alors l'œil exercé qui suit attentivement le phénomène ne peut saisir, dans les morceaux d'osmium qui disparaissent rapidement, la moindre trace de fusion. Il faudrait chauffer l'osmium dans le vide et au moyen d'un arc voltaïque puissant pour résoudre cette question définitivement.

L'expérience nous a appris que la température maximum qu'on peut produire avec les gaz tonnants s'obtenait au moyen de ces gaz mélangés à l'avance, brûlant à l'extrémité d'un chalumeau et à une distance de 3 à 4 millimètres au plus de cette extrémité. Pour établir sans danger pour l'opérateur ces circonstances favorables, voici le petit instrument que nous avons fait construire.

Chalumeau à gaz tonnants.

Les gaz obtenus directement ou contenus dans des gazomètres viennent se rendre séparément dans un appareil dont le volume intérieur est tellement petit, que

l'explosion des gaz tonnants y produit un bruit à peine sensible, de sorte que tout danger est écarté (1). Le gaz hydrogène arrive par le robinet H et, passant par une douille D, se répand dans un tube en caoutchouc dans l'intervalle H', d'où il se rend par une nouvelle douille E dans un tube recourbé O'E'B; là il se mêle à l'oxygène. Quant à celui-ci, il entre par le robinet O, passe par la douille D, qu'il traverse au moyen d'un tube de cuivre auquel s'adapte un tube étroit de caoutchouc O'O' contenu dans l'intérieur du tube H', et enfin passe par la douille E dans un tube de cuivre spécial qui s'ouvre lui-même en O''; là il se mêle à l'hydrogène. Le gaz tonnant s'allume en B à l'extrémité d'un gros *bout* de cuivre assez lourd pour refroidir convenablement les gaz. Avec un peu d'habitude, de la même main, on tient ce chalumeau par la douille D et on règle à volonté les deux robinets O et H (2).

MM. Thenard et Dulong avaient déjà trouvé pour l'osmium la faculté que l'on connaissait déjà pour le platine, de déterminer la combinaison des corps entre eux par le seul fait de son contact avec les matières réagissantes. Nous avons constaté cette propriété non-seulement pour l'osmium, mais encore pour les autres métaux du platine, chez lesquels elle existe à un point très-marqué.

La décomposition spontanée du sulfure d'osmium

Propriété
catalytique
de l'osmium.

Sulfure
d'osmium
décompose
par la chaleur.

(1) L'un de nous a rapporté de Londres, en 1856, un charmant instrument fabriqué par M. Ansell et qui nous a donné l'idée de notre appareil. Le chalumeau de M. Ansell plus compliqué, moins portatif, mais plus élégant que le nôtre, est merveilleusement propre aux démonstrations dans un amphithéâtre.

(2) On a une température maximum quand les deux gaz brûlent sans produire le moindre bruit. Avec un excès d'hydrogène la flamme *souffle*; avec un excès d'oxygène, elle *siffle*.

par la chaleur peut se démontrer par l'expérience même que nous avons relatée et dans laquelle nous préparons l'osmium au moyen du sulfure calciné dans un vase de charbon. Mais comme on pourrait croire que l'affinité du charbon pour le soufre a pu déterminer cette réduction, nous avons placé le sulfure dans un creuset de terre, enfermé lui-même dans un creuset de charbon qui n'exhale aucun gaz hydrogéné, comme pourrait le faire la brasque de charbon de bois, et qui empêche le grillage du sulfure. Dans de pareilles conditions la dissociation du sulfure d'osmium s'est effectuée avec une grande facilité. Cette observation est également applicable à l'or ainsi qu'aux autres métaux du platine, et on verra qu'elle a un grand intérêt pour nous, parce que nous fondons sur cette propriété curieuse une des méthodes de séparation employées pour l'analyse du minerai et des résidus de platine.

Acide
osmique.

L'acide osmique se prépare très-facilement par le procédé de grillage indiqué par M. Fremy et qui réussit tantôt bien, tantôt mal, suivant la nature des osmiures. Quand les osmiures se grillent facilement, il faut employer cette méthode telle que l'a décrite son auteur. Sinon on rend toujours les osmiures très-faciles à oxyder en détruisant leur agrégation par le moyen suivant. On mêle les osmiures avec huit à dix fois leur poids de zinc, et on fait digérer le tout ensemble pendant quelques heures au rouge simple; quand la dissolution de l'osmiure dans le zinc est complète, on traite l'alliage par l'acide muriatique qui laisse une poudre tellement combustible, qu'elle dégage de l'acide osmique à la température ordinaire, et prend feu vers 400 degrés, en donnant de l'acide osmique et de l'oxyde de zinc. Il faut même, avant d'introduire cette poudre dans l'appareil de M. Fremy, la calciner au rouge

sombre pour en diminuer la combustibilité. Cette poudre est un mélange d'osmium très-divisé et d'un alliage d'iridium et de zinc dans lequel, par conséquent, les éléments primitifs de l'osmium sont entièrement séparés. Voici les résultats obtenus avec des osmiures très-riches en osmium.

De l'osmiure en lames traité par le zinc a donné un composé de :

| | |
|---------------------------------|-------|
| Osmium et iridium. | 82,6 |
| Zinc allié à l'iridium. | 17,4 |
| | 100,0 |

| | | |
|--|------|--------|
| Perte en osmium par le grillage. | 30 | p. 100 |
| Acide osmique correspondant. | 39,7 | » |

Des osmiures russes en grains qui ne donnent pas d'acide osmique par le grillage, en peuvent fournir 18 à 20 pour 100 de leur poids après qu'on les a désagrégés par le zinc. On s'est assuré d'ailleurs par les réactifs les plus délicats de l'osmium que les osmiures ainsi traités n'en conservent que des quantités insignifiantes.

La formule de l'acide osmique OsO^4 , qui joue réellement le rôle d'un acide, fait une sorte d'exception par sa composition parmi les acides connus; il était utile d'en déterminer la densité de vapeur, ce qui est d'ailleurs facile, l'acide osmique bouillant vers 100 degrés, étant d'un maniement très-facile et pouvant d'ailleurs s'obtenir avec la plus grande perfection à l'état de pureté.

Densité de vapeur
de
l'acide osmique.

Nous avons préparé l'acide osmique par le procédé indiqué par Berzélius, c'est-à-dire en grillant de l'osmium pur dans l'oxygène. On l'a introduit dans un ballon à long col plein d'air sec et pesé, on a étiré le col du ballon, coupé avec précaution les parties inutiles que l'on a remises sur la balance. Le ballon, intro-

duit dans un bain d'huile, a été porté à la température de $245^{\circ},2$ (246 degrés, corrigé), on a obtenu, avec les éléments suivants :

| | |
|---------------------------------------|-----------------------|
| Température de la balance. | 19° |
| Pression pendant l'opération. | 764 ^{mm} ,55 |
| Température du baromètre. | 16° |
| Température du bain d'huile. | 245°,2 |
| Excès de poids. | 1.453 ^{mg} |
| Air restant. | 0 |
| Volume du ballon. | 299° |
| Poids du litre. | 11 ^{gr} ,48 |
| Densité. | 8,89 |

La température de 246 degrés est assez éloignée du point d'ébullition de l'acide osmique pour que nous pussions nous en tenir à cette épreuve. Pourtant nous avons cru devoir recommencer l'opération à une température notablement plus élevée, pour vérifier que cet acide ne se trouve pas dans le cas de l'acide acétique, et pour nous mettre en garde contre la cause d'erreur signalée par M. Cahours.

Voici les nouveaux éléments :

| | |
|---|-----------------------|
| Température de la balance. | 19°,5 |
| Baromètre au moment de la tare. | 762°,5 |
| Température du baromètre. | 17°,5 |
| Baromètre au moment de la fermeture du ballon. | 762°,2 |
| Température du baromètre. | 17°,5 |
| Température du bain d'huile. | 285°,0 |
| Température du bain d'huile corrigée. | 286°,0 |
| Excès de poids. | 977 ^{mg} , |
| Air restant. | 1°, |
| Volume du ballon. | 220°, |
| Poids du litre. | 11 ^{gr} ,47, |
| Densité de vapeur. | 8,88 |

c'est-à-dire identique à la première détermination.

La densité calculée par la formule

$$131,5 \times 0,0692$$

donne le nombre 9, qui est, il est vrai, très-voisin de 8,9. Ces nombres prouvent que l'acide osmique, $\text{OsO}^4 = 131,5$, représente deux volumes de vapeurs, ce qui se remarque dans un grand nombre de matières volatiles de la chimie minérale.

Quoique les nombres 8,9 et 9 soient très-rapprochés, ils diffèrent d'une manière insolite, en ce sens que le chiffre déterminé par l'expérience est ordinairement plus fort que le chiffre théorique : il faut admettre ou qu'il y a une cause perturbatrice tout à fait particulière à l'acide osmique, de laquelle dépendrait cette différence et que nous aurions négligée, ce qui est fort possible, ou bien que l'équivalent de l'osmium doit être légèrement abaissé. Il n'y a eu d'ailleurs aucune cause d'erreur apparente, dans cette opération : aucune réduction de l'osmium, tout ce qui reste dans le ballon refroidi étant à l'état cristallisé ou gazeux.

Une particularité remarquable s'observe au moment où l'on ouvre le ballon sur le mercure. Au contact de l'acide osmique, le mercure prend la propriété de mouiller le verre, et le ballon se trouve étamé avec une singulière perfection par l'osmium réduit ou plutôt par un amalgame de ce métal.

Amalgame
d'osmium.

§ II. — *Ruthénium.*

Le ruthénium est après l'osmium le métal le plus réfractaire que nous connaissions. Il faut le darder le plus vif pour en fondre de petites quantités ; et encore doit-on placer le métal à la distance de 2 ou de 3 millimètres de l'extrémité du chalumeau, au point où la température est maximum, sans quoi on ne réussit pas. Pendant cette opération il se forme de l'oxyde RuO^2 , qui se volatilise en répandant une odeur qui rappelle l'odeur de l'acide osmique et donnant un enduit brun. Le

Propriétés
physiques.

ruthénium sortant du feu d'oxydation est brun noirâtre à sa surface : il roche comme le platine et le rhodium ; il est cassant et dur comme l'iridium.

Densité.

La densité du ruthénium est, selon nous, la seule propriété qui caractérise bien nettement ce métal, les réactions colorées, quand il s'agit des métaux du platine où l'iridium peut les présenter toutes, ne suffisant plus. Le ruthénium, séparé du rhodium par l'insolubilité de son sel rose (Ru^2Cl^2 , 2 Cl K), par sa solubilité dans le mélange fondu de nitre et de potasse, n'est distingué bien nettement de l'iridium (1) que par sa densité, qui est sensiblement la moitié de la densité de l'iridium. Le ruthénium fondu le plus pur que nous ayons obtenu pèse de 11 à 11,4 : il a été dissous un grand nombre de fois dans le nitre et la potasse, dans lesquels l'iridium devient insoluble quand le ruthénium domine beaucoup, ce qui explique ce mode de purification.

Préparation.

Nous allons donner successivement les procédés très-divers au moyen desquels nous avons obtenu le ruthénium. On choisit des osmiures en lames que l'on pulvérise après les avoir alliés à quatre ou cinq fois leur poids de zinc qu'on chasse par la chaleur, en employant, comme nous l'avons déjà dit, un creuset de charbon convenablement protégé. Pour cela, on chauffe les matières mélangées, d'abord au rouge simple pendant une heure, puis pendant deux heures au rouge blanc, jusqu'à ce que toute vapeur de zinc ait entièrement

(1) L'iridium se dissout dans le nitre et la potasse en donnant une liqueur bleu foncé qui est due peut-être à l'oxyde sus-iridique de Berzélius. On remarquera que l'oxyde le mieux déterminé du ruthénium, RuO^2 , a la même composition en centèmes que IrO^3 encore inconnu, et qui pourrait bien être la matière colorante du flux alcalin.

disparu de la flamme. On trouve dans le creuset une masse poreuse friable, pesant exactement autant que l'osmiure qu'on y a introduit. Sous le pilon, cette masse se met facilement en poudre, sauf une petite quantité de paillettes qu'on en sépare par le tamis de soie. On mélange avec un soin extrême 1 partie de cette matière finement pulvérisée avec 3 parties de bioxyde de barium et 1 partie de nitrate de baryte; on introduit la matière dans un creuset de terre qu'on chauffe au rouge (température un peu inférieure au point de fusion de l'argent) pendant une heure. On en retire après refroidissement une matière noire, friable, qu'on met en poudre avec le plus grand soin, et qu'on introduit dans un flacon à l'émeri, dans lequel on a mis préalablement 20 parties d'eau et 10 parties d'acide muriatique ordinaire. Le flacon est plongé dans de l'eau fraîche pour empêcher la température de s'élever par suite de la réaction qui va s'y établir. On y verse par petites portions l'osmio-iridiate de baryte qu'on vient de préparer. Il faut faire cette opération devant une bonne cheminée pour empêcher les petites quantités d'acide osmique entraînées par le chlore ou l'oxygène qui se dégagent, de se répandre avec ces gaz dans l'atmosphère du laboratoire. Quand toute réaction est terminée, on ajoute 1 partie d'acide nitrique, puis 2 parties d'acide sulfurique concentré ordinaire. On bouche le flacon, on le secoue fortement et on laisse déposer le sulfate de baryte. On décante, on lave par décantation et on distille toutes ces eaux réunies dans une cornue tubulée, de manière à recueillir le quart de leur volume d'un liquide très-riche en osmium, qu'on précipite aussitôt par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque. La liqueur rouge restée dans la cornue est évaporée jusqu'à ne plus occuper qu'un petit volume.

On y met alors 2 à 3 parties de sel ammoniac en morceaux et quelques centimètres cubes d'acide nitrique. On évapore à sec à l'aide d'une température qui ne doit pas dépasser beaucoup 100 degrés. On trouve dans la capsule un précipité cristallin noir violacé, qu'on traite par une petite quantité d'eau à moitié saturée de sel ammoniac, et qu'on lave avec cette liqueur jusqu'à ce qu'elle cesse de se colorer. On introduit le sel noir (chloriridiate d'ammoniaque contenant du ruthénium) dans un creuset de porcelaine et on le calcine peu à peu, jusqu'à ce que la masse soit devenue bien rouge. Il est bon d'enfermer le creuset de porcelaine dans un creuset de terre et d'introduire entre les deux creusets quelques fragments de charbon. L'iridium mêlé de ruthénium ainsi obtenu est fondu dans un creuset d'argent avec deux fois son poids de nitre et une fois son poids de potasse monohydratée, au rouge sombre, pendant une heure ou une heure et demie. On reprend par l'eau froide et on filtre, au moyen d'un tampon d'amiante placé au fond d'un entonnoir, la liqueur jaune-orange qui constitue le ruthéniate de potasse. Cette liqueur est traitée par l'acide carbonique ou l'acide nitrique jusqu'à ce que quelques bulles d'acide carbonique, d'acide nitreux ou de bioxyde d'azote, se dégagent et que toute couleur jaune disparaisse; elle ne doit exhaler aucune odeur d'acide osmique. Elle laisse déposer un précipité qui est de l'oxyde de ruthénium souillé par un peu de silice. On calcine fortement cet oxyde dans un creuset de charbon de cornues (1) et on le fond avec de grandes précautions, au moyen du petit chalumeau à gaz ton-

(1) Quand le ruthénium contient de l'oxyde de chrome, celui-ci se transforme dans le creuset en carbure de chrome brillant et bien cristallisé.

nants, déjà décrit, et dans une petite coupe creusée dans un morceau de chaux. Si le ruthénium contient de l'osmium, du chrome ou de la silice, ces impuretés se dégageront en vapeurs ou entreront en combinaison avec la chaux.

Voici le détail d'une opération de ce genre :

| | |
|---|--------|
| | gr. |
| Osmiure de Colombie en paillettes. | 34,10 |
| On l'a mélangé avec zinc. | 150,00 |
| Il reste après volatilisation : osmium désagrégé | 33,95 |
| Portion ayant résisté au broyage. | 0,50 |
| Matière employée à l'opération. | 30,00 |
| Bloxyde de barium. | 90,00 |
| Nitrate de baryte. | 30,00 |
| Acide muriatique pour l'attaque. | 300,00 |
| Matière non attaquée. | 0,00 |
| Acide sulfurique monohydraté pour la précipitation de la baryte | 60,00 |
| Iridium et ruthénium oxydé. | 20,50 |
| Réduit par l'hydrogène. | 19,25 |
| Potasse. | 20,00 |
| Nitrate de potasse. | 40,00 |
| Ruthénium réduit et dépouillé de silice. . . | 1,85 |

Ce ruthénium doit être purifié par une ou plusieurs fusions au nitre et à la potasse, jusqu'à ce que sa densité soit de 11,3 environ.

On sait que M. Fremy a donné un procédé très-élégant pour obtenir l'oxyde de ruthénium cristallisé. Mais ce procédé ne réussit que difficilement pour les substances qui sont les plus nombreuses et qui ne contenant que de petites proportions de ruthénium n'en donnent qu'une quantité insignifiante. Il est manifeste que pour les substances riches en ruthénium, c'est là le mode de préparation qu'il faut d'abord appliquer aux osmiures pour en extraire, à l'état cristallisé, tout ce que ce procédé peut fournir, sauf ensuite à traiter le

Procédé
par grillage.

résidu par les méthodes que nous venons d'indiquer. Les procédés par grillage appliqués à l'osmium et au ruthénium sont tellement simples, que pour obtenir des échantillons nous engageons toujours à les employer, quand d'ailleurs les osmiures se grillent facilement. Quand au contraire ce grillage est difficile, il est bon de traiter, comme nous l'avons dit pour la préparation de l'acide osmique, l'osmiure d'iridium par sept à huit fois son poids de zinc, de dissoudre par l'acide muriatique tout le zinc en excès, de calciner la poudre au rouge sombre dans un creuset fermé, et enfin d'opérer le grillage à la température de la fusion du cuivre sur une lame de platine et dans un tube de porcelaine. Nous avons obtenu ainsi de beaux cristaux d'oxyde de ruthénium en prismes à base carrée de la forme de l'étain oxydé.

Oxyde
de ruthénium:
Ru O₂.

Ainsi obtenu, cet oxyde a une densité de 7,2, et il a la composition suivante :

| | |
|-----------------------------|-------|
| Osmium oxydé. | 0,7 |
| Iridium oxydé. | 1,0 |
| Rhodium oxydé (1). | 1,0 |
| Oxyde de ruthénium. | 97,3 |
| | <hr/> |
| | 100,0 |

Cette analyse a été faite en dissolvant l'oxyde par le nitrate de potasse et la potasse et en renouvelant sur les résidus le même traitement jusqu'à cessation de toute coloration.

(1) Cette matière a été séparée par le bisulfate de potasse de l'iridium non dissous par le nitre et la potasse. La liqueur acide, traitée par la soude caustique, ne présentait pas bien nettement les caractères de l'oxyde brun de rhodium. Serait-ce que l'iridium se dissoudrait lui-même dans le bisulfate? Nous serions tentés de le croire.

Cet oxyde contient :

| | Observé. | | Calculé. |
|-----------------------|---|--------------------------|---|
| Oxygène. | 22,3 | O ² | 23,3 |
| Ruthénium, etc. . . . | 77,7 | Ru. | 76,7 |
| | <hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,0 | | <hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,0 |

Ce sont aussi les résultats obtenus par M. Fremy. L'analyse immédiate de cet oxyde indique bien la cause des différences entre les chiffres relatifs à l'oxygène calculés et tels qu'ils sont donnés par l'observation.

Nous ferons remarquer que toutes les réactions colorées du ruthénium appartiennent presque sans exception à l'iridium, que la composition de l'oxyde de ruthénium est telle, qu'elle pourrait tout aussi bien représenter un oxyde d'iridium Ir O⁴ que l'oxyde Ru O³, et cela parce que l'équivalent du ruthénium est sensiblement la moitié de l'équivalent de l'iridium; nous avons fait voir que l'oxyde d'iridium se dissout facilement dans le mélange de nitre et de salpêtre : il était donc indispensable de démontrer que cet oxyde volatilisé n'était pas un nouveau degré d'oxydation de l'iridium. C'est pourquoi nous avons fait les expériences suivantes.

Avec cet oxyde nous avons formé le sel rose de M. Claus, qui nous a donné à l'analyse les nombres suivants :

| | Observé. | | Calculé. |
|--------------------------|--|--------------|---|
| Chlorure de potassium. . | 40,0 | 2ClK. . . . | 40,9 |
| Chlore. | 30,2 | 2Cl. | 29,6 |
| Ruthénium. | 29,7 | 2Ru. | 29,5 |
| | <hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 99,9 | | <hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,0 |

Le métal grillé à l'air devient le protoxyde qui a la composition suivante :

| | Observé. | | Calculé. |
|--------------------|---|-------------|---|
| Ruthénium. | 85,9 | Ru. | 86,8 |
| Oxygène. | 14,1 | O. | 13,2 |
| | <hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,0 | | <hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,0 |

Enfin, après toutes ces expériences, le métal qui a été dégagé de cette dernière composition avait une densité très-voisine de 11,3 (1), ce qui le caractérise de la manière la plus précise : car l'iridium pèse 21,15.

Composition
du ruthénium
brut.

Le ruthénium brut obtenu par la méthode précédente et possédant une densité égale à 14 contient :

| | |
|--------------------|-------|
| Ruthénium. | 88,7 |
| Iridium. | 11,3 |
| | 100,0 |

Importance
de la densité.

Nous ferons remarquer encore une fois que la densité du métal fondu est le meilleur critérium de la pureté du ruthénium. Le mélange de potasse et de salpêtre dissout tant de matières différentes du ruthénium lui-même, que, pour être sûr même qu'on a du ruthénium impur, on est obligé d'avoir recours à ce moyen de vérification. C'est ainsi que des ruthéniums non purifiés donnent des densités variables entre 17 et 14, et ne sont jamais exempts d'iridium. Bien plus, si on prend, comme nous l'avons fait, des osmiures en grains entièrement privés de ruthénium et qu'on les attaque par le mélange de nitre et de potasse, on obtient une liqueur bleu foncé dont on extrait facilement un métal qui, fondu et affiné, a une densité de 21,15 comme l'iridium pur. Ainsi, en attaquant 32^{gr},30 d'iridium métallique provenant d'osmiures en grain, on a obtenu 4^{gr},43, soit 14 pour 100 d'un métal soluble dans le flux alcalin, et qui après fusion pesait 21,2. Il possède en outre toutes les réactions colorées de l'iridium.

Alliages
de ruthénium.
Zinc.

Le zinc fait avec le ruthénium un alliage qui se présente sous forme de prismes hexagonaux très-probablement réguliers, formés à la suite d'une évaporation

(1) Cette densité, prise sur une très-petite quantité de matière, ne peut servir que de vérification.

presque complète du zinc. Cet alliage prend feu à l'air et brûle avec une faible déflagration. Sa composition n'a pu être déterminée, faute de matière.

L'alliage de ruthénium et d'étain cristallise en cubes, dont l'angle a été trouvé exactement de 90 degrés. C'est peut-être le plus bel alliage que l'on puisse produire ; comparable aux plus beaux échantillons de bismuth cristallisé par la beauté et la dimension de ses cristaux, il se prépare avec la plus grande facilité. Il suffit de chauffer au rouge dans un creuset de charbon le ruthénium avec dix à quinze fois son poids d'étain, d'attaquer la matière refroidie par l'acide muriatique. On trouve une géode de cristaux magnifiques dont la composition est :

Étain.

| | | | | |
|--------------------|-----|--|--------------|--------|
| Ruthénium. | 33 | | Ru. | 31 (1) |
| Étain. | 67 | | 2Sn. | 69 |
| | 100 | | | 100 |

Nous ne terminerons pas cet article sans rendre un éclatant hommage à la sagacité et à la précision avec laquelle l'auteur de la découverte du ruthénium, M. Claus, a traité ce sujet, sur lequel il n'aurait laissé rien à faire, s'il avait eu à sa disposition les méthodes par voie sèche dont nous avons fait usage presque exclusivement. Cependant nous savons par expérience combien ce sujet est difficile, surtout quand on veut obtenir des résultats aussi précis que ceux qui sont consignés dans les beaux Mémoires de M. Claus.

§ III. — *Palladium.*

Le palladium est le plus fusible de tous les métaux du platine. Les fourneaux qui servent à la fusion du

Fusibilité.

(1) Le ruthénium employé n'était pas assez pur pour qu'on pût espérer des nombres plus concordants.

Volatilité.

platine l'amènent à l'état liquide avec une facilité extrême. Quand on le soumet, au moyen du chalumeau à gaz tonnants, à la température de fusion de l'iridium, il disparaît en tournant et répandant des vapeurs vertes qui se condensent en une poussière d'une couleur bistre, mélange de métal et de son oxyde (1). Cette expérience doit se faire sur une petite coupelle creusée dans un morceau de chaux vive.

Rochage et oxydabilité.

Le palladium, chauffé au contact de l'air et maintenu en fusion dans une atmosphère oxydante, roche comme l'argent au moment de sa solidification. Seulement l'oxygène ne se dégageant qu'au moment où la couche supérieure du métal est figée, le lingot qui a roché est caverneux, quoique sa surface soit parfaitement régulière. Le palladium, très-voisin de l'argent, est plus oxydable que lui à basse température : sa surface chauffée est toujours ternie par une très-légère couche d'oxyde.

Palladium incandescent dans les gaz combustibles.

Aussi quand on veut avec le palladium faire l'expérience de la lampe sans flamme, il faut commencer par chauffer sa surface dans une flamme réductrice. On réussit très-bien ces expériences en mettant une plaque de palladium dans un courant de gaz d'éclairage mêlé d'air, tel qu'il sort de la toile métallique d'une lampe ordinaire. Avec cette lampe on chauffe la lame métallique, puis on éteint la flamme en fermant le robinet de gaz. Quelques instants après, le métal étant encore un

(1) Lorsqu'on soumet l'argent à cette température si élevée, en ayant soin de maintenir l'oxygène un peu en excès dans la flamme, on voit l'argent bouillir comme du mercure et disparaître en fumées d'oxyde que l'on peut condenser sur des fragments de creuset ou sur la chaux dans laquelle on a creusé la petite coupelle dans laquelle on fait cette expérience. L'oxyde d'argent ainsi produit est jaune clair, comme un *enduit* de plomb, mais moins foncé de couleur.

peu chaud, on rend le gaz, et le palladium devient incandescent.

La densité du palladium pur, fondu et non écroui, est de 11,4 à la température de 22°,5.

Le palladium est soluble dans le zinc, mais ne s'y combine pas : car après l'action de l'acide muriatique sur un alliage de zinc et de palladium, on ne retrouve que du palladium. Avec l'étain il en est autrement. En fondant du palladium avec six fois son poids d'étain, chauffant au rouge, laissant refroidir et reprenant par l'acide muriatique, il reste une combinaison cristallisée en lamelles fines et brillantes, qui a pour composition :

| | | | |
|--------------------|-------|---------------------------|-------|
| Palladium. | 57,4 | Pd ² | 57,4 |
| Étain. | 42,6 | Sn ² | 42,6 |
| | 100,0 | | 100,0 |

Densité.

Alliages de palladium;

L'argent et le cuivre, qui ont avec le palladium une grande analogie, donnent par ce procédé des alliages avec l'étain tout à fait semblables par leur forme et leur composition :

| | | | |
|---------------|------------------------|---------------|------------------------|
| Argent. 75,7 | Ag ² . 75,5 | Cuivre. 44,8 | Cu ² . 44,9 |
| Étain. . 26,3 | Sn ² . 26,7 | Étain. . 55,2 | Sn ² . 55,1 |
| 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

d'argent, etc.
Cuivre avec l'étain.

§ IV. — Rhodium.

Il est facile d'obtenir du rhodium en attaquant les résidus de platine par un des procédés connus, et en particulier par le procédé de M. Wöhler, c'est-à-dire au moyen du chlore que l'on fait agir sur un mélange de sel marin et de résidus, précipitant l'iridium par le sel ammoniac et recherchant le rhodium dans les produits solubles.

Le rhodium réduit par l'hydrogène devra être purifié

Préparation.
Rhodium brut.

de la manière que nous décrivons plus tard. Mais voici le procédé complet que nous recommandons.

Résidus
précipités.

Il y a parmi les résidus de platine une matière particulière dans laquelle on doit rechercher de préférence le rhodium. C'est celle que l'on obtient dans les fabriques quand on précipite par le fer les eaux mères dont on a séparé le platine; nous donnerons un peu plus tard, à l'article *résidus de platine*, la composition de ces matières. Le procédé général par lequel nous extrayons le rhodium pur de toute espèce de résidus leur est également applicable.

Purification
des résidus.

On commence d'abord par fondre les résidus avec leur poids de plomb et deux fois leur poids de litharge. Quand le creuset dans lequel on opère est bien rouge, la litharge bien liquide, on agite une ou deux fois, on laisse refroidir lentement, et on retire le culot de plomb qu'on nettoie bien et qui contient tous les métaux moins oxydables que le plomb renfermés dans ces résidus. On attaque le plomb par l'acide nitrique étendu de son poids d'eau, ce qui enlève en outre du plomb, le cuivre et le palladium. La substance pulvérulente (1) et métallique qui reste est bien lavée, puis mêlée avec un soin extrême avec cinq fois son poids de bioxyde de barium pulvérisé qu'on pèse exactement (2). La matière introduite dans un creuset de terre est portée au rouge pendant une à deux heures, reprise par l'eau, puis par l'eau régale qui chasse une grande quantité d'osmium qu'on perd ou que l'on recueille par distillation à l'état d'acide osmique. Quand

(1) Quand la substance n'est pas pulvérulente, on la traite par le zinc par le procédé indiqué page 24 pour la pulvérisation des osmiures, à l'article de la préparation du ruthénium.

(2) Ou trois parties de nitrate de baryte et une partie de baryte.

la liqueur a perdu toute odeur, on y ajoute un poids d'acide sulfurique tel, que la baryte soit totalement expulsée du mélange des chlorures. On fait bouillir, on filtre, on fait évaporer en ajoutant à la liqueur d'abord un peu d'acide nitrique, puis, au bout de quelque temps, un grand excès de sel ammoniac. On évapore à sec en chauffant à 100 degrés et on lave avec une solution concentrée de sel ammoniac qui enlève tout le rhodium, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus sensiblement colorées en rose. On évapore la liqueur filtrée avec un grand excès d'acide nitrique qui détruit le sel ammoniac, et, quand il ne reste plus que le sel de rhodium, on achève l'évaporation dans un creuset de porcelaine, on mouille la matière avec un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, on la mélange avec trois à quatre fois son poids de soufre. On introduit le creuset de porcelaine muni de son couvercle dans un creuset de terre et on remplit l'intervalle par de la brasque. On chauffe le tout au rouge vif et il reste dans le creuset du rhodium métallique, qu'on peut considérer comme pur à très-peu près quand on l'a fait bouillir longtemps successivement avec de l'eau régale et de l'acide sulfurique concentrés.

Pour obtenir le rhodium avec les qualités que nous allons lui trouver, il faut lui faire subir une autre purification. En effet, ce rhodium, rapproché par le marteau, présentera bien cette malléabilité équivoque qu'on lui attribue; mais une fois fondu il la perdra presque entièrement par suite de l'incorporation dans la masse entière des impuretés mélangées mécaniquement dans le métal. Pour obtenir du rhodium irréprochable, on le mêle avec trois à quatre fois son poids de zinc, on le fond au rouge faible, on brasse bien, on laisse un peu reposer et on coule. Au moment où l'alliage se fait,

Rhodium pur.

il se développe une chaleur telle, qu'une partie du zinc peut être volatilisée; il faut recouvrir alors le creuset avec le plus grand soin. L'alliage, traité par l'acide muriatique concentré, laisse dissoudre beaucoup de zinc et se résout en une matière cristallisée qui n'est autre qu'un alliage à proportions définies de zinc et de rhodium. Celui-ci est dissous par l'eau régale; la liqueur est traitée par un excès d'ammoniaque jusqu'à disparition complète ou à peu près complète du précipité (1). Après quelque temps d'ébullition et une évaporation convenable, on obtient le sel jaune ou chloramidure de rhodium (2) que l'on fait cristalliser plusieurs fois, et qui, calciné avec un peu de soufre dans un creuset de charbon à une haute température, donne du rhodium pur et aggloméré qu'on peut ensuite fondre sans perte.

Fusion
du rhodium.

La fusion du rhodium peut s'opérer soit au moyen du chalumeau que nous avons décrit et d'une petite coupelle en chaux, soit dans les fours en chaux qui servent à la fusion de platine et dont il sera question plus loin.

(1) Ce mode de purification par l'ammoniaque et la cristallisation du chloramidure de rhodium est applicable à toutes les dissolutions de rhodium contenant peu d'iridium. Le zinc que nous ajoutons au rhodium pour faciliter sa dissolution est pour nous un réactif volatil qui ne résistera pas à l'action du feu, quand on fondra le rhodium: il ne faut donc pas se préoccuper de sa présence possible dans le sel jaune qui a cristallisé deux ou trois fois.

(2) L'analyse de ce sel nous a donné les résultats suivants qui confirment celle de M. Claus :

| | Trouvé. | | Calculé. |
|---------------------|---------|-----------------------------|----------|
| Rhodium. | 34,6 | 2Rh. | 35,2 |
| Chlore. | 65,4 | 3Cl. | 36,0 |
| Ammoniaque. | | 5AzH ³ | 25,8 |
| | 100,0 | | 100,0 |

Le rhodium fond moins facilement que le platine, si bien que le même feu, qui permet d'amener à l'état liquide 300 grammes de platine, ne liquéfie dans le même temps que 40 à 50 grammes de rhodium. Nous n'avons observé aucune apparence de volatilité dans ce métal; mais il s'oxyde très-superficiellement comme le palladium et roche de la même manière que lui. La surface du lingot est souvent bleuâtre. Quand le rhodium a été ainsi fondu au contact de la chaux, il se trouve débarrassé du silicium qui l'accompagne toujours, de l'osmium dont les dernières traces ne disparaissent qu'au plus grand feu, et il acquiert des propriétés physiques éminemment utilisables. Moins blanc et moins éclatant que l'argent, il a, à peu près la même couleur que l'aluminium. Il est ductile et malléable, mais seulement à l'état d'une grande pureté, au moins après sa fusion. C'est une épreuve à laquelle ne résiste pas toujours le rhodium que l'on trouve dans le commerce et qui cependant, à l'état de mousse rapprochée, paraît susceptible de se travailler avec quelque facilité.

Propriétés
physiques.

La densité du rhodium à l'état de pureté et fondu est de 12,1.

Densité.

Les alliages du rhodium sont, au moins pour ceux que nous avons examinés, très-curieux en ce sens qu'ils sont de véritables combinaisons, comme pouvait le faire pressentir la haute température qui se développe au moment de leur formation.

Alliages.

Nous avons déjà décrit la préparation de l'alliage cristallisé de zinc et de rhodium. Il résiste à l'action de l'acide muriatique; mais, chose curieuse, au contact de l'air et de l'acide il y a bientôt une coloration rose très-marquée qui décele une oxydation des deux métaux sous la double influence de l'air et de l'acide.

Avec le zinc.

Sa composition est :

| | | | |
|-------------------|--------------|---------------------------|--------------|
| Rhodium | 43,7 | Rh. | 44,5 |
| Zinc. | 56,3 | Zn ² | 55,5 |
| | <u>100,0</u> | | <u>100,0</u> |

Avec l'étain.

On prépare de la même manière un alliage d'étain et de rhodium. L'acide muriatique laisse une substance cristallisée, noire et brillante, fusible à une haute température, et dont la composition s'obtient facilement au moyen de l'action du chlore qui la transforme en chlorure d'étain volatil que l'on dose à l'état d'acide stannique et en chlorure de rhodium rouge rosé qui est fixe, insoluble dans l'eau régale, et qui a pour composition Rh Cl : on peut doser le rhodium à l'état métallique en le réduisant par l'hydrogène. On a ainsi les rapports suivants :

| | | | |
|-----------------------|--------------|-------------|--------------|
| Étain | 53,2 | Sn. | 53,1 |
| Rhodium p. d. | 46,8 | Rh. | 46,9 |
| | <u>100,0</u> | | <u>100,0</u> |

§ V. — Platine.

Fusion.

Après le palladium, le platine est le métal le plus fusible du groupe. Une fois qu'il a été fondu, si on élève beaucoup la température et qu'on en prolonge l'action sur le bouton, le métal se volatilise sensiblement. Il présente au moment de sa solidification le phénomène de rochage qu'on n'avait observé jusqu'ici que pour l'argent. Pour faire rocher le platine, il faut maintenir en fusion dans de la chaux pendant longtemps une masse de 500 à 600 grammes de métal au moins et découvrir brusquement le bain métallique. Quand on le laisse refroidir lentement, le platine ne roche pas.

Affinage.

La meilleure manière de se procurer du platine pur est de le fondre et de l'affiner dans la chaux. On trouve

dans le commerce du platine de deuxième et de troisième dissolution qui est à peu près dénué d'iridium, mais qui contient toujours des traces d'osmium et un peu de silicium. La fusion dans la chaux au feu d'oxydation l'affine avec une perfection extrême; de l'acide osmique se dégage, et le silicium passe à l'état de silicate de chaux qui fond en une perle incolore qu'on voit s'agiter rapidement sur la surface du métal jusqu'à ce qu'elle arrive sur les bords et qu'elle soit absorbée par les parois du four.

Le platine fondu et affiné est un métal aussi *doux* que le cuivre, ce qui a été constaté à la Monnaie de Paris : il est plus blanc que le platine ordinaire, et ne possède pas cette porosité qui a jusqu'ici mis obstacle à la fabrication d'un doublé de platine imperméable (1).

Propriétés
physiques.

Le platine fondu possède encore la propriété de condenser les gaz à sa surface et de produire les phénomènes de la lampe sans flamme.

Sa densité est égale à 21,15, et moindre que la densité de platine ordinaire qui a subi, pour être travaillé, l'action d'un écrouissage extrêmement énergique.

Densité.

Nous allons décrire l'appareil avec lequel nous avons pu fondre le platine en opérant sur des quantités rela-

Mode
de fusion
du platine.

(1) M. Savard, qui possède une des fabriques de doublé les plus importantes de Paris, a fait à ce sujet des essais extrêmement intéressants dont il ne nous est pas encore possible de donner les résultats, parce qu'ils ne sont pas terminés. A propos de ces expériences, M. Savard a eu la complaisance de mettre à notre disposition une masse de platine de 4 kilog. qui nous a servi pour les premiers essais que nous avons tentés, et les outils principaux d'un magnifique atelier de laminage où nous avons pu étudier, grâce à lui, les propriétés physiques des métaux que nous avons obtenus successivement dans le courant de ce travail.

tivement considérables, et le couler en lingotière comme un métal d'une fusibilité ordinaire.

Combustible.

Le combustible que nous avons employé le plus souvent est le gaz de l'éclairage. Cependant on peut se servir de l'hydrogène qui donne même une chaleur plus considérable, au moins quand il est pur. La combustion est alimentée par un courant d'oxygène, et la distribution des gaz se fait avec le chalumeau de la *fig. 10*, sur la description duquel nous ne reviendrons pas. Nous ferons remarquer seulement que pour fondre des quantités assez considérables de platine, 12 à 15 kilogrammes par exemple, il faut que les robinets de cet appareil, surtout celui qui amène le gaz de l'éclairage, soient d'une section considérable, laissant 1 centimètre carré ou au moins 75 millimètres carrés d'ouverture pour le débit du gaz. Le *bout* de platine du chalumeau ou plutôt le trou par où s'échappe l'oxygène doit alors avoir 2 millimètres au moins de diamètre. On doit pouvoir donner une pression de 4 à 10 centimètres de mercure au gaz oxygène.

Four en chaux.

Le four (voyez *fig. 8*) où se fait la combustion est en chaux cerclée avec des fils de fer. Il se compose de deux parties : 1° la voûte AA prise dans un morceau de chaux cylindrique, légèrement cintrée à sa partie inférieure et percée en Q d'un trou conique par où pénètre le chalumeau CE; 2° d'une sole B creusée dans un autre morceau de chaux également cylindrique. On doit lui donner une profondeur telle, que le platine fondu y occupe une épaisseur de 3 à 4 centimètres au plus. A la partie antérieure D, qui doit faire une légère saillie, on pratique avec une râpe une rainure, légèrement inclinée en dedans, qui doit en même temps servir de trou de coulée et d'issue pour la flamme. Pour faire une fusion, on ajuste les diverses pièces en chaux de

cet appareil de manière à leur donner la disposition figurée dans notre dessin, puis, tenant à la main le chalumeau, on ouvre le robinet H (fig. 10), on donne un assez faible courant de gaz combustible et, en tournant le robinet O (fig. 10), l'oxygène nécessaire pour le brûler. On plonge alors la flamme dans l'appareil par le trou P (fig. 8), de manière à éviter une petite explosion qui pourrait endommager l'appareil. On chauffe lentement les parois du four en augmentant peu à peu la vitesse des gaz, jusqu'à ce qu'on ait atteint le maximum de température. Avec une lame de platine qu'on introduit par le rampant D (fig. 8), et que l'on met sur le jet de gaz, on voit où est fixé le maximum de température, c'est-à-dire le point où la fusion se fait le plus vite; on l'abaisse ou on le relève au besoin en desserrant la vis P (fig. 20) et abaissant ou élevant l'orifice du bout de platine qui amène l'oxygène. On assujettit la vis et l'on introduit peu à peu le platine par l'ouverture D. Si ce platine est en lames minces de moins d'un millimètre d'épaisseur, on a à peine le temps de les amener sous le dard. On les voit disparaître et fondre presque au moment où elles entrent dans le four. L'oxygène doit arriver avec une certaine pression, de 4 à 5 centimètres de mercure environ, et doit animer le platine d'un mouvement giratoire, ce qui régularise la température dans toute sa masse.

Quand on ne veut pas couler le platine, la fusion étant complète, l'affinage terminé, ce que l'on voit à ce qu'il ne se forme plus de matière vitreuse à la surface du platine, on diminue peu à peu la vitesse des deux gaz, laissant toujours dominer le gaz réducteur, mais en très-léger excès. Ce gaz détermine une production d'eau ou d'acide carbonique très-rapide aux dépens du gaz combustible et de l'oxygène dissous dans le pla-

tine ; il se manifeste alors une ébullition très-sensible dans la masse métallique. Peu à peu la solidification s'opère jusqu'au centre, et l'on éteint entièrement le foyer. Il y a toujours projection de platine à la voûte du four ; on le recueille après l'opération avec la plus grande facilité.

Coulée
du platine.

Quand on veut couler le platine, on prépare une lingotière soit en fonte épaisse et bien frottée avec de la plombagine, soit en charbon de cornues ou en chaux. Ces dernières se fabriquent avec la plus grande facilité avec des plaques de la matière, sciées et maintenues par du fil de fer. Après la fusion, on enlève la voûte du four, on saisit le foyer avec des pinces, et l'on coule le platine sans se presser, comme on le ferait pour un métal ordinaire. La seule difficulté, que l'habitude apprend à surmonter, c'est de pouvoir en même temps distinguer la surface éblouissante du platine et l'ouverture béante de la lingotière afin de verser à coup sûr.

Appareil
pour la coulée.

Il ne faut jamais couler à la pince une quantité de platine supérieure à 3 ou 4 kil. On courrait un trop grand danger dans le cas où la pince ou toute autre partie de l'appareil céderait. Il faut (comme nous l'avons fait en opérant sur 12 kil. de platine à la fois) employer un four (voyez *fig. 9*) construit d'après les mêmes principes que celui que nous venons de décrire, mais composé, à cause de sa grandeur, avec des morceaux de chaux ajustés comme des briques dans un appareil cylindrique en tôle, où on les dispose avec une grande facilité, on y creuse ensuite la sole K. La voûte V est elle-même composée de plusieurs morceaux de chaux assemblés et maintenus par un cercle en fer très-solide et muni d'une vis de pression ; quand les morceaux de chaux sont bien assemblés et serrés, on travaille la surface de la voûte et l'on perce le trou Q avec la plus grande

facilité. Le foyer contenu dans le cylindre de tôle K est rendu mobile autour de deux supports LL à charnières, disposés de telle sorte, que la ligne horizontale qui joint les charnières passe par le trou de coulée D; et lorsque avec une queue S, attachée au cylindre de tôle, on le soulève, tout l'appareil tourne autour de cette ligne LL, et le liquide contenu sur la sole du four s'écoule en D, sans que le point D lui-même se déplace. On peut essayer cette petite manœuvre très-simple en remplissant la sole avec du mercure, et effectuer la coulée avec ce métal avant de la faire avec le platine fondu. Les principes sur lesquels nous nous sommes appuyés pour construire nos appareils sont fort simples :

1° La chaux est peut-être le corps le plus mauvais conducteur que l'on connaisse, si bien qu'à travers une épaisseur de 2 centimètres au plus, l'appareil étant plein de platine fondu, l'extérieur est à peine à 150 degrés.

Principes
de ces appareils.

2° La chaux est le corps qui rayonne la chaleur et la lumière avec le plus de perfection; c'est à cause de cela qu'on l'a choisie pour obtenir la lumière Drummond. Ce sont donc les meilleures parois que l'on puisse donner à un four à réverbère de cette espèce.

3° La chaux agit sur toutes les impuretés dont on a intérêt à débarrasser le platine, fer, cuivre, silicium, etc., et les transforme en combinaisons fusibles qui pénètrent sa substance si poreuse. Elle agit comme une coupelle dont la matière purifierait le métal qu'on y fond.

Une expérience faite au laboratoire de l'École normale avec des gazomètres de 1.400 à 1.500 litres d'oxygène et le gaz de l'éclairage, au moyen de l'appareil à charnières dont il vient d'être question, a donné les résultats suivants :

Déchets
et dépenses
d'oxygène.

En quarante-deux minutes, dans lesquelles est compris le temps nécessaire à la détermination des proportions de gaz nécessaires et les tâtonnements inséparables de la manipulation d'un appareil qu'on ne connaît pas encore, nous avons fondu 11^k,595 de platine en monnaie de Russie. Après la fusion, on a été obligé d'affiner le métal qui contenait un peu d'osmium et des quantités notables de silicium, puis on l'a coulé dans une lingotière de charbon de cornues où il s'est maintenu liquide pendant un temps considérable. La dépense de gaz oxygène a été de 1.200 litres, et la perte de poids du platine de 135 grammes, dont la moitié consistait en pertes mécaniques, provenant des projections pendant la coulée, de sorte que la perte réelle a été estimée à 1/2 p. 100 au plus du poids de platine : ce qui correspond à très-peu près aux impuretés que contenait ce platine (1).

Ainsi, affinage compris, chaque kilogramme de platine exige pour sa fusion 100 litres de gaz oxygène. Mais l'affinage en dépense presque autant que la fusion ; car dans des expériences de ce genre faites avec du platine très-pur appartenant à M. Savard, en opérant sur 3 kil., quantité déjà trop faible pour une pareille détermination, la quantité d'oxygène nécessaire pour fondre chaque kilogramme de platine a été de 60 litres seulement.

Qualité
des lingots.

Le moulage du platine exige les mêmes précautions que le moulage de l'argent. D'après les essais faits au

(1) MM. Desmoutis et Chapuis avaient bien voulu fournir le platine qui a servi à cette expérience. Dans une autre expérience faite également avec de la monnaie de platine russe due à l'obligeance de M. Matthey, de Londres, 3^k,110 ont perdu

10 grammes, soit $\frac{1}{311} = 0,0032$.

moyen des outils de M. Savard et de son platine, que nous avons refondu bien des fois grâce à son extrême obligeance, nous avons eu avec la même matière des lingots mal réussis, malléables, mais bulleux, et le plus souvent une matière irréprochable, comparable au métal le plus doux. Il y a donc dans cette opération un tour de main à trouver pour la faire réussir à coup sûr. Ceci est du domaine de la pratique.

Nous avons préparé notre oxygène au moyen du bioxyde de manganèse et de bouteilles à mercure que nous avons chauffées dans un petit four à réverbère (*fig. 1*), au moyen d'une couche épaisse de houille aussi collante que possible, pour éviter de brûler les bouteilles en les enveloppant d'une flamme très-fuligineuse.

Préparation
de l'oxygène.

Chaque bouteille à mercure (1, 2, 3, 4, 5, 6) contient 5 kil. de manganèse : elle sert presque indéfiniment quand elle est suffisamment ménagée. Après l'avoir chargée, on la place dans le four à réverbère, horizontalement ou verticalement, à volonté ; nous supposerons qu'on la dispose horizontalement : un tube de fer un peu conique à une de ses extrémités, enfoncé à coups de maillet dans l'ouverture de la bouteille à mercure et luté avec de la terre à poêle, conduit, au moyen de tubes de caoutchouc, le gaz oxygène dans un petit barillet de cuivre (*fig. 6*) contenant de l'eau et recevant les tubes venant des bouteilles à mercure, de manière à les isoler les uns des autres au moyen de la couche d'eau que les gaz sont forcés de traverser. A la partie latérale et supérieure du barillet, un tube horizontal d'abord, puis légèrement incliné, amène les gaz et l'eau condensée dans un flacon plein de chaux éteinte ou d'une dissolution de soude caustique où l'oxygène perd son acide carbonique. Ce vase doit être refroidi si le

Appareil
de production.

barillet ne l'est pas, parce que l'eau que contient le peroxyde de manganèse, y arrivant en vapeur, pourrait l'échauffer outre mesure. De là le gaz passe dans le gazomètre plein d'eau, dont on règle l'écoulement de telle manière, que la pression doit toujours être de quelques centimètres d'eau supérieure à la pression atmosphérique.

Four à réverbère. La forme du four à réverbère que nous employons à l'École normale est tellement simple, qu'elle n'a pas besoin de description. La vue de la *fig. 1*, avec ses dimensions qui sont à l'échelle, suppléera à une description. Seulement nous observerons que les trois premières bouteilles (1, 2, 3) doivent être très-rapprochées pour diminuer autant qu'il est nécessaire la vitesse de la flamme. La première bouteille doit toucher à peu près la voûte; la seconde, placée sur la même ligne verticale, doit être très-rapprochée de la première, et la troisième seulement doit laisser entre elle et la sole du four l'espace nécessaire pour donner passage à presque toute la flamme. Après cela les trois autres (4) sont réparties *régulièrement* dans l'espace qui reste. Il faut se souvenir que la flamme et la chaleur tendent toujours à monter et qu'on a toujours intérêt à la faire descendre.

Barillet.

La *fig. 6* indique la disposition du barillet avec ses tubes A d'arrivée du gaz; le trou B de sortie qui détermine le niveau de l'eau, et le manomètre M qui donne la pression du gaz. Il est refroidi par un courant d'eau froide.

Gazomètres.

La *fig. 5* donne la forme de nos gazomètres que nous faisons en zinc et qui sont d'une simplicité extrême. Le

(1) Quand on n'en met que cinq, c'est la sixième bouteille dont la place doit rester vide.

robinet d'écoulement de l'eau A sert aussi à l'introduction de l'eau qui doit chasser le gaz, lorsqu'on veut s'en servir : il doit avoir une grande section, et pour un gazomètre de 800 litres il doit porter au moins 2 centimètres carrés de section. Le robinet B sert aussi alternativement à l'introduction et à la sortie du gaz oxygène. Le manomètre M contient du mercure et indique la pression pendant que le gazomètre se vide. Enfin un tube de verre N, lié par des tubes de caoutchouc à deux petites tubulures TT latérales communiquant avec l'intérieur du gazomètre, permet de constater le niveau de l'eau.

Le prix de revient de l'oxygène peut être calculé très-facilement. 100 kil. de manganèse d'Allemagne à 75 degrés reviennent à 26 francs, et on a intérêt à prendre cette qualité très-estimée, parce qu'après avoir servi à faire de l'oxygène, le manganèse étant aussi bon, si ce n'est meilleur qu'auparavant, pour les verriers, on le reprend pour 10 francs les 100 kil. ce qui fait revenir à un peu plus de 17 francs les 100 kil. de manganèse. D'après nos expériences, 25 kil. de manganèse à 26 francs donnent 1500 litres d'oxygène, ce qui fait que

Prix de revient
de l'oxygène.

100 kil. de manganèse donnent 6 mètres cubes
ou 8^l,6 d'oxygène.

On voit qu'en pratique nous avons obtenu le tiers environ de l'oxygène que contiennent 100 kil. de manganèse (ou 75 kil. de manganèse pur) à 75 degrés, c'est-à-dire à très-peu près la quantité théorique. Nous nous sommes servis de manganèses très-riches et plus chers à proportion que les manganèses pauvres qu'on aurait cependant intérêt à employer, parce que le chauffage et les vases ont une très-faible valeur, relativement au prix du manganèse. D'après ces expé-

riences, chaque mètre cube revient à 5 francs, en comptant le manganèse à 17 fr. les 100 kil.; et en estimant largement les prix de combustibles, de vases, etc., on arriverait au plus à 4 francs le mètre cube. Le prix de fusion d'un kil. de platine affiné serait donc au plus égal à 0^{fr},40, et d'un kil. de platine pur à 0^{fr},24.

De la fusion
d'un kilogramme
de platine.

La quantité de gaz de l'éclairage employé à fondre 1^{kil},595 de platine a été à peine de quelques centaines de litres, de sorte que sa valeur disparaît ici entièrement et ne peut entrer en ligne de compte, surtout quand les chiffres ne doivent pas avoir une exactitude plus grande que celle qui résulte naturellement d'expériences faites dans un laboratoire et sur une petite échelle.

Préparation
de l'hydrogène.

Si on emploie de l'hydrogène, nous avons dit qu'on obtenait une température plus élevée. Nous préparons l'hydrogène soit dans un appareil de M. Desbassayns de Richemond, contenant 60 litres, et où l'on met 100 kil. de zinc, soit au moyen d'un flacon ou bombonne de verre ou de grès tubulé par le bas, contenant 50 à 60 litres et rempli exactement avec du zinc en morceaux. Un tube en U amène de l'acide sulfurique au 10° à la partie supérieure du zinc, et le sulfate de zinc s'écoule par un tube de cuivre muni d'un robinet également en cuivre qu'il faut laver après chaque opération. On règle l'écoulement de ce robinet de manière que le liquide saturé de zinc, après avoir traversé la couche de métal dans la bombonne, ne puisse s'y accumuler. Un tube de verre communiquant en haut et en bas par des tubes de caoutchouc avec l'intérieur de la bombonne donne le niveau du liquide qu'elle contient. La bombonne doit être constamment aspergée d'eau froide pour empêcher toute élévation de température. Ce point est très-important. Au bouchon qui est à la

partie supérieure de la bombonne est adapté un tube recourbé plongeant dans une éprouvette pleine d'eau et haute de 20 à 30 centimètres. C'est une soupape de sûreté par laquelle s'échappe l'hydrogène quand on suspend ou même qu'on ralentit son écoulement. Le générateur d'hydrogène peut être en plomb ou mieux en cuivre doublé de plomb. Il est bon alors qu'il soit plongé entièrement dans un grand baquet d'eau que l'on renouvelle constamment : il faut empêcher par tous les moyens possibles l'eau, dont la vapeur se condense dans les tubes qui amènent le gaz au chalumeau, d'y séjourner, ce qui déterminerait des oscillations dans la pression dont l'effet serait très-nuisible à l'opération. Nous le répétons encore, tous les robinets, tous les tuyaux de conduite de ces différents gaz, surtout quand on emploie le gaz de l'éclairage, doivent être à large section.

La méthode que nous venons d'exposer, appliquée à la révification du vieux platine, donne des résultats excellents. Aucun métal étranger, excepté l'iridium et le rhodium, ne peuvent exister dans le platine après qu'il a été fondu et affiné par les procédés que nous avons décrits. Toutes les matières qui attaquent le plus facilement le platine, le soufre, le phosphore, l'arsenic, l'or avec lequel on le soude, le fer, le cuivre, le palladium, l'osmium, s'en séparent soit par l'oxydation et l'absorption par la chaux, soit par la volatilisation. Le platine contenant de l'or, du palladium, laisse échapper ces métaux à l'état de vapeur, et on peut les recueillir avec facilité en faisant entrer la flamme qui sort du four dans un tuyau de terre où elle dépose toutes les matières étrangères volatiles, sauf l'acide osmique ; celui-ci se condense lui-même si l'on met un vase plein d'ammoniaque dans le trajet des vapeurs. D'ailleurs une partie

Avantages
de la fusion
du platine.

de l'osmium se dépose dans le tube à l'état métallique, soit qu'il se volatilise dans le courant gazeux de la flamme, soit que l'acide osmique produit dans le foyer se réduise plus loin dans le tube de condensation.

Modification
de ces appareils.

La forme des fours que nous avons employés pourrait être légèrement modifiée et devenir par exemple elliptique ou rectangulaire, si l'on voulait opérer la fusion au moyen de deux chalumeaux. Il est évident que les quantités de platine qu'on pourrait y fondre sont illimitées : c'est ce qui a frappé toutes les personnes qui ont assisté à nos expériences, et qui ont constaté avec nous que le platine est un métal extrêmement facile à liquéfier, à couler et même à mouler; car le platine reste très-longtemps fondu dans un moule en chaux préalablement chauffé à 500 ou 600 degrés. D'ailleurs, on pourrait fondre le platine dans des fours séparés contenant 25 à 50 kil., et en verser en même temps le contenu dans le moule, comme on le fait pour l'acier. Seulement nous recommanderons de ne donner jamais plus de 4 à 5 centimètres d'épaisseur au bain de platine, à moins qu'on ne l'agite constamment, soit par le vent forcé des chalumeaux, soit au moyen de ringards en chaux ou magnésie fortement cuites, et cela parce que le platine n'est pas assez bon conducteur pour rester parfaitement liquide sous une épaisseur plus considérable. On risquerait autrement de manquer soit l'affinage, soit même la fusion de la masse métallique.

Densité.

Alliages
du platine.

Étain.

La densité du platine fondu a été trouvée de 21,15. L'étain et le platine forment un alliage bien cristallisé en cubes, au moins en rhomboèdres dont les angles sont très-voisins de 90 (les faces sont toujours peu miroitantes); leur composition est donnée par la formule

| | Observé. | | |
|------------------|----------|---------------------------|-------|
| Platine. | 52,9 | Pt ² | 52,6 |
| Étain. | 47,1 | Sn ² | 47,4 |
| | 100,0 | | 100,0 |

On l'obtient en faisant fondre du platine avec six fois son poids d'étain, laissant refroidir lentement et dissolvant avec l'acide muriatique l'excès d'étain qui laisse l'alliage de platine en géodes très-belles et très-élégantes.

Les alliages du platine avec les métaux (1) communs sont presque tous étudiés et ne présentent que peu d'intérêt. Le zinc paraît se combiner avec le platine et donner un alliage cristallisable qu'on obtient en fondant du platine avec un excès de zinc, et attaquant par l'acide muriatique qui dissout l'excès de zinc. Il est très-difficile d'empêcher un peu de platine d'échapper à l'action du zinc, ce qui fait que dans nos analyses le platine a toujours été trouvé en excès sur les nombres que donne la formule Pt² Zn³ par laquelle se représente manifestement sa composition qui est donnée par les proportions

Zinc.

| | |
|-------------------|-------|
| Zinc.) | 30,4 |
| Platine. | 69,6 |
| | 100,0 |

(1) Les métaux du platine étant infusibles par les moyens employés jusqu'ici, on n'a pu faire de tentatives sérieuses pour obtenir avec eux de véritables alliages. Cependant M. Chapuis nous a montré un alliage de platine et de rhodium provenant de l'agglomération des mousses et qui paraissait assez homogène : nous l'avons fondu bien plus facilement que le rhodium. Après l'affinage qui a enlevé du silicium et un peu d'osmium, l'alliage s'est travaillé à merveille. D'après les observations de M. Chapuis, il est inattaquable par l'eau régale, ce qui en fait une des matières les plus précieuses pour la fabrication de certains vases de chimie. Cet alliage devait contenir 30 p. 100 de rhodium. (Voir plus loin pour les autres alliages.)

§ VI. — *Iridium.***Préparation.**

Nous avons obtenu l'iridium en prenant de l'osmiure fin (1) ou pulvérisé par le zinc (voyez page 24), en l'attaquant par cinq fois son poids de bioxyde de barium (2) avec les précautions que nous avons déjà indiquées (page 25) au sujet de la préparation du ruthénium. La matière noire obtenue est débarrassée d'acide osmique par l'ébullition dans l'eau régale très-longtemps prolongée. Puis la dissolution est traitée par la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire à la séparation de la baryte qui existe dans la liqueur dont on connaît le poids rigoureusement. Les chlorures métalliques dissous ont une couleur rouge jaunâtre très-foncée; on les évapore après avoir ajouté un excès d'acide muriatique, et à la fin on introduit du sel ammoniac en morceaux de manière à saturer la liqueur, et en quantité bien supérieure à ce qui est nécessaire pour précipiter l'iridium. On évapore à sec dans une étuve chauffée à 60 degrés, ou au bain-marie, et quand toute odeur acide a disparu, on lave, jusqu'à ce que la liqueur passe incolore, avec une solution concentrée de sel ammoniac qui, en outre des métaux étrangers au platine, enlève le rhodium, puis avec de l'eau un peu moins chargée de sel ammoniac. Il reste sur le filtre le sel rose de ruthénium de M. Claus et surtout du chlorure d'iridium et d'ammoniaque. Ce chlorure d'iridium et d'ammoniaque noir qui reste sur le filtre est

(1) Cet osmiure s'extrait facilement des résidus de platine, soit par des lavages, soit par une attaque au plomb et à la litharge. Voyez plus haut l'article *Rhodium* (page 34). L'osmiure fin se sépare au moyen d'un tamis de soie.

(2) Ou bien trois fois son poids de bioxyde de barium et une fois son poids de nitrate de baryte.

séché, puis calciné au rouge naissant de façon à décomposer les sels ammoniacaux d'une manière complète, et les chlorures métalliques d'une manière imparfaite. Un courant d'hydrogène enlève les dernières traces de chlore ou d'oxygène, et l'on obtient une mousse métallique dans laquelle aucun alliage n'a pu se faire. L'eau régale en extrait quelquefois un peu de platine, mais n'en laisse plus trace ; elle enlève encore un peu d'osmium, mais pas tout ce qui s'y trouve, quoiqu'il en reste peu. Cette poudre est fondue dans un mélange de nitre et de potasse, lavée avec soin et chauffée au blanc dans un creuset de charbon, ce qui l'agglomère, et enfin portée dans un petit four en chaux (voyez *fig.* 8) qu'on alimente avec de l'hydrogène pur et de l'oxygène. On chauffe fortement pendant quelque temps et dans une atmosphère oxydante (ce dont on s'aperçoit facilement en mettant une allumette ou un fil de fer dans la flamme qui sort du four : ils doivent y brûler en lançant de vives étincelles). Lorsque toute odeur d'osmium a disparu, on augmente la vitesse des deux gaz de manière que, leurs proportions étant convenablement gardées, l'oxygène s'échappe avec toute la pression des gazomètres, c'est-à-dire de 4 à 5 centimètres de mercure au moins. Alors l'iridium fond peu à peu et finit par devenir aussi liquide que du mercure. Pour fondre 25 grammes d'iridium, il faut, le four une fois chauffé, au moins 200 à 300 litres d'oxygène et par conséquent le double de ce volume d'hydrogène. Le gaz de l'éclairage n'est pas assez pur à Paris pour que nous ayons pu nous en servir pour fondre l'iridium.

Nous avons pu fondre pour M. Jacobi un lingot d'iridium de 267 grammes qui ne contenait que quelques traces d'osmium que l'affinage a fait disparaître. M. Re-

gnault en a pris la chaleur spécifique, et il a trouvé pour la première fois que l'iridium rentrait dans la loi commune des corps simplés, concluant de ses nombres que la matière sur laquelle il avait opéré était extrêmement pure ou contenant quelques traces de ruthénium.

Un lingot d'iridium est d'un blanc pur, ressemblant un peu à l'acier poli dont il a l'éclat. Il cède sous le choc, s'aplatit un peu et se casse comme un métal cristallin. Au blanc il se conduit mieux sous le marteau, et, à cette température et au moyen d'une virole et d'un balancier, nous pensons qu'on pourrait détruire sa texture cristalline et, par suite, le forger, comme on le fait pour le zinc et certains alliages d'aluminium (1).

Densité. La densité de l'iridium fondu est la même que pour le platine, c'est-à-dire 21,15.

Alliages. Les alliages de l'iridium avec les métaux communs ont été déjà observés, mais il en est deux qui sont de véritables combinaisons, et en cela intéressants à étudier : c'est l'alliage de zinc ou d'étain avec l'iridium. Ces alliages sont cristallisés et parfaitement définis dans leur composition, comme on peut le voir par l'analyse d'un alliage multiple que nous avons fait avec l'étain et quelques métaux du platine. Nous avons eu, en employant dans cette expérience un excès d'étain, qu'on dissout ensuite par l'acide muriatique, un résidu cristallisé très-beau qui, attaqué par le chlore gazeux, contenait :

Étain.

| | | Rapport des équivalents. | |
|------------------|-------|--------------------------|-------|
| Platine. | 32,0 | | 0,235 |
| Iridium. | 19,5 | | 0,198 |
| Rhodium. | 1,2 | | 0,024 |
| Étain. | 47,3 | | 0,803 |
| | 100,0 | | |

(1) C'est M. Hulot, de la Monnaie de Paris, qui, à notre connaissance, a fait le premier usage de ce moyen mécanique pour

Quand on fond de l'osmiure d'iridium avec cinq ou six fois son poids d'étain, qu'on maintient longtemps l'alliage au rouge vif dans un creuset de charbon, qu'on laisse ensuite refroidir lentement la matière et qu'on la traite par l'acide muriatique, il se dissout de l'étain avec des traces d'iridium, et il reste de l'osmium cristallisé en poussière très-fine qu'on peut séparer par le tamis, enfin un alliage d'une grande beauté, brillant, en gros cristaux et dont toutes les faces ont entre elles une inclinaison de 90 degrés. Ce sont des cubes formant souvent des trémies comme le sel marin. Ces cristaux ont souvent plusieurs millimètres de longueur. Ils sont inattaquables par l'eau régale.

Pour les analyser on les a traités en rouge vif dans une nacelle et un tube de porcelaine par un courant d'hydrogène sulfuré; il se forme du sulfure d'étain volatil qu'on peut recueillir, et il reste de l'iridium parfaitement dépouillé d'étain. Ce mode d'expulsion de l'étain par la volatilité de son sulfure est d'une grande perfection : il est souvent employé dans les analyses au laboratoire de l'École normale. On obtient ainsi :

| | |
|------------------|-------|
| Étain. | 56,6 |
| Iridium. | 43,4 |
| | 100,0 |

La formule qui convient le mieux à ces nombres est la formule



qui n'exige que 54,6 pour 100 d'étain. Mais on observera que l'osmiure d'où provient l'alliage renferme toujours une quantité notable de rhodium, que le rho-

rendre malléables des métaux cristallisés par la fusion et susceptibles, en perdant leur texture, de pouvoir être travaillés.

dium a un équivalent de moitié moindre que l'équivalent de l'iridium, de sorte que la formule



doit être considérée comme confirmée par les résultats de notre analyse.

Zinc.

L'alliage de zinc et d'iridium n'est pas cristallisé et ne présente aucun intérêt.

Iridium
et métaux
du platine.

Les alliages de métaux de platine avec l'iridium ont été l'objet d'études très-longues, dont nous allons donner les détails.

L'iridium et le platine s'unissent très-facilement quand l'iridium est en petite quantité, si bien même, qu'il y a bien peu de platine dans le commerce qui en soit entièrement exempt. Le platine absolument pur est aussi mou que l'argent, aussi ductile que l'or, et des traces seulement d'iridium suffisent pour lui donner cette roideur qui est avantageuse dans la plupart des emplois. Berzélius avait déjà fait cette observation. On croyait cependant que de très-petites quantités d'iridium suffisaient pour rendre le platine cassant et impossible à travailler. C'est vrai en effet pour ces alliages que l'on prépare la plupart du temps sans le vouloir en précipitant ensemble de l'iridium avec le platine. Il est clair que le corroyage de cet alliage ne peut le rendre homogène et souvent même ne soude pas entre elles les particules des deux métaux différents. Mais il en est autrement de ces mêmes matières après leur fusion : elles deviennent alors très-malléables en conservant de la rigidité, qui est presque toujours une qualité dans les métaux. Nous avons été fort étonnés, en commençant nos expériences, de voir que le minerai de platine simplement fondu donnait un métal d'un travail très-facile, que M. Savard, bon juge en pareille

matière, a pris pour du platine ordinaire très-doux. En choisissant des minerais de plus en plus riches en osmiure d'iridium, puis en ajoutant enfin de l'iridium ou de l'osmiure d'iridium en quantités connues, soit à du platine pur, soit à du minerai très-riche, nous avons réussi quelquefois à faire entrer 16, 18 et même 20 p. 100 d'iridium avec un peu de rhodium dans la composition d'alliages encore assez maniables. Ces alliages résistent beaucoup plus à l'action de la chaleur et de l'eau régale, quoique cependant ils se laissent attaquer à la longue, même lorsqu'ils sont très-chargés d'iridium. Les personnes qui voudraient, d'après les détails que nous allons donner, répéter ces expériences, doivent faire attention à ce fait que le mode de fusion et d'affinage de ces matières contribue pour beaucoup à leur donner les qualités que nous leur avons constatées.

Dans ces derniers temps nous avons pu, grâce à des matériaux très-précieux appartenant à M. Jacobi, le célèbre académicien de Saint-Petersbourg, faire des expériences très-précises sur les propriétés des alliages de platine et d'iridium. Ces recherches ont été faites au laboratoire de l'École normale et à la monnaie de Paris, en présence de M. Jacobi qui était chargé par le gouvernement russe d'étudier toutes les questions techniques relatives au platine fondu et à ses alliages.

On s'est servi de platine du commerce et d'iridium en mousse agglomérée à la façon du platine par le martelage, qu'on a fondus dans un four en chaux.

Platine
et iridium.

On a fait par fusion les alliages suivants :

| I. | II. | III. | IV. |
|--------------|--------------|---------------|-----------------|
| Platine.. 80 | Platine.. 90 | Platine. . 95 | Platine. . 92,5 |
| Iridium . 20 | Iridium . 10 | Iridium . 5 | Iridium . 7,5 |
| <hr/> | <hr/> | <hr/> | <hr/> |
| 100 | 100 | 100 | 100,0 |

Le dernier alliage n'avait qu'une composition approchée, attendu qu'il avait été formé avec les rognures des précédents fondus ensemble dans les proportions à peu près nécessaires pour donner les nombres 92,5 et 7,5.

Ces alliages se sont fondus et affinés avec une grande perfection, sans aucune difficulté et presque sans perte. Ils se sont laminés sans recuit et à froid sans gerçure, et leur surface était très-belle. Sur l'un des côtés des lames correspondant à la partie supérieure du lingot, il y avait quelques *pailles* qui ne s'observaient que lorsqu'on chauffait au blanc le métal, et cette imperfection provenait des parties de la surface altérées par la cristallisation ou le rochage au moment de la solidification : ce sont ces parties que les ouvriers qui travaillent l'or et l'argent appellent *la soie*, et cette soie doit être enlevée avec soin avant le travail du lingot, si l'on veut éviter ces inconvénients auxquels n'échappe aucun métal précieux. Dans nos essais les masses métalliques sur lesquelles on opérait étaient insuffisantes pour nous permettre de prendre ces précautions.

Plus l'alliage est riche en iridium, plus il est dur et rigide, mais sans perdre de sa malléabilité, plus il résiste à l'action de l'eau régale, sans pourtant que cette résistance soit absolue, même pour l'alliage à 20 p. 100. Des essais ultérieurs nous ont appris qu'on peut obtenir des alliages malléables et plus inaltérables avec des proportions d'iridium bien plus considérables.

Avec ces alliages, on a fait des médailles et des monnaies qui ont pris l'empreinte du coin avec une perfection extrême, et qui présentent une couleur plus blanche que celle du platine ordinaire.

Ces médailles ont été pesées au laboratoire des essais de la Monnaie et l'on a trouvé pour leurs densités :

| | |
|-----------------|-------|
| N° I. | 21,57 |
| N° II. | 21,50 |
| N° III. | 21,21 |
| N° IV. | 21,20 |

Tous ces nombres correspondent à un état d'écrasement très-énergique des métaux employés.

Le frappeage de ces métaux, quand on veut obtenir de forts reliefs, exige un recuit au blanc intense.

Nous avons fait à ce sujet une remarque à laquelle nous ne donnons aucune importance, mais qui vaut peut-être la peine d'être signalée.

Les médailles en argent, en cuivre, en or et en platine se frappent avec une facilité d'autant plus grande que les métaux sont plus fusibles, comme si les molécules, pour prendre par la pression verticale un mouvement horizontal dans le déplacement qui les portent des parties latérales vers le centre où se trouve le relief, exigeaient un ramollissement de la matière métallique. Les expériences de Thompson et de M. Tyndall sur la glace donnent à penser que cette hypothèse n'est pas tout à fait dénuée de fondement.

Ce qui caractérise ces alliages, c'est que l'iridium leur donne une rigidité croissante avec sa proportion, sans que la ductilité en souffre, et que la résistance à l'eau régale augmente en même temps.

L'alliage triple de rhodium, d'iridium et de platine a été obtenu pour la première fois par nous en fondant directement ou le minerai de platine ou le platine lui-même avec cette espèce de résidus de platine qu'on obtient en précipitant par le fer les liqueurs débarrassées du platine et du palladium dans les fabriques de platine. Nous donnerons plus loin la composition de ce mélange très-complexe, où le rhodium est en très-notable quantité.

Platine,
iridium
et rhodium.

M. Chapuis nous a depuis remis un excellent alliage d'iridium, très-dur et très-rigide quoique parfaitement malléable, et dont la composition a été trouvée :

| | |
|------------------|-------|
| Platine. | 75,2 |
| Iridium. | 23,3 |
| Rhodium. | 1,7 |
| | <hr/> |
| | 100,2 |

Il a fallu presque un mois de séjour dans l'eau régale pour dissoudre la moitié d'une lame très-mince pesant 1 gramme, et cependant l'eau régale était renouvelée tous les deux jours.

D'après des renseignements provenant de fabriques de produits chimiques de l'Alsace, ces alliages, même moins riches en iridium, résistent beaucoup mieux que le platine pur à l'action de l'acide sulfurique bouillant; il est probable qu'ils recevront des applications. Les vases de laboratoire faits avec ces alliages étant moins mous que le platine ordinaire, nous ont paru d'un excellent usage.

Un autre alliage, sorti de la fabrique de MM. Desmoutis et Chapuis, présentant de très-bonnes qualités, très-rigide, résistant mieux aux acides que le platine ordinaire, nous a donné à l'analyse la composition suivante :

| | |
|------------------|-------|
| Platine. | 91,2 |
| Iridium. | 5,4 |
| Rhodium. | 4,1 |
| | <hr/> |
| | 100,7 |

Nous donnerons un peu plus loin la manière de préparer ces alliages d'une manière économique.

§ VII. — *Osmiure d'iridium.*

Les osmiures d'iridium sont des matières très-variables entre elles, d'aspect, de composition et même de propriétés chimiques. Nous ne dirons qu'un mot à leur sujet dans ce paragraphe, nous réservant d'y revenir à propos de leurs analyses.

La densité des osmiures d'iridium est très-variable d'une espèce à l'autre : mais il faut dire que cette propriété physique ne doit être déterminée que sur des échantillons préparés avec le plus grand soin. Ces matières retiennent avec une opiniâtreté excessive les substances étrangères qui les souillent, de sorte qu'il faut un traitement très-compiqué souvent pour les en débarrasser. Les moyens qu'il faut adopter pour purifier ces matières sont, comme on va voir, d'espèces très-différentes.

Densité.

1° On les fait chauffer au blanc dans du borax et dans un creuset de terre, puis on ajoute d'argent grenailé une fois ou une fois et demie le poids de la matière traitée. L'osmiure se rassemble dans l'argent; on nettoie au besoin le bouton avec un peu d'acide fluorique, on le dissout dans l'acide nitrique et on le lave. 2° Quand tous les grains ne sont pas très-brillants, on peut les fondre dans du carbonate de soude au creuset de platine. 3° Enfin, après avoir pris la densité, on concasse les grains dans un mortier d'Abich, on les passe au tamis pour enlever les parties fines, on les fait bouillir avec l'acide nitrique, on lave et on sèche. Il arrive souvent qu'en prenant une seconde fois la densité on trouve un nombre beaucoup plus fort, à cause des impuretés que le mortier et le tamis ont permis d'en séparer. Ainsi avec de l'osmiure en pépites de Russie on a obtenu :

| | |
|--|------|
| Après la fusion au borax et à l'argent, une densité de | 20,2 |
| Après la fusion au carbonate de soude | 20,5 |
| Enfin après le concassage répété et le tamisage | 20,8 |

Nous pensons que ce dernier nombre n'est pas encore suffisamment élevé, car cet osmiure ne contient que des traces de ruthénium et de rhodium, et par suite sa densité devait être très-voisine de 21,2, qui est la moyenne entre les densités de l'iridium et de l'osmium. Les densités des divers osmiures seront données plus tard en même temps que leurs compositions.

Résumé.

Les métaux du platine peuvent se diviser en deux catégories distinctes :

| <i>Équivalent, 53.</i> | | <i>Équivalent, 98,5.</i> | |
|------------------------|----------|--------------------------|----------|
| | Densité. | | Densité. |
| Ruthénium | 11,3 | Osmium | 21,4 |
| Rhodium | 12,1 | Iridium | 21,15 |
| Palladium | 11,4 | Platine | 21,15 |

Chacun de ces métaux, dans sa catégorie, est rangé suivant l'ordre inverse de la fusibilité, le métal lourd étant toujours plus réfractaire que le métal léger qui lui correspond, de telle sorte que l'ordre inverse des fusibilités est celui-ci :

Osmium,
Ruthénium,
Iridium,
Rhodium,
Platine,
Palladium.

Les métaux du platine font donc une série régulière et complète dont il ne paraît pas manquer de terme.

Les alliages cristallisés de ces métaux méritent d'être rapprochés à cause de leur composition et de

leur résistance singulière aux acides : nous les donnerons ici :

L'osmium ne forme aucun alliage à proportions définies.

| | |
|-----------------------------|--|
| Rhodium et étain. | Rh Sn. |
| Ruthénium étain. | Ru Sn ² , cubique. |
| Iridium et étain. | Ir Sn ² , cubique. |
| Rhodium et zinc. | Rh Zn ² . |
| Platine et zinc. | Ir ² Zn? |
| Platine et étain. | Pt ² Sn ² , cubique. |
| Platine et zinc. | Pt ² Zn ² . |
| Palladium et étain. | Pd ² Zn ² . |

CHAPITRE II.

ANALYSES ET ESSAIS DES MINÉRAIS DE PLATINE.

§ I. *Méthodes d'analyse.*

Les minerais de platine contiennent les éléments suivants :

Composition
des minerais

1° Sable. C'est le reste d'un lavage qui ne peut jamais être complet. Ce sable contient du quartz, du zircon, du fer chromé, et, dans les minerais russes, beaucoup de fer titané.

2° Osmiure d'iridium. L'osmiure s'observe dans tous les minerais de platine avec les différents aspects que Berzélius a déterminés depuis longtemps dans le platine de Russie et de Colombie : ces plaques brillantes, très-rarement munies de facettes cristallines, ces petites pépites munies d'aspérités que l'eau régale semble avoir creusées quand on les examine dans les résidus, enfin de petites lamelles graphitoïdes qu'on sépare très-bien par le tamis, parce qu'elles sont en même temps de très-petites dimensions. Nous avons toujours trouvé ces trois variétés d'osmiure dans les minerais que nous avons analysés.

3° Du platine, de l'iridium, du rhodium et du palladium qui sont sans doute à l'état d'alliage intime, où l'on ne peut admettre une quantité sensible d'osmium; car la plupart des minerais perdent fort peu d'acide osmique pendant l'attaque à l'eau régale, quoique l'odeur de cette matière se décèle facilement dans les gaz nitreux qui s'échappent du vase où l'on fait l'attaque.

4° Du cuivre, du fer, qui sont à l'état métallique dans le minerai, car le fer qui se rencontre, en outre, dans le sable ne s'y trouve pas à l'état soluble dans les acides.

5° De l'or et, peut-être plus souvent qu'on ne le croit, un peu d'argent. Le chlorure d'argent se dissout très-notablement dans l'eau régale d'attaque et dans le sel ammoniac. Ce ne serait pas dans le résidu insoluble qu'il faudrait le chercher pas plus que dans le platine, mais bien avec le palladium avec lequel on le précipite toujours à l'état de cyanure d'argent. Il est très-rare de se procurer du palladium bien exempt d'argent et même de cuivre, quand on prépare ce métal par les procédés usités jusqu'ici. Cependant nous n'avons pas dosé, et par conséquent nous n'avons pas trouvé d'argent dans les minerais dont nous allons donner l'analyse. Mais nous n'affirmons pas qu'il n'y en ait pas des traces.

1° Sable.

Pour doser le sable, nous prenons 2 grammes de minerai choisi de telle manière, qu'il représente aussi bien que possible la composition moyenne du lot que l'on examine. On a préparé à l'avance un petit creuset de terre semblable à ceux qui servent à calciner les cornets d'or à la Monnaie, ou bien un petit creuset ordinaire à parois lisses; on y fond un peu de borax, de manière à bien vernir ses parois, et l'on y met de 7 à 10 grammes

d'argent pur et grenailé, au-dessus, le minerai de platine, puis une dizaine de grammes de borax fondu, et enfin un ou deux petits fragments de charbon de bois. On fond l'argent, en ayant soin de le maintenir quelque temps à une température un peu supérieure à son point de fusion pour que le borax soit bien liquide et puisse dissoudre les matières vitreuses qui accompagnent le platine et qui constituent le sable. On peut d'ailleurs agiter le borax avec un tuyau de pipe. On laisse refroidir, on détache le culot d'argent qui contient l'osmiure et le platine avec toutes les matières métalliques qui l'accompagnent, et au besoin, pour enlever les dernières portions de borax, on le fait digérer avec un peu d'acide fluorique faible. Enfin on le sèche, on le fait rougir faiblement et on le pèse. En retranchant le poids du culot de la somme des poids du minerai et de l'argent employés, on obtient la quantité de sable que contient le minerai.

Ainsi l'on a pris :

| | millg. | |
|---|--------|---|
| Minerai de Californie. | 2.000 | } |
| Argent. | 7.221 | |
| Après la fusion, le bouton d'argent pesait. | 9.162 | } |
| Par conséquent, ce minerai contient sable. | 59 | |

Ce nombre est très-important à connaître; il représente la seule matière absolument dénuée de valeur du minerai qui lui-même coûte très-cher, de telle sorte que cette opération si simple peut être considérée comme la plus importante de toutes celles qu'on peut exécuter sur le minerai pour en estimer la richesse; et elle s'exécute avec une telle rapidité, qu'il est bon de la faire en même temps sur plusieurs prises d'essai choisies dans les diverses parties du lot de poudre de platine.

2^e Osmiure
d'Iridium.

On dose l'osmiure d'iridium en prenant une seconde fois 2 grammes de minerai pesés avec le plus grand soin, que l'on traite par l'eau régale (1) à la température de 70 degrés (2), jusqu'à ce que la dissolution du platine soit complète. On renouvelle cette eau régale jusqu'à ce qu'après douze à quinze heures de contact elle soit entièrement incolore. Cette opération est très-longue, mais elle ne demande aucune attention. On décante toutes ces liqueurs avec le plus grand soin en regardant bien au fond du vase à précipité dans lequel on fait ces opérations, s'il s'effectue un dépôt visible de paillettes métalliques. Au besoin on filtre, en ne mettant sur le papier que le moins possible de cet osmiure. La dissolution du platine doit se faire dans un vase à précipité très-large (3) que l'on recouvre d'un entonnoir, afin d'empêcher les pertes qui se font avec une facilité désespérante à cause des bulles de gaz développées dans l'eau régale. On lave par décantation la poudre d'osmiure mélangée de sable qui reste après cette attaque, on la pèse après y avoir ajouté ce qu'on a recueilli sur le filtre qu'on brûle (mais en ayant soin d'enlever préalablement tout ce qui n'adhère pas à la surface du filtre avec trop d'énergie). En retranchant de ce poids le poids du sable déterminé dans l'autre opération, on a l'osmiure pur. Ainsi pour le minerai de

(1) L'eau régale dont nous nous servons a été préparée quelque temps à l'avance avec 3 parties en volume d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide nitrique purs et concentrés.

(2) Nous nous servons d'une étuve en bois chauffée par une petite grille à gaz.

(3) Nous employons ces admirables vases cylindriques de Bohême, si communs en Allemagne, et que nous avons fait venir de Prague. La douane française est le seul obstacle qui empêche l'introduction de ces appareils dans nos laboratoires, où ils rendraient de grands services.

Californie dont il a été question tout à l'heure, on a :

| | |
|---------------------------|--------|
| | Mille. |
| Osmiure et sable. | 81 |
| Sable. | 59 |
| | <hr/> |
| Osmiure. | 22 |

On peut encore employer pour cette opération le bouton d'argent qui a servi à déterminer le sable. Pour cela, on dissout d'abord l'argent dans l'acide nitrique, on lave bien le minerai presque intact qui reste, et on le traite ensuite par l'eau régale avec les précautions que nous venons d'indiquer.

Pour bien comprendre ces deux opérations, il faut savoir que l'argent ne dissout pas l'osmiure d'iridium, mais le mouille parfaitement, de façon que la partie inférieure du culot d'argent le contient tout entier, aussi bien que le minerai de platine qui lui-même ne se dissout pas beaucoup dans l'argent à cause du fer qui en fait partie et que l'argent ne peut s'approprier. L'argent n'est donc qu'un excipient, il sépare mécaniquement l'osmiure d'iridium qu'on retrouve tout à fait intact après cette opération.

On évapore à peu près à sec, à une basse température, la dissolution qu'on vient d'obtenir du minerai brut au moyen de l'eau régale, et on reprend par un peu d'eau qui doit tout dissoudre (sans quoi on ajoute de nouvelle eau régale et on évapore de nouveau), et par de l'alcool pur qui doit occuper deux fois environ le volume de l'eau; enfin on ajoute du sel ammoniac pur en cristaux et en assez grand excès. On chauffe légèrement pour déterminer la dissolution à peu près complète du sel ammoniac, on agite et on abandonne au repos pendant vingt-quatre heures. Le précipité jaune ou jaune-orangé, ou même couleur cinabre, contient du platine et de l'iridium, mais il en reste encore

3^e Platine
et Iridium.

dans la liqueur. On jette sur un filtre, on lave à l'acool à 75 degrés de Gay-Lussac, on sèche le filtre placé dans un creuset de platine taré dans une étuve, puis on le porte peu à peu au rouge sombre, en l'enfermant, pour plus de sûreté, dans un creuset de platine plus grand; enfin on découvre les creusets et on brûle le filtre à la température la plus basse possible. Une fois ou deux, après l'incinération du filtre, on porte dans le creuset un peu de papier imprégné d'essence de térébenthine qui réduit l'oxyde d'iridium et détermine l'expulsion des dernières traces d'osmium (1) par le procédé exactement semblable à celui qui facilite si bien le grillage des arséniures métalliques. Alors on porte le creuset au blanc jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids, ou mieux on finit la calcination dans l'hydrogène au moyen d'une nacelle de platine, bien entendu le grillage terminé, et la pesée du *platine iridié* ayant été déjà faite. On met alors le platine en digestion dans de l'eau régale étendue de quatre ou cinq fois son poids d'eau, et on la renouvelle sur le platine jusqu'à ce qu'elle ne se colore plus : la digestion s'opère à 40 ou 50 degrés. Le résidu est de l'iridium pur qu'on pèse (2).

La liqueur séparée du *jaune de platine* (chlorure ammonico-platinique) par la filtration est évaporée jusqu'à ce que le sel ammoniac y cristallise en grande quantité, on laisse refroidir, on décante et on recueille sur un filtre une petite quantité d'un sel violet foncé

(1) Cette prescription de Berzélius est d'une grande importance : il ne faut jamais la négliger dans des opérations de ce genre.

(2) *Vérification* : Peu fusible au feu du petit chalumeau (fig. 3, Pl. 1) à gaz tonnants, pas d'odeur d'osmium, métal fondu blanc et cassant, sans traces d'irisation à la surface.

qui n'est autre chose que du chlorure iridico-ammonique mêlé avec un peu de sel de platine (1). On le lave d'abord avec une solution de sel ammoniac, puis avec de l'alcool. Ce sel est calciné, puis pesé après réduction par l'hydrogène, si c'est nécessaire (2), en suivant toutes les prescriptions que nous venons de donner pour le jaune de platine. Cet *iridium platiné* est mis en digestion dans le même vase que le platine iridié avec de l'eau régale, et on pèse ensemble les résidus d'iridium après une forte calcination de la matière insoluble. On obtient le poids du platine en retranchant ce dernier poids des poids du platine iridié et de l'iridium platiné. Cette méthode est très-sûre, à condition que l'on n'emploiera pour la séparation de ces deux métaux que de l'eau régale faible et un contact prolongé de celle-ci. La quantité d'iridium entraîné est tout à fait négligeable.

La liqueur chargée de sel ammoniac et d'alcool, débarrassée du platine et de l'iridium, est dépouillée d'alcool par la chaleur, de chlorhydrate d'ammoniaque par l'acide nitrique en excès qui le transforme en azote et acide chlorhydrique, et enfin évaporé presque à sec. Alors elle est transportée dans un creuset de porcelaine verni et muni de son couvercle et qu'on pèse avec le plus grand soin. Quand la matière est sèche, on l'arrose avec du sulfhydrate d'ammoniaque concentré, et on

4° Palladium,
fer et cuivre.

(1) Quand l'alcool est chassé par la chaleur, il est bon de mettre quelques gouttes d'acide nitrique dans la liqueur pour mieux peroxyder l'iridium.

(2) Quand on ne chauffe pas fortement l'iridium, il retient du chlore ou de l'iridium, mais on ne risque pas de former un alliage de platine et d'iridium que l'eau régale ne sépare plus facilement. La réduction par l'hydrogène, conseillée par Berzélius et par M. Claus, est donc une bonne méthode.

la saupoudre avec 2 à 3 grammes de soufre pur (1). Le creuset, après dessiccation, est enfermé dans un creuset de terre plus grand (2) et entouré de gros fragments de charbon de bois qui le soutiennent de tous côtés et le recouvrent. Le creuset de terre et son couvercle sont introduits dans un fourneau qu'on remplit de charbon froid jusqu'en haut et qu'on allume par la partie supérieure. On évite ainsi toute projection de la matière analysée, si l'on chauffait trop brusquement. Le creuset étant au rouge vif, on le laisse refroidir et on pèse le creuset de porcelaine (3).

Le creuset contient le palladium à l'état métallique du sulfure de fer, $Fe^s S^t$, du sulfure de cuivre, $Cu^s S^t$ (4), en outre de l'or et du rhodium. On arrose la matière avec de l'acide nitrique concentré qui dissout, après une digestion prolongée à 70 degrés, le palladium, le fer et le cuivre, en produisant un peu d'acide sulfuri-

(1) Cette méthode nous a été suggérée par l'excellent mode de dosage du cuivre proposé par M. Rivot.

(2) Nous mettons notre creuset de porcelaine dans un creuset de charbon de cornues et celui-ci dans un creuset de terre ordinaire. Nous ne saurions trop recommander aux chimistes l'emploi de ces vases en charbon, si précieux dans une foule de cas, et dont on trouvera la description dans les *Annales de chimie et de physique*, t. XLVI, p. 194. Aujourd'hui les marchands de verrerie et de produits chimiques de Paris en vendent tous. Il est donc très-facile de s'en procurer. Ils remplacent les creusets brasqués et ne se laissent pas imprégner par les flux, de sorte qu'ils peuvent servir très-souvent et permettent une foule d'opérations qui, sans eux, seraient impossibles, en particulier dans le traitement des fluorures.

(3) Ce poids n'est pas indispensable, mais il peut servir surtout en cas d'accident dans le reste de l'analyse.

(4) Les sulfures des métaux du platine sont décomposables par la simple action de la chaleur, le soufre sert donc ici de réducteur. De plus, en s'unissant au fer et au cuivre, il empêche tout alliage soluble de ces métaux avec le rhodium, que l'on peut désormais séparer par les acides avec la plus grande sécurité.

que. On lave autant que possible par décantation après avoir séparé les nitrates qu'on évapore à sec et qu'on calcine au rouge (température un peu plus élevée que la fusion du zinc). Le palladium se réduit, le fer et le cuivre passent à l'état d'oxydes, qu'on sépare facilement au moyen de l'acide chlorhydrique peu concentré. Le palladium reste dans la capsule de platine où on a fait la calcination, on le rougit fortement et on le pèse.

Le fer et le cuivre sont à l'état de chlorures au maximum, on les évapore à sec à une température à peine plus élevée que 100 degrés, et on les reprend par l'ammoniaque. Le sesquichlorure de fer a perdu presque tout son acide et il est devenu insoluble, le chlorure de cuivre est resté intact ou s'est transformé en sous-chlorure soluble dans l'ammoniaque, dont la présence garantit contre tout entraînement de sesquioxyde de fer. Celui ci étant très-compacte se lave facilement et ne retient pas de cuivre par affinité capillaire. On sèche le sesquioxyde de fer et on le calcine (avec le filtre sur lequel on a décanté, quand cela est nécessaire) dans le vase de platine où on a fait la séparation, et on pèse (1).

La solution cuivreuse bleue est évaporée presque à sec, mêlée à de l'acide nitrique en excès et chauffée, ce qui chasse entièrement le chlorhydrate d'ammoniaque. On évapore ensuite le nitrate dans un creuset de platine, on calcine et on pèse. Le poids du cuivre est toujours assez faible pour qu'on puisse négliger l'eau hygrométrique que peut absorber l'oxyde de cuivre (2).

(1) *Vérification* : Le peroxyde de fer, traité par l'acide muriatique fort, se dissout entièrement, à moins qu'il ne contienne des traces de palladium qu'on lave et qu'on pèse immédiatement après calcination. Le zinc pur ne précipite rien dans la dissolution de fer.

(2) *Vérification* : L'acide muriatique faible dissout à froid

1° Or et platine.

On pèse le résidu insoluble dans l'acide nitrique, et on le traite par l'eau régale très-faible qui enlève l'or et quelquefois, mais rarement, des traces de platine. On s'en assure en évaporant à sec et reprenant par l'alcool et le chlorhydrate d'ammoniaque; il reste alors un peu de jaune de platine que l'on calcine et qu'on pèse pour en tenir compte. La perte de poids qu'a éprouvée le creuset de porcelaine avant et après l'action de l'eau régale donne le poids de l'or (1). On en défalquerait, s'il y avait lieu, le poids du platine qui s'y trouverait.

6° Rhodium.

Le rhodium reste dans le creuset de porcelaine où on le pèse, en vérifiant la tare, puis on le traite en tout ou partie dans un tube de verre et une nacelle de platine par l'hydrogène pur. Ordinairement il perd quelques milligrammes d'oxygène qu'il a pu absorber pendant la dessiccation à haute température et surtout pendant la calcination du filtre sur lequel on est quelquefois obligé de faire les décantations pour opérer avec plus de sécurité. (Il est nécessaire de faire ces incinérations dans un vase de platine et de transporter ensuite au moyen d'un pinceau (2) les petites quantités de ma-

cet oxyde, et s'il contient du palladium, on peut le peser après lavage et calcination. Ce sont toujours des traces, mais qu'il est très-facile de recueillir.

(1) *Vérification* : Après la séparation du platine, on peut ajouter de l'acide muriatique, évaporer presque à sec avec du vitriol vert, ce qui donne de l'or couleur rouille.

(2) Nous nous servons de pinceaux plats un peu durs, mais en poils fins, qui nous rendent un grand service dans ces analyses. Sans eux, il est très-difficile de détacher le jaune de platine et le chlorure iridico-ammonique de la surface des vases où ils se sont déposés, surtout quand les liqueurs sont alcooliques. En se servant pour ces analyses de vases cylindriques et larges, de pinceaux qu'on n'introduit dans les vases que lorsque déjà plusieurs lavages ont enlevé les acides et la plus grande partie des matières solubles, on diminue de

tière qui en résultent dans le creuset de porcelaine taré où se trouve la masse principale à peser) (1).

Voilà les procédés que nous avons toujours suivis et qui ont pour nous le grand avantage que les moyens de vérification prompte et facile sont immédiatement applicables aux matières qui servent au dosage. Tout procédé qui ne comporterait pas ces garanties de sécurité ne pourrait pas être employé pour des analyses courantes, à cause des caractères peu tranchés des métaux du platine.

Nous allons donner les résultats des analyses que nous avons effectuées sur les principaux minerais du platine, si ce n'est sur tous ceux que l'on connaît. Nous avons été à la recherche de tous les échantillons de ces matières, et, sauf le minerai russe de Goro-Blagodart si bien analysé par Berzélius et par M. Claus, et le minerai de Bornéo, nous pensons que toutes les matières de ce genre sont comprises dans le travail que nous publions.

On voudra bien remarquer que dans toutes ces analyses, à une ou deux exceptions près, le second chiffre décimal est toujours un 5 ou un 0, représentant par conséquent les milligrammes que nous avons pesés. Nous n'avons donc aucune prétention que ce chiffre de dix-millièmes soit exact à une unité près. Loin de là, nous ne garantissons même pas ces 0,05 qui représen-

moitié la longueur des analyses. Ces pinceaux sont ordinairement montés en fer-blanc, de sorte qu'il faut bien se garder de les mettre en contact avec des acides ou des liqueurs contenant des métaux réductibles.

(1) *Vérification : Dissolution dans le disulfate de potasse.*— Opération longue et qui ne se termine pas toujours par l'enlèvement du rhodium. Cependant on peut y avoir recours, mais en la prolongeant longtemps et à basse température (fusion du zinc au plus) dans des creusets de platine couverts.

tent notre milligramme. Il aurait été plus convenable de ne donner que trois chiffres. Nous avons cédé, en cette circonstance, à l'habitude qu'ont prise à cet égard les chimistes, à tort selon nous.

| MATIÈRES. | COLOMBIE. | | | CALIFORNIE. | | |
|-----------------------------|-----------|--------|--------|-------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Platine | 85,20 | 80,00 | 76,82 | 85,50 | 79,85 | 76,50 |
| Iridium | 0,85 | 1,55 | 1,18 | 1,05 | 4,20 | 0,85 |
| Rhodium | 1,40 | 2,50 | 1,22 | 1,00 | 0,65 | 1,95 |
| Palladium | 0,50 | 1,00 | 1,14 | 0,60 | 1,95 | 1,30 |
| Or | 1,00 | 1,50 | 1,22 | 0,80 | 0,55 | 1,20 |
| Cuivre | 0,60 | 0,65 | 0,88 | 1,40 | 0,75 | 1,25 |
| Fer | 7,80 | 7,20 | 7,43 | 6,75 | 4,45 | 6,10 |
| Osmiure d'iridium | 0,95 | 1,40 | 7,98 | 1,10 | 4,95 | 7,55 |
| Sable | 0,95 | 4,35 | 2,41 | 2,95 | 2,60 | 1,50 |
| Plomb? | " | " | " | " | " | 0,55 |
| Osmium et perte | " | " | " | " | 0,05 | 1,25 |
| | 100,25 | 100,15 | 100,28 | 101,45 | 100,00 | 100,00 |

| MATIÈRES. | ORÉGON | ESPAGNE | AUSTRALIE. | | RUSSIE. | |
|-----------------------------|--------|---------|------------|--------|---------|--------|
| | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Platine | 51,45 | 45,70 | 59,80 | 61,40 | 77,50 | 76,40 |
| Iridium | 0,40 | 0,95 | 2,20 | 1,10 | 1,45 | 4,30 |
| Rhodium | 0,65 | 2,65 | 1,50 | 1,85 | 2,80 | 0,30 |
| Palladium | 0,15 | 0,85 | 1,50 | 1,80 | 0,85 | 1,40 |
| Or | 0,85 | 3,15 | 2,40 | 1,20 | (a) | 0,40 |
| Cuivre | 2,15 | 1,00 | 1,10 | 1,10 | 2,15 | 4,10 |
| Fer | 4,30 | 6,85 | 4,30 | 4,55 | 9,60 | 11,70 |
| Osmiure d'iridium | 37,30 | 2,85 | 25,20 | 26,00 | 2,35 | 0,50 |
| Sable | 3,00 | 35,95 | 1,20 | 1,20 | 1,00 | 1,40 |
| Osmium et perte | " | 0,05 | 0,80 | " | 2,30 | " |
| | 100,25 | 100,00 | 100,00 | 100,20 | 100,00 | 100,50 |

(a) Or, s'il y en a, compté avec la perte.

N^{os} 1, 2, 3. Les minerais de Choco, appelés vulgairement minerais de Colombie, ont un aspect qui leur est commun avec les minerais de l'Orégon, de la Californie et de l'Australie. Ce sont en général de petites lamelles aplaties et brillantes, dans lesquelles on observe

de l'or un peu vert qu'il ne faut pas confondre avec des lames de mica qui souvent y ressemblent beaucoup; le minerai de Colombie contient peu de sable, surtout celui qu'on apporte aujourd'hui et qui est mieux lavé. On remarquera qu'en défalquant le sable et l'osmiure d'iridium, la composition de ces minerais varie peu pour la teneur en platine.

Le n° 1 est un minerai arrivé récemment, que nous a remis M. Chapuis.

Le n° 2 nous a été remis par M. Chapuis, il y a près de deux ans.

Le n° 3 vient de la collection de M. Damour, qui le possède depuis un très-long temps.

Les minerais de Californie et de l'Australie ont à peu près le même aspect que le minerai de Choco.

N° 4. Échantillon appartenant à la collection de l'École des mines, remis par M. de Senarmont.

N° 5. Échantillon du commerce remis par M. Chapuis.

N° 6. Échantillon appartenant à l'École normale: il avait été traité par l'acide muriatique bouillant avant d'être analysé, ce qui ne l'avait altéré en rien.

N° 7. Minerai de l'Orégon (École des mines, remis par M. de Senarmont), plus gris que les autres; cependant, à la loupe, l'aspect est le même. Des grains de quartz et du fer chromé et titané paraissent composer le sable. Cet échantillon est remarquable par la quantité considérable d'osmiure d'iridium qu'il contient, sans cela il serait très-riche en platine.

N° 8. Le minerai que nous désignons sous le nom de minerai d'Espagne vient de la collection de M. Damour. C'est un minerai mal lavé, mal dépouillé d'or et qui, en faisant abstraction du sable qu'il contient, est très-riche en platine et surtout en rhodium. On a alors pour sa composition, en le supposant bien lavé:

| | |
|----------------------------|-------|
| Platine. | 71,4 |
| Iridium. | 1,5 |
| Rhodium. | 4,1 |
| Palladium. | 1,3 |
| Or. | 4,9 |
| Cuivre. | 1,7 |
| Fer. | 10,7 |
| Osmiure d'iridium. | 4,4 |
| | <hr/> |
| | 100,0 |

La proportion considérable de rhodium que contient ce minerai le rapproche d'une matière que Berzélius a examinée et analysée sous le nom de *minerai de Barbacoas*, province d'Antioquia.

N^o 9 et 10. Minerai d'Australie. Il est remarquable que les minerais d'Orégon et d'Australie, qui ne fournissent encore qu'une faible portion de platine au commerce, contiennent des proportions considérables d'osmiure d'iridium, 37, 25 et 26 p. 100. Cela provient-il de la manière dont le lavage s'effectue ou de la nature des premiers gisements qu'on exploite? Ce qu'il y a de curieux, c'est qu'un minerai de Californie dont M. Chappuis ne possède qu'un échantillon régulièrement étiqueté qu'il m'a remis, est de l'osmiure d'iridium presque pur; il contient en effet :

| | |
|-------------------------------------|-------|
| Osmiure d'iridium inattaquable. . . | 96,5 |
| Sable. | 3,5 |
| | <hr/> |
| | 100,0 |

Les minerais actuels de Californie ont une autre composition, comme on le voit d'après notre tableau.

N^o 11. Minerai russe, couleur gris foncé : à la loupe il est composé de petites pépites ressemblant beaucoup aux grains d'or; il semble que ces grains, à cause de leur dureté, ont moins souffert de leur transport dans les sables où on les trouve. Le sable est composé de fer

titané, de fer chromé, de quartz et de zircons principalement. C'est du minerai de Nijni-Tagilsk : il nous a été remis par M. Chapuis.

N° 12. Minerai ordinaire de la Monnaie de Russie : même aspect que le précédent, sauf que l'on y trouve de gros grains hérissés de pointes et comme fouillés à l'intérieur. Ce beau minerai nous a été envoyé par M. de Gerngross ; notre analyse nous permet de rapporter son origine à la même localité que le n° 11, ce qui est exact comme nous l'avons su depuis. Il ne manque plus à notre tableau que l'analyse du minerai de Goro-Blagodat que nous donnons ici d'après M. Claus (1) et du minerai de Bornéo d'après M. Bleekerode (2) :

| | Goro-Blagodat. | Bornéo. |
|---|----------------|--------------------------|
| Platine. | 85,97 | 70,21 |
| Iridium. | 0,98 | 6,13 |
| Rhodium. | 0,96 | 0,50 |
| Palladium. | 0,75 | 1,41 |
| Osmium. | 0,54 | 1,15 |
| Fer. | 6,54 | 5,80 |
| Cuivre. | 0,86 | 0,34 |
| Chaux (3). | 0,50 | Or. 3,97 |
| Portions insolubles dans l'eau régale. | 1,60 | Oxyde de fer. . . 1,15 |
| Perte. | 1,30 | Oxyde de cuivre. . 0,50 |
| | | Osmiure et sable. . 8,86 |
| | 100,00 | 100,00 |

On remarquera que nous conseillons de n'opérer que sur 2 grammes l'analyse des minerais de platine. Ce

Poids
des matières.
de l'analyse.

(1) *Beiträge zur chemie der platinmetalle*. Dorpat, 1854.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CIII, p. 656. Ce minerai est accompagné de topaze, zircon, corindon? diamant, quartz, feldspath.

(3) Nous n'avons jamais trouvé de chaux dans aucun des minerais que nous avons examinés. Vient-elle de l'attaque d'un grenat qui accompagnerait le minerai? Elle n'est certainement pas à l'état de calcium dans les grains eux-mêmes.

conseil, donné déjà par Berzélius, nous semble très-important, parce qu'il est bon, dans les évaporations que l'on a à faire, de n'avoir qu'une petite quantité de liqueur et des vases commodes à manier; et les volumes de ces liqueurs sont évidemment proportionnels aux quantités de matière employées à l'analyse. Nous avons opéré quelquefois sur 5 grammes de matière, et l'analyse a été plus longue, plus pénible, sans présenter de plus grandes garanties de précision.

Composition
du lot d'analyse.

Le plus difficile peut-être, et ce sur quoi nous recommandons la plus grande attention, c'est la composition de la masse que l'on soumet à l'analyse et qui doit être prise de telle sorte, qu'elle représente bien la composition moyenne du minerai.

Danger
des vapeurs
chloronitriques.

Qu'il nous soit permis, en terminant cet article, de donner un conseil aux personnes qui voudraient s'occuper de pareilles recherches. On se méfie beaucoup des mauvais effets de l'osmium qui attaque surtout les yeux, mais il faut aussi se garantir avec le plus grand soin de l'action lente des vapeurs d'eau régale, qui s'exerce surtout sur les muqueuses de l'appareil respiratoire. L'odeur du chlore est tellement suffocante, qu'on ne peut supporter un instant sa présence, qui par suite n'est pas très-dangereuse; mais il n'en est pas de même de l'acide nitreux et de l'acide chloronitrique, auxquels on peut s'habituer si bien, qu'il devient possible d'en respirer de grandes quantités mélangées avec l'air sans en souffrir momentanément: ces vapeurs finissent par provoquer des laryngites très-fatigantes, surtout parce qu'elles ont un caractère chronique qui en rend la guérison difficile.

§ II. — *Essai des minerais de platine.*

On enlève l'or avec du mercure bouillant en petites quantités, par lequel on traite le minerai pendant quelques heures. On lave avec du mercure chaud et pur, on réunit le mercure qu'on distille dans une petite corne en verre. Le résidu chauffé au rouge et pesé donne l'or ou presque tout l'or du minerai. On peut également traiter le minerai par de l'eau régale faible, évaporer la liqueur dans un creuset de porcelaine taré, calciner et peser. Le premier procédé donne un minimum, le second un maximum : mais le premier nombre se rapproche plus souvent du chiffre exact de la teneur en or que le second. Cependant ils sont toujours suffisamment exacts. On opère sur 10 grammes : les minerais américains donnent ordinairement de 60 à 110 milligrammes d'or, ce qui fait en moyenne 1 pour 100. Mais par le mercure on en perd toujours une petite quantité dans les lavages et pendant la distillation, si on n'opère avec une grande prudence. C'est pourtant le mode de dosage que nous conseillons.

1° Or.

Nous avons déjà décrit le procédé par l'argent qui nous sert à déterminer le sable ; nous renvoyons à l'article correspondant de l'analyse des minerais, page 56.

2° Sable.

Les impuretés de la mine, en outre du sable, consistent principalement en fer et osmiure d'iridium. Les autres métaux, palladium, rhodium et iridium, forment une somme à peu près constante, toujours comprise entre 4 et 5 pour 100 : de façon qu'il suffira de connaître la somme des quantités de ces métaux contenue dans la mine de platine, pour avoir la composition du minerai lui-même. Nous ne tiendrons compte dans la suite que de 4 pour 100, parce que le palladium se volatilise dans

3° Platine.

les opérations de fusion que nous faisons subir au platine avant de le peser.

Attaque
par la galène.

On prend 50 grammes de minerai choisi de telle manière, qu'il représente la composition moyenne du lot; on le fait fondre dans un creuset ordinaire avec 75 grammes de plomb pauvre et 50 grammes de galène pure, bien cristallisée. On met 10 à 15 grammes de borax et l'on pousse le feu jusqu'au rouge de la fusion de l'argent; on agite de temps en temps avec un tuyau de pipe, et l'on ne cesse de chauffer que lorsque tous les grains de platine ont disparu dissous dans le plomb et qu'ils cessent de se présenter sous le tuyau de pipe. On ajoute alors une cinquantaine de grammes de litharge, en poussant toujours la température et ne mettant que peu à peu la litharge, au fur et à mesure de sa réduction et jusqu'à ce qu'elle soit en excès, ce dont on s'aperçoit à la nature de la scorie qui attaque le tuyau de pipe et à la cessation du dégagement d'acide sulfureux. On laisse refroidir lentement, on casse le creuset, on détache la scorie qui doit être plombeuse et chargée de fer, et on nettoie bien le culot, qui doit peser environ 200 grammes. Pour bien comprendre cette opération, il faut savoir que le minerai de platine, plus ou moins ferrugineux, ne se dissout que très-lentement dans le plomb: on l'attaque ici par une matte plombeuse qui transforme le fer en sulfure et facilite la combinaison du plomb et du platine, l'alliage formé allant aussitôt au fond du creuset. Le fer et le cuivre se sulfurent et passent dans la scorie, et l'osmium d'iridium insoluble dans le plomb, mais susceptible d'être mouillé par lui, va au fond et reste dans le culot. En ajoutant de la litharge, on détruit la galène et le sulfure de fer: il se forme du plomb et des oxydes qui sont absorbés par le borax.

Quand le culot est bien nettoyé, on le pèse, puis on scie la partie inférieure, qui doit faire à peu près le dixième du poids du culot et que l'on pèse. On recueille la sciure, on broie la partie supérieure du culot, cristallisée et très-cassante, on y ajoute la sciure de plomb platinifère; on mélange bien: on pèse encore. Il est clair qu'à moins de perte ces deux poids doivent faire une somme égale au poids du culot tout entier. On prend alors de la poudre de plomb platinifère, une quantité telle, qu'elle représente le neuvième du poids total du culot, on coupelle cette matière par les procédés que nous allons décrire, et on pèse le platine après l'avoir fondu. Il est évident qu'en multipliant par 10 le poids du bouton, on a la quantité de platine qui existait dans le minerai.

Coupellation
du plomb
platinifère.

En coupant à sa partie inférieure le culot de plomb platinifère, on enlève tout l'osmiure d'iridium qui s'y est déposé. En broyant la partie supérieure du culot avant d'en coupeller une partie, on rend la prise d'essai homogène et de même composition que la masse totale sujette à liquation. En prenant pour le coupeller le neuvième du poids total du culot, coupellant et multipliant par 10 la quantité de platine obtenue, pour avoir le platine total, on suppose que la composition du culot est la même partout, et on ne néglige que le poids de l'osmiure d'iridium qui existe à la partie inférieure. Si on veut éviter cette cause d'erreur, on peut agir autrement.

On traite la partie inférieure par dix fois son poids d'acide nitrique ordinaire qu'on étend de son volume d'eau. On chauffe, et bientôt tout le plomb est dissous. Si l'opération a bien réussi, on ne doit avoir que de l'osmiure et du platine en poudre très-fine, sans qu'il s'y rencontre aucun grain de platine (on sait que l'os-

Séparation
de l'osmiure.

miure peut aussi se présenter en grains, mais l'eau régale permettra, une fois l'opération finie, de constater la composition des grains, si l'on en trouve). On lave avec le plus grand soin, d'abord avec de l'eau acidulée et ensuite avec de l'eau pure et chaude. Ces lavages se font par décantation. On sèche à l'étuve et on pèse, puis on traite par l'eau régale (1), qui dissout en un instant le platine pulvérulent, et on pèse encore, après lavage, l'osmiure restant. Ces deux poids donnent en même temps le platine du culot et l'osmiure d'iridium. Nous conseillons toujours de terminer l'essai d'un minerai de platine par cette opération, qui exige à peine quelques heures et peu d'attention : elle est très-instructive, attendu que la proportion de l'osmiure est souvent très-importante à constater, surtout pour les minerais peu répandus dans le commerce.

Connaissant la teneur du minerai en platine, on retranche 4 p. 100 (2) du nombre obtenu et l'on a, à 1 ou 2 centièmes près, la composition du minerai dont on fait l'essai. Nous devons dire que les méthodes d'analyse les plus pénibles et les plus exactes ne donnent pas une approximation beaucoup plus grande.

Exemple.

Nous avons fait un grand nombre d'essais sur le minerai russe, le seul dont nous ayons eu une grande quantité à notre disposition, et nous avons trouvé 80 p. 100 pour la proportion du platine allié qu'il renferme, et en enlevant 4 p. 100 pour l'iridium et le rhodium, on tombe sur le chiffre 76 p. 100, qui convient

(1) On peut encore tamiser la poudre au travers d'un tissu de soie extrêmement serré. Le platine passe au travers des mailles, et l'osmiure d'iridium, en grains ou en pailletés, reste sur le tamis.

(2) A la rigueur, on devrait enlever $4\frac{1}{2}$ p. 100. Mais en tenant compte des pertes inévitables de l'opération, on est plus près de la vérité en retranchant seulement 4 p. 100.

biën effectivement aux minerais de platine de cette provenance, et qui est d'ailleurs justifié par l'analyse que nous en avons donnée.

§ III. — *CoupeUation du platine.*

L'alliage de platine et de plomb se fait avec une facilité extrême, pourvu que le platine soit bien dépouillé de fer. Un alliage très-dur et très-cassant qui ne fond guère qu'à la température de fusion de l'argent contient :

| | |
|------------------|-------|
| Platine. | 78,5 |
| Plomb. | 21,7 |
| | 100,0 |

Il se coupeUe facilement dans un moufle chauffé à la température des essais d'or, et quand on pousse le feu jusqu'au rouge vif de l'ébullition du zinc, il se transforme en une masse spongieuse exsudant encore un peu de litharge, mais ne contenant plus que 6 à 7 p. 100 de plomb. Pour obtenir un pareil résultat, il faut griller l'alliage pendant très-longtemps.

La coupeUation du platine, pour obtenir sa séparation complète du plomb et son dosage par la voie sèche, peut se faire par deux méthodes.

Rien n'est plus simple que de doser directement le platine par la coupeUation, en ajoutant à l'alliage cinq à six fois environ autant d'argent qu'on suppose de platine dans l'alliage. On remet au besoin du plomb, on coupeUe, et l'on pèse le bouton. L'excès de poids du bouton sur l'argent ajouté donne le poids du platine. Cette opération donne toujours une petite perte d'argent par volatilisation, parce qu'il faut coupeUer à la température des essais d'or. Mais nous avons constaté que pour des essais de minerais, cette perte est tout à fait insignifiante. Si l'on veut, il est facile de dissoudre

1° CoupeUation avec l'intermédiaire de l'argent.

dans l'acide sulfurique le bouton d'argent, ce qui donne le platine comme résidu.

Fourneau
à moufle chauffé
à la flamme.

Nous nous servons de préférence pour nos coupellations d'un fourneau dont les moufles chauffés par la flamme d'un four à réverbère peuvent être amenés à une température extrêmement élevée sans que les parois du moufle soient détruites par les cendres du combustible, ce qui arrive très-prompement quand on veut pousser au delà d'une certaine limite la température dans les fourneaux à coke. Ces chauffages à la flamme sont si parfaits pour la conservation des moufles, qu'un fourneau de ce genre, tel que nous allons le décrire, a été employé chaque jour de l'hiver depuis deux ans, servant au chauffage du laboratoire, aux calcinations de toute espèce, aux coupellations à température élevée, sans que l'on ait eu à changer les moufles qui promettent encore un long service. Le four dont nous nous servons n'a que deux moufles, mais on en peut mettre évidemment un plus grand nombre.

La *fig. 4* nous dispense d'une bien longue description. L'autel A, qui sépare le foyer du réverbère où sont les moufles, doit avoir au moins 20 centimètres d'épaisseur, quand le fourneau doit servir souvent. Il sépare le foyer F (dont la grille doit avoir la même longueur que les moufles et une largeur deux fois plus grande environ), et le premier moufle M placé dans le réverbère de telle façon, que l'espace F compris entre le dôme du moufle et la voûte du réverbère ait au plus $1\frac{1}{4}$ à 2 centimètres; l'espace E est environ de 3 à 4 centimètres, variant d'ailleurs avec la surface de la grille. Si l'on ne prend pas cette précaution, les moufles chaufferont plus en haut qu'en bas. Au contraire, pour le second moufle, les deux espaces I et J doivent être égaux, afin que l'espace compris entre les deux moufles

se remplisse en partie de la flamme qui tend à monter. Les moufles reposent sur les parties latérales de la maçonnerie du fourneau de manière à s'encastrent dans un petit cintre en briques qui laisse béante leur ouverture de chaque côté du fourneau. On ferme ces deux ouvertures imparfaitement avec une porte en terre, même pendant la coupellation. Mais on a eu soin de percer dans les parois du moufle à sa partie moyenne, et près de son fond, un trou O de 2 à 3 centimètres de diamètre, muni d'un bouchon en terre et qui, lorsqu'il est ouvert, fait un appel de l'air extérieur, active la combustion du plomb, et entraîne dans la cheminée les vapeurs de litharge et d'acide osmique provenant des osmiures. Les moufles employés dans notre four sont des demi-cylindres dont la base a 12 à 15 centimètres de diamètre. Leur longueur est de 35 centimètres. Le foyer possède un registre R en terre réfractaire, et la houille se charge par une ouverture ménagée à la partie antérieure du foyer et en avant de laquelle est un petit tablier en tôle à bords relevés sur lequel on accumule le combustible en forme de talus. Ainsi la houille ferme elle-même l'ouverture par laquelle on la fera pénétrer plus tard dans le foyer.

Nous employons dans les essais de platine une méthode qui donne directement le platine à l'état de métal fondu et maniable, et permette d'en reconnaître les propriétés physiques. C'est celle qui nous réussit le mieux; d'ailleurs, puisque nous proposons une nouvelle métallurgie du platine, il est naturel que nous préférions les modes d'essai qui se rapprochent le plus des procédés de fabrication.

Le plomb platinifère est d'abord introduit dans des coupelles ordinaires de grandes dimensions, parce que presque toujours on opère sur de grandes quantités de

2° Coupellation simple.

Coupellation préliminaire.

plomb et de platine. Dans le moufle bien chauffé d'un fourneau de coupelle ordinaire, on arrive facilement à amener l'alliage à l'état solide, et le platine encore plombifère se montre sous la forme d'une masse étalée en forme de chou-fleur qui se détache avec assez de facilité du fond de la coupelle quand on a mouillé celle-ci pendant qu'elle est encore rouge.

Coupeilation
au chalumeau
avec l'oxygène.

Mais il ne faut pas en général détacher cette masse couvellée : pendant qu'elle est rouge, on la soumet à l'action du chalumeau représenté dans la *fig. 3*, en ayant soin de donner peu d'hydrogène et beaucoup d'oxygène en excès. De cette manière on ne chauffe pas la masse d'une manière excessive, mais on la fond partiellement et surtout on l'oxyde avec une grande rapidité. Si la coupelle n'est pas gorgée de litharge, elle absorbe bien celle qui se produit aux différents points de la masse qu'on chauffe successivement. Nous préférons effectuer cette opération intermédiaire avec un petit instrument très-commode (*fig. 2*), qui est d'ailleurs à très-peu près le chalumeau que nous avons employé déjà, mais monté sur un pied ou support par où arrive le gaz combustible traversant un robinet H. Le chalumeau muni de son bout de platine K, de sa vis de pression P et du robinet O, est mobile dans un plan vertical parallèlement à la ligne AB, qui indique la ligne de séparation de deux tubes de cuivre qui entrent l'un dans l'autre et qui permettent le mouvement de l'appareil sans intercepter l'arrivée du gaz combustible. En O on fait arriver soit de l'oxygène, soit même un mélange à à volumes égaux d'air et d'oxygène qui suffit bien à ces sortes d'opérations. Quand on a enlevé ainsi la plus grande partie du plomb de l'alliage de platine, on le détache de la coupelle d'os et on le transporte sur une autre coupelle de même forme taillée grossièrement

dans un morceau de chaux. On chauffe alors peu à peu la masse qui fume très-fortement; enfin on fond le platine dans un feu oxydant, on le rassemble en un seul globule en faisant tourner la coupelle, et on le laisse refroidir. Il faut éviter avec soin les projections qui arriveraient au commencement de l'opération si l'on chauffait trop vite et si l'on brûlait trop rapidement les dernières traces de plomb. On sépare le culot de platine, on le nettoie dans l'acide muriatique bouillant, et on le pèse. Il faut avoir soin d'enlever à la surface de la coupelle la chaux sous une épaisseur d'un millimètre, de dissoudre cette chaux dans de l'acide muriatique contenu dans une capsule de platine, laver, mouiller avec un peu de potasse ou d'acide fluorique pour dissoudre la silice, et chercher, au moyen de la loupe, s'il y a de petits globules. Quelquefois on en trouve, et alors le poids du platine ainsi recueilli est très-sensible. En opérant sur un bouton de 5 à 6 gram. de platine, on est sûr que la perte ne va jamais à 1 centigramme, si l'on opère avec quelque précaution, et surtout si l'on a acquis l'habitude de manier le chalumeau : même il nous arrive souvent de coupeller directement des alliages pauvres en platine avec la flamme du chalumeau alimenté avec de l'air et au moyen d'une coupelle d'os pour commencer. A la fin on emploie l'oxygène et la coupelle de chaux.

Ainsi, dans une même opération, on prend :

| | | |
|--|-------|------|
| Alliage de platine et de plomb. | 24,30 | |
| Mêlé avec argent. | 25,30 | |
| La coupellation donne un alliage d'argent et pesant. | 28,75 | |
| d'où platine. | | 3,45 |
| La coupellation directe donne un bouton d'alliage de plomb pesant, . . | 24,30 | |
| qui, fondu au chalumeau à gaz tonnants, devient. | | 3,45 |

Exemples d'analyses.

Avec un peu d'habitude, l'emploi du chalumeau à gaz tonnants, que nous préférons, donne des résultats d'une grande exactitude et qui permettent de juger la qualité du platine sur lequel on opère.

Exemple.

| | |
|--|-----------|
| Le platine de Russie sur lequel nous avons opéré nous a donné un rendement moyen de. | 80 p. 100 |
| d'où, en retranchant les métaux du platine qui s'y trouvent. | 4 p. 100 |
| on trouve la proportion déjà déterminée. | 76 p. 100 |

En attaquant la partie inférieure du culot métallique par l'acide nitrique, on a obtenu osmiure d'iridium. 1,25 p. 100 de sorte que la composition du minerai établie par l'essai est celle-ci :

| | |
|----------------------------|-------|
| Platine. | 76,0 |
| Métaux du platine. | 4,0 |
| Osmiure d'iridium. | 1,2 |
| Sable. | 1,4 |
| Fer, cuivre, p. d. | 17,4 |
| | <hr/> |
| | 100,0 |

§ IV. — *Essai des résidus de platine.*

Espèces diverses
de résidus.

Les résidus de la fabrication du platine diffèrent essentiellement, suivant qu'ils proviennent exclusivement du traitement des minerais de l'Oural, comme ceux qui sont obtenus à la Monnaie de Russie, ou des minerais de Colombie, comme ceux des fabriques de Londres et de Paris. Ces résidus bruts sont noirs, tachant les doigts comme la plombagine (à cause de l'iridium ou de l'oxyde d'iridium qui s'y trouve), quand ils proviennent des minerais de l'Oural ; ils sont d'une couleur plus claire quand ils sont le résidu du traitement des minerais américains. Il existe, en outre, une troisième

sorte de résidus composée des métaux cuivre, fer oxydé, platine, métaux du platine qui sont précipités par le fer métallique des liqueurs dont on a séparé le platine et le palladium dans le traitement du minerai. Nous appellerons ces matières des *résidus précipités*, et aux premières nous donnerons le noms de *résidus insolubles*. Nous verrons que leur composition est très-différente.

Ces résidus contiennent de tous les métaux du platine, mais en particulier de l'osmiure d'iridium et du sable en quantités très-variables. Pour en faire l'essai, voici comment on s'y prend.

On pèse 50 grammes de résidus, on les mélange avec 150 à 200 grammes de litharge (plus ou moins, suivant la quantité de sable qu'il faut dissoudre) et 50 à 100 grammes de plomb pauvre, suivant la proportion de l'osmiure d'iridium dans les résidus. On met le plomb au fond d'un petit creuset, puis le mélange de litharge et de résidus, enfin à la partie supérieure de la litharge pure. On fond et on maintient au rouge pendant une demi-heure : la masse doit être bien liquide, et on l'agite de temps à autre avec un tuyau de pipe. On retire le creuset du feu, on le laisse en repos jusqu'à refroidissement complet; on sépare la scorie du culot métallique qu'on plonge pendant quelques heures dans de l'acide acétique chaud pour enlever la litharge adhérente; on le brosse avec une brosse dure.

Le culot est mis alors dans de l'acide nitrique étendu de son volume d'eau, et on dissout le plomb à la température de 100 degrés environ. On décante la liqueur acide, on y ajoute peu à peu de l'acide sulfurique de manière à précipiter l'oxyde de plomb aussi exactement que possible, en mettant pourtant un petit excès d'acide

1° Résidus insolubles.

Palladium.

sulfurique, on évapore à sec (1) à peu près en n'employant pas à la fin de l'opération une température supérieure à 120 degrés. On reprend ensuite par l'eau et on précipite le palladium à l'état de cyanure palladeux dans la liqueur acide. Car nous avons remarqué que l'acide nitrique et l'acide sulfurique, même à un état assez grand de concentration, ne mettent pas, comme l'acide chlorhydrique, obstacle à la précipitation du cyanure de palladium. Le cyanure du palladium calciné donne du palladium que l'on pèse.

Osmiure
d'iridium.

On lave avec le plus grand soin la matière qui a résisté à l'action de l'acide par l'eau bouillante chargée d'acide nitrique; on la sèche, on la pèse (poids A). Puis on la traite par l'eau régale, qui dissout très-rapidement du platine, un peu d'iridium et du rhodium. On sépare la matière non dissoute, on la lave avec soin, on sèche, et l'on pèse (poids B). C'est de l'osmiure d'iridium.

Platine
et iridium.

La liqueur séparée de l'osmiure est composée en grande partie de platine. On peut avoir le poids de ce platine en retranchant le poids B du poids A; mais il est plus exact de retirer le platine de la liqueur rouge qui provient de l'action de l'eau régale et de le peser. Pour cela on évapore cette liqueur après y avoir mis une goutte d'acide sulfurique pour séparer le plomb qu'on peut y avoir laissé, on évapore presque à sec, on reprend par l'eau alcoolisée et on traite par le sel ammoniac. Le platine se sépare d'abord à l'état de précipité jaune, puis on en retrouve encore mêlé à de l'iridium en évaporant la liqueur alcoolique; on calcine ces deux précipités, on les pèse, on sépare le platine par l'eau régale faible, et enfin on pèse l'iridium res-

(1) En distillant, si on veut retrouver l'acide nitrique.

tant. On prendra d'ailleurs dans ces circonstances les mêmes précautions que s'il s'agissait de l'analyse du minerai. Nous renvoyons donc pour cet article à la page 61 de ce mémoire.

Le rhodium se dose en évaporant à sec, dans un creuset de porcelaine taré, la liqueur dont on vient de séparer le platine et l'iridium, mouillant le résidu avec du sulfhydrate d'ammoniaque, ajoutant quelque grammes de soufre, et chauffant le creuset de porcelaine dans un creuset à enveloppe réductrice (voir les pages 72 et 73 de ce mémoire). On pèse le rhodium qui reste.

Rhodium.

Mais en général toutes ces opérations ne sont pas indispensables, à cause de la petite quantité de rhodium et d'iridium qui se dissout dans l'eau régale et qu'on peut négliger. Il suffit de doser le palladium et le platine, et l'on fait entrer les autres métaux dans la perte. Il arrive même quelquefois que la coloration de l'eau régale est si faible, qu'on juge la quantité de platine négligeable, et on n'a plus qu'à peser l'osmiure, qui est la matière la plus importante à déterminer. Voici les résultats de quelques analyses faites sur des matières très-diverses.

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|
| Osmiure d'iridium | 12,35 | 34,00 | 29,15 | 92,50 | 96,10 | 94,20 | 26,60 | 33,60 | 60,10 |
| Palladium | 0,18 | 0,00 | 0,003 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,70 | 0,00 | 0,37 |
| Platine et traces d'iridium . | 0,53 | 0,00 | 0,90 | 0,38 | 0,18 | 0,36 | 7,00 | 0,60 | 2,14 |
| Rhodium | 0,15 | 0,00 | 0,13 | 0,16 | 0,20 | 0,88 | 0,20 | 0,00 | 1,36 |
| Sable | 86,79 | 66,00 | 69,82 | 6,60 | 3,50 | 4,04 | 65,50 | 16,40 | 36,03 (a) |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

(a) Avec des métaux communs et en particulier de l'argent.

N° 1. Résidu brut de la dissolution du minerai de l'Oural, obtenu à la Monnaie de Russie et envoyé par le géné-

ral Samarski. Osmiure en paillettes larges et dures, en paillettes fines, légères et miroitantes, en petites pépites à surface très-irrégulière, enfin en grains ronds et brillants, le tout mêlé à de l'oxyde d'iridium pulvérulent et graphitoïde. Le sable se compose principalement de fer oxydulé titanifère, de fer chromé, de quartz et de petits zircons d'une couleur rouge hyacinthe semblables aux zircons d'Expailly.

N° 2. Résidu tamisé contenant les gros grains d'ilménite et d'osmiure. On pulvérise ce résidu avant de l'attaquer, pour mieux diviser le fer oxydulé. L'osmiure résiste à l'action du pilon et se sépare presque entièrement par le tamis. (Général Samarski.)

N° 3. Résidu semblable au n° 1, mais un peu plus fin : on pourrait le confondre avec des résidus précipités. (Remis par M. Kocksharow par l'intermédiaire de M. de Senarmont.)

N° 4. Résidu à gros grains, larges lames brillantes d'osmiure, pépites et grains ronds. C'est le plus beau produit de ce genre que nous ayons pu nous procurer. (Remis par M. Matthey, de Londres.)

N° 5. Comme le n° 4, mais grains moins gros. (M. Matthey.)

N° 6. Plus fin encore que le n° 5. On peut croire que ces trois derniers produits ont été séparés par le tamis.

N° 7. Résidu fin, noirâtre, d'un aspect particulier, que nous croyons formé par du minerai de Russie exploité à Londres. (M. Matthey.)

N° 8. Ce résidu, assez semblable au précédent, sauf qu'on y voit beaucoup moins de sable, contient si peu de platine et de métaux solubles, qu'on n'a pas cru qu'il valût la peine d'en déterminer la quantité. (M. Matthey.)

N° 9. Enfin, ce résidu noir, à paillettes brillantes,

ressemblant à la galène antimoniale broyée, très-lourd, nous a été donné par MM. Desmontis et Chapuis comme du résidu ordinaire de Colombie.

La quantité de platine qui reste quelquefois dans ces résidus est tellement considérable, qu'on ne peut l'attribuer à un mauvais traitement, ce qui est au moins inadmissible pour nous, qui connaissons l'habileté avec laquelle, à Paris et à Londres, les matières platinifères sont traitées. L'eau régale n'enlève que des traces de platine à ces matières, et cependant, après leur traitement par le plomb, on en retire jusqu'à 7 pour 100. Cette différence vient manifestement de ce qu'il existe un alliage d'iridium, de platine et de rhodium, et peut-être de palladium soluble dans le plomb, tandis que l'osmiure ne l'est pas du tout; cet alliage ainsi défait cède tous ses métaux à l'eau régale, par laquelle il ne se laissait pas attaquer à l'état cristallisé compacte ou régulin. Nous verrons bientôt que l'existence de cet alliage, qu'on confond avec l'osmiure, est encore décelée par d'autres propriétés que nous trouverons plus tard. Cet alliage doit être en faible proportion dans l'osmiure, et il a échappé jusqu'ici à toutes les recherches directes.

M. Wöhler a constaté la présence du platine dans les résidus par un moyen d'une élégance extrême : en les chauffant avec du prussiate de potasse, ce qui donne du cyanure de platine dont les propriétés sont si curieuses et si tranchées. Il est clair que le prussiate peut agir mieux que l'eau régale sur les alliages, car on sait que le palladium, le rhodium et l'iridium sont, aussi bien que le platine, susceptibles de former des combinaisons d'une grande stabilité avec le cyanogène.

Les résidus précipités peuvent se traiter de la même manière. Seulement il faut opérer sur une moindre

Alliage
de platine naturel
inattaquable.

II. Résidus
précipités.

quantité ; on fond 10 grammes de ces résidus avec 10 à 15 gammes de plomb, et 30 à 40 grammes de litharge au moins. Le culot, nettoyé par l'acide acétique et bien brossé, est dissous dans l'acide nitrique étendu de son volume d'eau et bouillant, dont on épuise l'action sur la matière, en l'employant en excès.

1^o Palladium.

On traite la liqueur nitrique filtrée par l'acide sulfurique en léger excès, on évapore après avoir filtré, et on amène presque à sec. On sépare encore du sulfate de plomb, qui quelquefois est coloré en rose par une faible quantité de rhodium qu'on néglige. On reprend par l'eau et l'on traite par le cyanure de mercure. Le palladium est séparé et pesé (1) ; la liqueur qui, en outre, contient du rhodium est évaporée à sec, on calcine le résidu avec du soufre dans un creuset de porcelaine en atmosphère réductrice (voir pages 69 et 70), puis on le traite par l'acide nitrique et l'eau régale, qui enlèvent tous les métaux étrangers ; enfin, on pèse le rhodium.

2^o Platine,
iridium
et rhodium.

Le résidu épuisé par l'acide nitrique est traité par l'eau régale, qui laisse une matière noire mélangée de paillettes et dissout du platine avec un peu d'iridium et du rhodium. On évapore la liqueur presque à sec et on sépare le platine, l'iridium et le rhodium par les procédés déjà indiqués. Quand le chlorure amonico-platinique n'est pas sensiblement coloré en rouge, on peut se dispenser d'y rechercher l'iridium.

3^o Rhodium,
iridium
et osmiure.

Le résidu insoluble est un mélange d'iridium et de rhodium, dans lequel l'iridium domine avec une petite quantité d'osmiure fin qui était sans doute en suspen-

(1) Si le palladium contient du cuivre, on le mouille avec de l'acide nitrique, on calcine et on reprend par l'acide chlorhydrique faible, qui enlève le cuivre ; on pèse de nouveau.

sion dans la liqueur au moment où l'on a précipité les métaux par le fer. Quand on veut compléter cette analyse, il faut attaquer ce résidu métallique par le bioxyde de barium et employer les procédés que nous indiquerons plus tard à propos de l'osmiure d'iridium. Une des analyses que nous donnons plus loin a été ainsi complétée. Pour l'autre, on s'est arrêté à la détermination des matières solubles dans l'eau régale. On verra plus loin que, connaissant la composition des osmiures et par suite le rapport entre les quantités de rhodium et d'iridium qu'ils contiennent, on peut, en négligeant la petite proportion d'osmiure que renferment les résidus précipités, en calculer la composition, quand on en connaît l'origine.

On détermine par différence les métaux communs fer, cuivre, qui se sont dissous dans la litharge de l'attaque en totalité ou en partie, et un peu de sable ou de silice.

1° Un résidu précipité qui nous a été donné par M. Wöhler et qui provenait de la Monnaie de Russie, possède un aspect particulier, comme s'il contenait une matière gélatineuse, peut-être de la silice; il est en petites masses ressemblant à des trochisques irréguliers. Nous y avons trouvé :

Exemples.

| | |
|---|-------|
| Palladium. | 0,8 |
| Platine. | 0,8 |
| Rhodium. | 2,4 |
| Rhodium, iridium et osmiure d'iridium . . | 21,8 |
| Métaux communs, etc. | 74,2 |
| | 100,0 |

2° Un résidu précipité sous la forme d'une poussière noire avec paillettes cristallines, remis par M. Matthey et analysé complètement, nous a donné les résultats suivants :

| | |
|------------------------------|-------|
| Osmiure d'iridium. | 2,2 |
| Palladium. | 1,2 |
| Platine. | 0,5 |
| Iridium. | 25,3 |
| Rhodium. | 6,4 |
| Métaux communs, etc. | 66,4 |
| | 100,0 |

§ V. — *Essai et analyse des osmiures d'iridium.*

L'osmiure d'iridium, comme l'a dit Berzélius, n'est pas un composé homogène semblable à lui-même en toute circonstance et dont la composition permette d'en faire une espèce minéralogique constante. On trouve, en faisant l'analyse mécanique des osmiures d'iridium de diverses localités, des matières très-diverses que l'on peut classer ainsi :

1° Des paillettes minces, brillantes, parmi lesquelles on trouve, mais très-rarement, des cristaux peu réfléchissants composés avec les faces du prisme hexagonal régulier et la base. Dans les échantillons que nous avons examinés et qui proviennent principalement des osmiures de l'Oural, nous avons trouvé un seul de ces cristaux déposé aujourd'hui dans la collection de l'École des mines, et dont les faces n'étaient pas assez réfléchissantes pour en déterminer les incidences.

2° Des grains ronds et compactes, ou aplatis d'un côté, que l'on confondrait avec l'espèce précédente, si bien qu'on ne peut faire un triage bien complet des matières de la première et de la deuxième espèce.

3° Pépites cavernieuses, quelquefois remplies de fer oxydulé ou de fer chromé que l'on en sépare avec la plus grande difficulté. On pourrait croire que ces matières ont été pénétrées par du minerai de platine que l'eau régale a dissous en fouillant ces pépites, l'osmiure

ayant résisté à l'acide. Très-communs dans le minerai de l'Oural.

4° Lamelles excessivement fines et qui, mises en suspension dans l'eau, ont l'apparence de lames de plombagine. C'est l'espèce d'osmiure qui se grille avec le plus de facilité et auquel, d'après nos observations et celle de M. Chapuis, on applique avec le plus de profit la méthode de grillage de M. Fremy pour la préparation de l'acide osmique et de l'oxyde de ruthénium. C'est aussi cette espèce que Berzélius analysait par la perte qu'elle éprouve au feu et à l'air au moyen du grillage de l'osmium.

Nous ne croyons pas cependant que la nature de tous ces osmiures soit essentiellement différente comme leur apparence. Pour la dernière espèce, par exemple, il est manifeste que l'action de l'oxygène est facilitée surtout par la division de la matière qui est souvent excessive.

Bien souvent les osmiures du commerce sont accompagnés de sables dont le lavage ne les dépouille pas entièrement. Pour en déterminer la quantité, on les fond avec du borax et deux à trois fois leur poids d'argent. La chaleur nécessaire à cette opération est un peu supérieure à la fusion de l'argent. Le sable se dissout dans le borax; l'osmiure tombe au fond du creuset, et pénètre dans l'argent; après la solidification du métal, on n'a qu'à nettoyer le culot avec un peu d'acide fluorique, si c'est nécessaire, et le peser pour déduire de ce poids la quantité d'osmiure que l'argent a absorbé et calculer la quantité de sable dont il était accompagné.

1° Essai
pour sable.

Voici, pour donner une idée des proportions de sable que le lavage des résidus laisse dans l'osmiure d'iridium, le résultat de quelques essais de ce genre :

Exemple.

| | osmium purifié par le plomb. | Australie. | Bornéo. | Californie. |
|--------------------|------------------------------------|------------|---------|-------------|
| Osmiure d'Iridium. | 100,0 | 92,0 | 63,4 | 96,4 |
| Sable | 0,0 | 3,0 | 35,0 | 3,6 |
| | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Quand on dissout l'argent par l'acide nitrique, on enlève souvent une petite quantité de platine et d'iridium. Il est évident, à l'aspect de l'osmiure d'iridium, que l'argent et le plomb, au milieu desquels on le recueille par les procédés que nous avons déjà indiqués, n'exercent sur ses variétés aucune influence dissolvante. Nous répéterons donc ici l'explication que nous avons donnée déjà de ce fait, en admettant qu'il existe dans les résidus de platine un alliage de platine et d'iridium dénué d'osmium et par suite soluble dans les métaux.

2^e Analyse
des osmiures.

La meilleure méthode d'attaque des osmiures d'iridium, celle qui jusqu'ici donne les meilleurs résultats, c'est, selon nous, la méthode de M. Wöhler; elle consiste, comme on le sait, à mêler l'osmiure avec la moitié de son poids de chlorure de potassium ou de sodium et à faire passer sur la matière un courant de chlore humide. Cette méthode ne réussit complètement tout aussi bien que celle d'Osann et de M. Claus, qui consiste à faire l'attaque au moyen du nitre, qu'à la condition que les osmiures seront parfaitement pulvérisés.

Mais les méthodes dont nous venons de parler ont un inconvénient qui nous a forcé à en chercher une nouvelle. Elles impliquent toutes l'emploi de matières d'attaque dont la pureté est difficile à constater et dont il n'est pas possible d'effectuer la séparation parfaite une fois qu'elles ont été introduites dans l'analyse. Elles sont donc incompatibles avec le principe de l'emploi

exclusif des réactifs volatils en analyse, principe que l'un de nous a posé depuis longtemps (1) et dont l'application, nous le savons par expérience, procure une sécurité et donne des garanties de certitude et de précision dont nous ne voulions pas nous priver.

Nous avons évité ces inconvénients en attaquant l'osmiure d'iridium chimiquement pulvérisé par le bioxyde de barium pur ou par un mélange de bioxyde de barium et de nitrate de baryte, matières qui agissent avec le plus d'énergie même sur le platine et à plus forte raison sur les métaux plus oxydables dont il est accompagné.

Le bioxyde de barium n'a aucune action rapide sur l'humidité et l'acide carbonique de l'atmosphère; il se pèse avec une grande facilité, et par suite on peut tenir compte avec une grande exactitude de la quantité qu'on en emploie. Le nitrate de baryte décrépité est dans le même cas. La pureté du bioxyde de barium se reconnaît avec une facilité extrême en l'attaquant par l'acide muriatique, évaporant à sec, pour voir s'il y a de la silice, ce qui arrive presque toujours, reprenant par l'eau acidulée, précipitant par une dissolution d'acide sulfurique, qui sépare la baryte et évaporant à sec la solution acide, ce qui met en évidence la quantité très-faible d'alumine que l'on y rencontre ordinairement; elle vient comme la silice, de ce que la baryte pure a été préparée dans la porcelaine au moyen du nitrate de baryte. Enfin la baryte se précipite avec une grande exactitude au moyen de l'acide sulfurique, et si l'on connaît la quantité de bioxyde de barium introduite dans l'analyse, on peut effectuer cette précipitation avec un volume calculé à l'avance d'acide sulfurique titré

Mode
d'attaque.

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. XXXVIII, p. 6.

avec soin. Aussi cette méthode d'attaque répond-elle à toutes les exigences des principes généraux de l'analyse cités plus haut.

L'analyse du bioxyde de barium pur dont nous nous sommes servis nous a donné, en opérant sur 10 grammes :

| | |
|----------------------------|--------------|
| | gr. |
| Sulfate de baryte. | 13,624 |
| Silice. | 0,100 |
| Alumine. | 0,022 |
| d'où : | |
| Bloxyde de barium. | 98,82 |
| Silice. | 1,00 |
| Alumine. | 0,22 |
| | <hr/> 100,04 |

**Pulvérisation
de l'osmiure.**

Quand on veut analyser des osmiures en gros grains ou en lames épaisses, on ne peut guère espérer de les pulvériser convenablement au moyen du mortier, soit dans l'acier, soit dans la porcelaine. Le meilleur moyen de désagréger un corps aussi rebelle consiste à le faire fondre avec six fois environ son poids de zinc, soit dans un creuset de charbon bien entouré et protégé par un creuset extérieur, soit dans un petit creuset de terre qu'on enfouit dans de la brasque après l'avoir bien scellé avec son couvercle. L'appareil est maintenu pendant une demi-heure au rouge, puis porté au blanc soudant pendant deux heures pour évaporer le zinc qui n'a absolument aucune affinité pour l'osmiure d'iridium et qui se dégage très-facilement. En pesant l'osmiure avant et après l'expérience, on doit trouver identiquement le même poids. Nous avons fait cette expérience bien des fois et jamais ce poids n'a varié d'une manière bien sensible. Il y a eu souvent une perte de 2 à 3 millièmes. L'osmiure a perdu sa structure et reste sous la forme d'une éponge brillante, très-friable et que le pilon

réduit lentement, mais entièrement en poudre impalpable. On sépare seulement au moyen du tamis de soie quelques lamelles ou grains d'osmiures qui ont échappé à l'action dissolvante du zinc (1).

Certaines espèces d'osmiures peuvent s'analyser par le grillage, comme l'a fait Berzélius; mais cette méthode même, pratiquée comme il l'indique, ne donne que des résultats imparfaits. Voici comment nous opérons : nous transformons quelques grammes d'osmiure en éponge au moyen du zinc pur par le procédé qui vient d'être décrit, et nous l'introduisons sans le pulvériser, et après l'avoir pesé, dans un four en chaux très-petit, de la forme représentée par la *fig. 8*. On chauffe avec précaution, en ayant soin de ne jamais fondre l'osmiure et de le tenir plongé dans une atmosphère oxydante dont la température ne doit guère dépasser le point de fusion du platine. Une allumette placée dans la flamme extérieure y doit brûler en lançant des étincelles. De temps en temps on ouvre largement le robinet de gaz combustible de manière à rendre la flamme très-réductrice pendant quelques instants et on la rend de nouveau oxydante jusqu'à ce que la flamme n'ait plus d'odeur ou qu'elle ne s'éclaire plus de cette manière caractéristique qu'a décrite Berzélius et qui signale la présence de l'osmium.

Détermination
directe
de l'osmium.

Ainsi 12 grammes d'osmiure de Russie, séparés des

Exemple.

(1) Il faut que le zinc soit parfaitement pur : pour cela on le distille dans une grande cornue en grès tubulée et dont la tubulure pénètre jusqu'au fond. Voyez *Annales de chimie et de physique*, t. XLVI. Pl. III, *fig. 9*, le dessin qui représente une de ces cornues. On y met peu de zinc à la fois et on en ajoute par la tubulure autant qu'il en distille. Il tombe goutte à goutte du col de la cornue dans de l'eau où il se grenaille. Avec une cornue de 2 litres, on prépare 10 à 12 kilog. de zinc en deux à trois heures. Il est prudent de distiller le zinc deux fois.

impuretés par le plomb et la litharge, puis traités successivement par l'acide nitrique, l'eau régale et l'acide fluorhydrique, ont été mélangés avec 40 grammes de zinc. Après l'évaporation du zinc, on a retrouvé exactement 12 grammes; sur ces 12 grammes on a pris un morceau de mousse bien compacte pesant 11,025 qui après un grillage prolongé ont laissé, iridium et rhodium. 8,023

Osmium brûlé ou volatilisé. 3,002

Soit :

| | |
|-----------------------------|-------|
| Osmium. | 57,2 |
| Rhodium et iridium. | 72,8 |
| | <hr/> |
| | 100,0 |

L'expérience nous a prouvé que cette méthode donnait un minimum, de sorte que la manière la plus exacte de doser l'osmium, c'est de le doser par différence. C'est le procédé qui a été adopté dans les analyses dont il va être question.

Analyse complète
de l'osmiure.
Attaque.

On mêle l'osmiure d'iridium finement pulvérisé avec cinq fois son poids de bioxyde de barium pur ou bien trois fois son poids de bioxyde et une fois son poids de nitrate de baryte pur et décrépité, le tout exactement pesé. Les proportions que nous avons employées sont celles-ci :

Osmiure.

Osmiure, 2 ou 2 grammes,
Bioxyde, 10 ou 6 grammes,
Nitrate. 2 (1) grammes.

On mélange intimement ces matières dans un mortier de porcelaine vernissé, on les introduit dans un

(1) Les 10 grammes de bioxyde de barium contiennent baryte. 9^g,053
Le mélange de bioxyde de barium et de nitrate contient en baryte. 6^g,604
Nous préférons donc le deuxième mélange. Il ne fond pas et

très-petit creuset d'argent, lequel est chauffé à un feu doux pendant une à deux heures après qu'on l'a introduit, pour plus de sûreté, dans un creuset de terre. On peut également chauffer le creuset qui n'a pas besoin d'avoir plus de 10 à 12 centimètres cubes de capacité, à la flamme d'une lampe à gaz ou à l'alcool. Il faut que le couvercle s'adapte bien au creuset lui-même pour que l'acide carbonique ne pénètre pas dans l'intérieur et n'altère pas la baryte. Avec le bioxyde pur, l'attaque est plus longue, mais au moins aussi complète.

On renverse le creuset d'argent sur une capsule de porcelaine d'un demi-litre de capacité : en malaxant un peu l'argent, la matière se détache entièrement et tombe en masse, ne laissant dans le creuset que de très-petites quantités de la substance noire qui la constitue. Avec un peu d'eau et un pinceau dur, on les enlève entièrement et on réunit le tout dans la capsule. Au contact de l'eau l'osmio-iridiate de baryte s'échauffe un peu : on recouvre la capsule d'un entonnoir qui s'y adapte bien, puis on y fait couler 1 décilitre environ d'acide muriatique et 2 centilitres d'acide nitrique, puis on porte à l'ébullition vivement jusqu'à ce que toute odeur d'acide osmique ait entièrement disparu. L'entonnoir prévient les pertes par projection ou entraînement pendant cette opération (1). On doit être

Expulsion
de
l'acide osmique
et de la baryte.

l'attaque se fait plus rapidement. Les quantités d'acide sulfurique monohydraté exigées pour la précipitation de ces deux matières sont :

Pour le bioxyde de barium pur. 5^g,667
 Pour le mélange de bioxyde et de barium. 4^g,230

(1) Rien n'empêche de faire cette opération dans une grande cornue tubulée et bouchée à l'émeri. Les vapeurs d'eau régale et d'acide osmique sont condensées dans de l'ammoniaque, et le produit distillé sera évaporé dans un creuset de porcelaine, après avoir été mélangé de sulfhydrate d'ammoniaque.

averti que l'expulsion complète de l'acide osmique est une opération longue et délicate, mais qui peut être complète si l'on y met le temps nécessaire. En essayant de condenser l'osmium, on rend l'opération plus difficile, et, par suite, on nuit à la précision. C'est pour cela que nous préférons doser l'osmium par différence.

On évapore lentement à siccité ou presque à siccité, opération qui doit être faite à une basse température. On reprend par l'eau ou l'eau et un peu d'acide, et il ne doit se développer aucune odeur d'acide osmique. On chauffe la liqueur, on décante, et, après avoir dissous tout le chlorure de barium par l'eau, on trouve au fond de la capsule quelques flocons de silice incolore et une poudre lourde qui n'est autre chose que des fragments grossiers d'osmiure d'iridium qui ont résisté à l'action de la baryte. La qualité de cette substance est faible, mais rarement négligeable. On la transporte dans une capsule de platine, on la lave avec un peu d'acide fluorique; puis avec de l'eau, on la sèche et on la pèse. Son poids devra être retranché du poids de la matière analysée. Dans une attaque bien faite, sur 2 grammes on ne doit obtenir ainsi que 2 à 3 centigrammes d'osmiure. Cette quantité dépend d'ailleurs du soin avec lequel on a pulvérisé et mélangé les substances mises en présence (1).

Le résidu saupoudré de soufre et calciné fortement dans une atmosphère réductrice (creuset de charbon de cornues entourant le creuset de porcelaine) donnera de l'osmium dense et inaltérable à l'air, facile à peser.

(1) En mélangeant 2 grammes d'osmiure et le bioxyde, on a eu, avec :

| Bioxyde de barium employé. | Résidu inattaqué. |
|----------------------------|-------------------|
| 6 grammes. | 0,500 |
| 8 grammes. | 0,140 |
| 10 grammes. | 0,002 |
| 10 grammes. | 0,000 |
| 12 grammes. | 0,000 |
| 12 grammes. | 0,000 |

La liqueur décantée ne contient pas trace de ces matières inattaquées, quelle que soit la rapidité avec laquelle la décantation a été faite, mais elle renferme souvent quelques flocons de silice, ce qui n'a aucun inconvénient. On y verse avec une burette la quantité d'acide sulfurique titrée nécessaire pour saturer la baryte (un peu d'acide sulfurique en excès ne gênant pas, deux ou trois dixièmes de centimètre cube, ajoutés en sus de la quantité calculée, suffisent pour qu'on soit sûr du résultat : du reste, un peu de chlorure de barium en excès ne nuirait pas non plus au succès de l'analyse, on le séparerait avec le rhodium). Le sulfate de baryte se dépose avec une facilité extrême, et on laisse ce dépôt se consolider par une digestion de quelques heures dans une étuve bien chauffée.

La liqueur qui surnage le sulfate de baryte est extrêmement colorée en rouge jaunâtre et même tout à fait opaque sous une très-faible épaisseur. Quelque temps avant de la décanter, on la mêle, si l'on veut, avec une petite quantité d'alcool pour déterminer encore mieux la précipitation des sulfates (1), on décante, et on lave par décantation et sur un filtre le sulfate de baryte avec de l'eau alcoolisée, jusqu'à ce que celle-ci passe incolore; on est sûr alors que toute la matière de l'analyse est entraînée. On ajoute à la liqueur 7 à 8 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque pur et on chauffe à l'étuve. La plus grande partie du chloro-iridiate d'ammoniaque se dépose pendant cette opération; il est inutile de le séparer; on évapore doucement, presque jusqu'à siccité, et l'on reprend par un peu

Iridium.

(1) Nous supposons ici un peu de strontiane dans la baryte. C'est la seule matière que le nitrate de baryte, cristallisé plusieurs fois, pourrait retenir.

d'eau chargée de sel ammoniac. On décante sur un filtre qu'on ne lave pas, car on aura un nouveau précipité à y mettre. Si la liqueur qui a traversé le filtre contient encore quelques traces d'iridium qui est à l'état de sous-chlorure non précipitable, il suffira d'y verser 1 à 2 centimètres cubes d'acide nitrique et de chauffer pour voir renaître un précipité nouveau. On évapore à sec et à basse température, on reprend par un peu d'eau et on verse le précipité sur le même filtre, on lave d'abord avec de l'eau chargée de sel ammoniac, puis avec de l'eau alcoolisée. Le chloro-iridiate d'ammoniaque est introduit avec son filtre dans un creuset de platine qu'on enferme dans un plus grand, et l'on chauffe doucement jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de sel ammoniac. Cette opération doit être conduite avec une extrême lenteur, si l'on ne veut rien perdre du sel iridique. Puis, découvrant les deux creusets, on brûle le filtre à la plus basse température possible. Si l'on sent la moindre odeur d'osmium, il faut continuer le grillage, l'interrompre ensuite pour introduire une goutte d'essence de térébenthine dans le creuset, afin de réduire les oxydes intermédiaires de l'osmium, et recommencer le grillage jusqu'à cessation complète de l'odeur. On pèse alors la matière contenue dans le creuset, et l'on chauffe le tout ou la plus grande partie dans l'hydrogène pour tenir compte des dernières traces de chlore ou d'oxygène qui peuvent y rester.

Platine.

On traite cet iridium par l'eau régale faible, dont l'action doit être prolongée. On dose le platine dissous par les procédés connus.

Ruthénium.

C'est dans l'iridium que se trouve le ruthénium. On le retire par le procédé indiqué par M. Claus, c'est-à-dire en attaquant la matière par un mélange de nitre et de potasse, reprenant par l'eau, saturant la liqueur

décantée par l'acide nitrique (1), séparant l'oxyde de ruthénium ainsi précipité d'abord par décantation, ensuite sur un filtre qu'on brûle. Le ruthénium réduit par l'hydrogène est pesé. Il doit n'exhaler aucune odeur d'acide osmique au contact de l'eau régale. Cette méthode donne toujours un maximum à cause de la solubilité de l'iridium dans le nitre et la potasse. On s'en aperçoit à la teinte verdâtre de ruthéniate de potasse (2).

Le rhodium se trouve mélangé avec un peu d'alumine et beaucoup de sel ammoniac dans la liqueur d'où l'on a séparé le chloro-iridiate d'ammoniaque. On y verse un grand excès d'acide nitrique pour détruire le sel ammoniac et l'on évapore en couvrant le vase avec un entonnoir. La liqueur réduite à un petit volume est transportée dans un creuset en porcelaine taré, évaporé à sec, mouillée avec du sulfhydrate d'ammoniaque, saupoudrée de soufre et calcinée dans une atmosphère réductrice (creuset de charbon de cornue ou brasque servant d'enveloppe). Le rhodium réduit est traité successivement par l'acide muriatique, l'acide nitrique et l'acide sulfurique, qui enlèvent les métaux et l'alumine que la baryte a pu apporter; enfin il est pesé après dessiccation. Il est prudent de le chauffer dans l'hydrogène pour s'assurer que la réduction du métal a été complète.

Rhodium.

Quand les osmiures contiennent du fer et du cuivre, ils sont avec le rhodium; on les sépare et on les dose par les procédés déjà décrits à propos des analyses de

Fer et cuivre.

(1) Quand l'analyse a été bien faite, on ne sent jamais à ce moment l'odeur de l'acide osmique, ce qui indique l'expulsion complète de l'osmium, et par suite la pureté de l'iridium.

(2) Quand cette teinte est le bleu pur, on n'a pas de ruthénium, mais bien de l'iridium en dissolution.

minerais. Ils sont ici mélangés au rhodium à l'état de sulfures.

| | COLOMBIE. | | CALI- FORNIE | AUS- TRALIE | BOR- NÉO. | RUSSIE. | | | | |
|---------------|-----------|--------|-----------------|----------------|--------------|---------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | | | | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Iridium . . . | 70,40 | 57,80 | 53,50 | 58,13 | 58,27 | 77,20 | 43,28 | 64,50 | 43,04 | 70,36 |
| Rhodium . . . | 12,30 | 0,63 | 2,60 | 3,04 | 2,64 | 0,50 | 5,73 | 7,50 | 1,65 | 4,72 |
| Platine . . . | 0,10 | " | " | " | 0,15 | 1,10 | 0,62 | 2,80 | 0,14 | 0,41 |
| Ruthénium . . | 0,00 | 6,37 | 0,50 | 5,22 | " | 0,20 | 8,49 | " | 4,68 | " |
| Osmium . . . | 17,20 | 35,10 | 43,40 | 33,46 | 38,04 | 21,00 | 40,11 | 22,90 | 48,85 | 23,01 |
| Cuivre . . . | " | 0,06 | " | 0,15 | " | tr. | 0,78 | 0,90 | 0,11 | 0,21 |
| Fer | " | 0,10 | " | " | " | " | 0,99 | 1,40 | 0,63 | 1,29 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

* Dans cette analyse, l'osmium a été dosé directement.

1. Osmiure extrait par voie sèche des résidus ordinaires de Colombie de l'usine de MM. Desmoutis et Chapuis.

2. Osmiure de Colombie de l'usine de M. Mathey, à Londres; il contient beaucoup de lamelles brillantes et larges avec de gros grains.

3. Osmiure des minerais de Californie purifié par l'argent. — Ressemble à certains osmiures de Colombie.

4. Remis par M. Chapuis. — Osmiure en lamelles brillantes.

5. Extrait des minerais de Bornéo, et provenant de l'usine de MM. Desmoutis et Chapuis.

6. Osmiure ordinaire de Russie, extrait des résidus envoyés par le général Samarski.

7. Osmiure de Russie. — Paillettes très-belles extraites d'un échantillon remis par M. Chapuis. — Sa densité est 18,9.

8. Osmiure de Russie. — Gros grains ou petites pépites extraites du même échantillon. — Densité, 18,8.

9. Osmiure de Russie. — Lamelles très-larges ex-

traites d'un bel échantillon envoyé par le général Samarski. — Densité, 20,4.

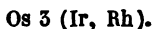
10. Osmiure de Russie. — Gros grains ou petites pépites extraites du même échantillon. — Densité 20,5.

On remarquera que les matières des analyses 1, 3 et 9, portant sur des osmiures en lames larges et brillantes, contiennent beaucoup de ruthénium et d'osmium, et si on suppose ces deux corps isomorphes, on peut leur attribuer la formule



qui est suffisamment vérifiée par les nombres fournis par les analyses.

Au contraire, les osmiures en grains ou pépites des numéros 8 et 10 ne contiennent pas de ruthénium et sont très-riches en iridium, et leur formule, vérifiée à peu près par l'expérience, serait



Quand on traite pour ruthénium l'iridium de ces osmiures, on obtient la liqueur d'un beau bleu dont nous avons déjà parlé et qui donne un chlorure double de potassium presque noir et un métal dont la densité est 21,15 et qui a toutes les apparences de l'iridium. Un second traitement par le nitre et la potasse sur la matière ainsi séparée fournit encore une liqueur bleue, mais moins foncée, et la presque totalité de l'iridium qui s'était dissoute reste inattaquée. L'iridium ne paraît pas exister en quantité sensible dans les liqueurs alcalines fortement colorées en jaune. Mais quand il y a peu de ruthénium avec de l'iridium, la couleur bleue de la solution nitro-alcaline prend une teinte verdâtre. On voit combien est grande encore la difficulté qu'on éprouve à élucider entièrement de pareilles questions quand les moyens d'analyse sont si imparfaits.

Formules
de l'osmiure
d'iridium.

Seconde méthode
relative
au ruthénium.

M. Claus, il est vrai, a donné pour séparer le ruthénium un autre procédé fondé sur ce que la dissolution du chlorure rose de ruthénium précipite par l'ébullition quand elle est bien neutre. Mais il se dépose également dans ces circonstances une certaine quantité d'iridium et même de l'iridium pur à l'état de poudre bleue, quand les osmiures ne contiennent pas de ruthénium en quantité sensible. Nous avons obtenu ainsi de l'iridium qui fondu, pesait un peu plus de 21.

CHAPITRE III.

MÉTALLURGIE DU PLATINE.

Il n'est aucun métal dont la métallurgie soit aussi peu connue que celle du platine, aucun dont l'exploitation ait moins occupé les technologistes que cette matière précieuse à tant de titres et qui est restée encore si rare, malgré le nombre et quelquefois l'abondance de ses gisements.

Mines de platine
exploitées.

L'exploitation des mines de platine se fait exclusivement dans la province du Choco à la Nouvelle-Grenade et à Nijnei Tagilsk dans l'Oural. Cependant on a trouvé de ce métal à peu près dans toutes les localités où se font les grands lavages d'or et de diamant (car il est très-curieux que les gisements du diamant et du platine soient souvent les mêmes, comme à Minas-Geraës et à Bornéo) : ainsi on a exporté de petites quantités de platine de Bornéo, d'Australie, de Californie et même de l'Orégon, enfin de tous les pays où les chercheurs d'or affluent depuis quelques années. Les quantités de platine exploité pourraient donc être bien plus considérables qu'elles ne sont. Mais il y a à cela deux obstacles : la valeur supérieure de l'or qui indemnise de ses peines le mineur bien plus lar-

gement que le platine dont la couleur le fait d'ailleurs apercevoir moins facilement ; puis le platine ne se laisse pas amalgamer par le mercure, et par suite son exploitation est moins facile. Il ne faut donc pas s'attendre à voir les pays aurifères fournir de longtemps le contingent de minerai qu'on pourrait en attendre. Quant au Choco, sa production pourrait être beaucoup plus grande qu'elle n'est. Mais la paresse des habitants, la facilité qu'ils ont de vivre presque sans travail, limitent beaucoup l'exploitation.

Les mines de l'Oural sont, d'après les renseignements qu'a bien voulu nous donner le général de Rachtette, beaucoup plus riches que leur production actuelle ne pourrait le faire supposer. Le jour qu'on voudra tirer parti des gisements connus, on pourra doubler et même tripler les quantités de minerai qu'on en extrait aujourd'hui. S'il y avait grand intérêt à augmenter les lavages de platine, les recherches de mines ne seraient pas longtemps infructueuses. Mais aujourd'hui les restrictions légales qui sont apportées par la législation russe au commerce des métaux précieux atteignent surtout le platine dont les débouchés ne sont pas encore établis comme ceux de l'or et des métaux connus.

Tout ce qui concerne le minerai et le traitement du platine est depuis Wollaston entouré d'un tel mystère, soit en France, soit même en Angleterre que les renseignements statistiques les plus simples manquent entièrement dans les deux pays sur cette matière. Ainsi la douane française ne possède que des documents d'une absurdité évidente sur la valeur du platine coté à 3.000 francs le kilogramme au lieu de 700 et sur ses provenances : car dans les documents officiels on fait venir le minerai de pays qui n'en ont

Documents
statistiques.

jamais fourni. Quant aux quantités introduites annuellement en France, les nombres qui les concernent, et qui paraissent n'avoir aucune valeur, indiquent seulement que la consommation du platine est croissante dans notre pays.

Choco.

Il est donc très-difficile de savoir quel est le chiffre de cette consommation autrement que par les chiffres de la production du Choco dont les minerais qui arrivent soit à Southampton, soit au Havre, paraissent se distribuer à peu près également entre la France et l'Angleterre. D'après des documents communiqués par le consul de la Nouvelle-Grenade, don Francesco Martin, et que M. Jacobi a bien voulu nous faire connaître, le chiffre de cette production ne dépasserait pas annuellement 1.200 livres ou 600 kilogrammes.

Russie.

Quant à la Russie, elle exporte peu, à cause des réglemens financiers qui régissent l'exploitation de l'or et du platine; mais j'ai su par M. le général de Rachette que sa production actuelle ne s'élevait guère qu'à 75 pouds (le poud vaut 16 kilos), mais qu'elle a été de 100 pouds et qu'on pourrait atteindre facilement une production de 150 à 200 pouds, ce qui ferait 1.600 kilos, c'est-à-dire près du triple de ce que l'Amérique fournit aujourd'hui au commerce européen. On peut donc affirmer qu'un jour viendra où la Russie pourra, si elle le veut, avoir le monopole du platine, en supposant que les lavages ne se développent pas dans la Nouvelle-Grenade et dans les pays aurifères de l'Amérique.

**Extension
de l'emploi
du platine.**

L'importance du platine dans les usages qui lui sont affectés dans l'industrie et dans les laboratoires dépend uniquement de son prix. Le platine employé aujourd'hui comme métal des savants et de quelques industries deviendrait un métal usuel, entrerait dans les usages de la vie si son prix était en rapport

avec ses qualités et son aspect. Mais il y a une condition indispensable pour qu'un pareil changement s'effectue dans le commerce du platine, c'est que le platine devienne un métal véritablement précieux et en présente tous les avantages entre les mains de celui qui l'achète; il faut qu'il puisse être revendu au prix même d'achat comme l'or et l'argent. C'est là une condition essentielle pour que le platine devienne un métal destiné à la fabrication des monnaies et aux usages de la vie domestique, et c'est ce qui n'existe pas aujourd'hui. Le platine neuf s'achète 1.000 francs sans la façon : l'objet détérioré qui n'a pas perdu de son poids, où le métal est resté sans altération, se vendra seulement au prix de 750 francs le kilogramme en subissant une perte de de 25 p. 100. Cette dépréciation du platine est causée par ce fait qu'il faut le redissoudre et le préparer à nouveau, comme s'il se trouvait encore dans le minerai. C'est pour cela qu'il ne vaut pas beaucoup plus que le minerai lui-même, dont le prix actuel (pour les provenances du Choco) est de 700 fr. le kilogramme.

Il n'existe en Europe qu'un petit nombre d'usines où se fabrique le platine. La raison en est dans la quantité assez restreinte de ce métal qui s'emploie, et dans l'importance des capitaux qu'il faut consacrer à cette industrie. Les procédés métallurgiques qu'on y emploie ne paraissent pas avoir beaucoup changé au fond, quoique la préparation du métal ait fait de grands progrès. Ce sont toujours les procédés publiés par Wollaston qui y sont exclusivement employés. A la monnaie de Russie, où l'on a essayé de les modifier, on a obtenu des produits qui n'ont pas la valeur des métaux français et anglais. Mais sur les détails de cette fabrication on a appris peu de choses nouvelles en

Métallurgie
actuelle
du platine.

France à cause du mystère dont M. Bréant a donné l'habitude d'entourer tout ce qui concerne la fabrication du platine. L'un de nous qui a visité à Londres les beaux ateliers de M. Mathey y a trouvé employée avec une grande perfection la méthode du rapprochement des mousses de platine, comme on la pratique à peu près partout. Il est donc très-difficile, même dans un mémoire sur cette matière, de donner quelque notion technique un peu précise sur cette matière, surtout en ce qui concerne le prix de revient actuel du platine et des diverses opérations à la suite desquelles on l'obtient.

Avenir de cette
industrie.

Quant au platine, nous sommes persuadés que dans un avenir très-prochain, au moment où la répartition des matières d'argent qui se fait aujourd'hui d'une manière inusitée dans les pays habités sera devenue régulière, il trouvera une place comme métal usuel et comptera dans nos habitudes. Mais il faudra comme condition expresse qu'il puisse sortir des usages économiques au prix d'achat, comme l'or et l'argent.

C'est pour faciliter ce progrès, dont les savants profiteront directement à cause de l'emploi qu'ils font du platine dans leurs collections et leurs laboratoires, que nous avons cherché une nouvelle méthode métallurgique avec laquelle on puisse refondre et couler le platine comme on le fait pour l'or et pour l'argent et presque sans plus de frais, et enfin l'extraire de ses minerais.

Nous allons donc exposer successivement les procédés de voie sèche par lesquels nous avons résolu les problèmes suivants :

- 1° Révivifier par fusion le platine qui a servi et qui est altéré par l'usage.
- 2° Préparation du platine pur industriellement.
- 3° Préparation d'un alliage contenant, en outre des

métaux qui accompagnent le platine dans son minerai, ceux que contient l'osmiure d'iridium lui-même.

4° Préparation d'un alliage triple de platine, d'iridium et de rhodium présentant des qualités voulues et utilisables.

§ I. *Révivification du platine.*

Pour utiliser de nouveau les débris de platine du commerce, il faut le mettre en lingots après l'avoir purifié de toutes les matières étrangères qu'il peut contenir. La méthode par fusion que nous employons est déjà connue, elle a été exposée à la page 38 de ce Mémoire. Il ne nous reste plus qu'à indiquer comment doit s'effectuer la purification du métal lui-même.

On n'a besoin de se préoccuper que de la séparation de l'or qui sert à souder les pièces de platine et il suffit pour l'effectuer de mettre le platine dans l'eau régale très-faible qui attaque rapidement l'or et n'enlève que de très-petites quantités de platine.

Les métaux communs et oxydables, les métalloïdes qui ont pu s'incorporer ou se combiner au platine pendant qu'on en a fait usage, disparaissent nécessairement pendant la fusion, soit par oxydation à la surface de la chaux, comme le silicium, soit par la volatilisation comme le plomb, l'argent, etc., souvent aussi par ces deux circonstances réunies qui font que les métaux en même temps oxydables et volatils, comme le cuivre, le plomb, l'argent et le palladium, ne peuvent séjourner longtemps dans le four en chaux. L'osmium disparaît intégralement pendant la fusion, si bien que, lorsque l'affinage a été bien conduit, le platine fondu est bien plus pur que la matière dont il provient. Aussi sa douceur et sa mollesse que, d'après les monnayeurs de

Or.

Impuretés
du platine.

l'atelier des médailles de Paris, on ne peut comparer qu'à celle du cuivre rouge, en font un excellent métal pour les usages de cette sorte. Mais il est trop mou pour la plupart des applications qu'on en fait en chimie.

Nous renvoyons pour les détails de cette opération et pour le prix de revient du platine révivifié par le feu à ce que nous avons dit à propos de la fusion du platine.

§ II. Préparation du platine pur industriellement.

La méthode que nous allons exposer a été assujettie à cette condition de pouvoir s'effectuer avec la plus grande facilité dans les appareils de l'industrie métallurgique les plus connus, en n'exigeant à la fin de l'opération que le passage dans le four en chaux pour arriver à une fusion et à un affinage définitifs.

Dissolution
dans le plomb.

Le plomb et les métaux du platine s'allient avec une grande facilité : mais le fer qui est uni au platine soustrait les grains de minerai à l'action du plomb avec une très-grande énergie : cependant la dissolution peut à la longue devenir complète. Le plomb n'exerce aucune action sur l'osmiure d'iridium, et si on fond ensemble du plomb et du minerai de platine on retrouve tout l'osmiure sans la moindre altération à la partie inférieure du culot de plomb platinifère.

Pour faire la séparation de l'osmiure et du platine, il suffit donc de les fondre avec du plomb, en employant toutefois un artifice pour hâter la dissolution du platine. Pour cela, il faut se servir non pas de plomb, mais de galène ou sulfure de plomb qui est décomposé par le fer, comme on le sait, en produisant du plomb, lequel s'allie au platine. Le plomb a de plus cet avantage qu'il forme des sous-sulfures ou mattes plombeuses

très-riches en métal et très-propres à cette opération.

Dans un creuset on met quelques kilogrammes de minerai de platine qu'on fond avec leur poids de galène et un peu de verre ou mieux d'un mélange de verre et de borax. On chauffe au rouge vif de la fusion de l'argent et on agite de temps avec un barreau de fonte jusqu'à ce que tout le minerai ait disparu et qu'on ne sente plus sous la pression du ringard que quelques grains d'osmiure. Dans cette opération la galène, au contact du fer contenu dans le minerai et du ringard lui-même, fournit le plomb pour dissoudre le platine. On augmente alors la chaleur et on verse sur la matière de la litharge jusqu'à ce que tout dégagement d'acide sulfureux cesse et jusqu'à ce que la scorie devienne manifestement plumbeuse et oxydée. Pour favoriser la réaction entre la litharge et la galène, on agite de temps en temps avec un ringard en fonte. L'opération doit être conduite de telle façon qu'à la fin le plomb soit entièrement privé de soufre; le poids de l'alliage est environ le quadruple du poids du platine employé.

On laisse refroidir lentement le creuset, et lorsque le plomb est entièrement solidifié, on détache le culot, on enlève à la scie le dixième inférieur qui contient l'osmiure d'iridium et qu'on conserve pour l'ajouter à l'opération suivante. On coupelle le reste, et en prolongeant la coupellation à haute température et dans un vif courant d'air, on finit par enlever presque tout le plomb, et il ne reste plus qu'à introduire ce platine plumbeux dans un four en chaux, de le fondre et de l'affiner par les procédés déjà décrits. Dans les premiers moments de la fusion, il se dégage des fumées de plomb qu'on dirige dans une cheminée d'appel. Pendant l'affinage, l'odeur de l'osmium est à peu près insensible.

Traitement
en petit.

Traitement
en grand.

On modifie facilement ce procédé pour l'appliquer en grand.

1° Fusion
avec la galène.

Cette fusion peut s'opérer dans un petit four à réverbère dont la sole en marne ou en briques doit être hémisphérique, de manière à ressembler entièrement à la sole d'un fourneau de coupelle. Pour traiter à la fois 100 kil. de minerai, il suffit que cette sole ait une capacité de 50 litres environ. Dans le cas qui nous occupe, il vaudrait mieux employer pour la sole la forme d'une calotte empruntée à un ellipsoïde de révolution. Un petit four ayant une longueur de sole d'environ 1 mètre, de 1 décimètre $\frac{1}{2}$ environ de profondeur moyenne et une largeur de 50 centimètres, suffirait amplement au traitement de 100 kil. de minerai. En donnant au foyer la même largeur que la sole, c'est-à-dire 50 centimètres sur 33 à 40 centimètres dans l'autre dimension horizontale, on aurait une chaleur suffisante. Mais il faudrait opérer avec une épaisseur de combustible de 30 centimètres au moins pour avoir constamment une flamme réductrice et ne pas précipiter par trop l'oxydation de la galène, et par suite la production du plomb.

Une fois le four chauffé, on y jette le mélange de galène et de minerai à poids égaux, on fond en brassant constamment jusqu'à ce qu'on ait produit une matte plumbeuse et l'alliage de platine et de plomb. Alors en jetant un peu de verre fusible sur la matière, poussant la chaleur, on introduit peu à peu les 200 kil. de litharge qui sont à peu près nécessaires pour terminer l'opération et chasser le soufre. Lorsque la réaction est terminée, on laisse le bain métallique dans le repos le plus complet pour que l'osmiure se précipite au fond, et après avoir écoulé la scorie plumbeuse, on décante le platine plombifère au moyen d'une cuiller de fonte

et on le coule dans des lingotières. La partie inférieure du bain contenant l'osmiure d'iridium est ajoutée à la fonte suivante jusqu'à ce qu'il soit devenu très-riche en osmiure (1).

La sole du four à réverbère devra être autant que possible garnie dans toutes ses parties inférieures et latérales, même du côté de l'autel, au moyen d'une caisse de fonte sur laquelle reposeront les briques, de manière que du plomb platinifère très-fusible ne puisse pénétrer bien profondément entre les briques, et exiger, pour le retrouver, la démolition des pièces du four les plus importantes et le plus solidement reliées entre elles. L'autel devra, pour la même raison, être creux et refroidi par un courant d'air intérieurement.

Cette opération se fait de la même manière que la coupellation de l'argent et dans les mêmes appareils. Seulement à la fin de l'opération, quoiqu'on pousse le feu, l'alliage très-riche en platine se solidifie, et on peut l'enlever après avoir refroidi brusquement sa surface avec de l'eau. La plus grande partie du plomb peut être brûlée dans un appareil analogue aux fours destinés à la liquation du cuivre argentifère. Seulement ici les pains de platine plombifère soumis à l'action d'une flamme oxydante et dont la température est très-élevée, laissent transsuder des gouttelettes de litharge et se transforment enfin en un gâteau en forme de chou-fleur qu'on n'a plus qu'à fondre après l'avoir mis en fragments.

Coupellation.

(1) Quand ces matières plombeuses sont riches en osmiure, on les fond sur une petite sole inclinée. Il s'écoule du plomb platinifère qu'on ajoute aux traitements suivants, et on obtient une masse d'osmiure qu'on peut dépouiller de plomb par l'acide nitrique (le nitrate de plomb traité par l'acide sulfurique restitue l'acide nitrique), ou bien coupeller et transformer ainsi en une matière riche en iridium, qui sera utilisée plus loin.

Fusion
du platine.

La fusion et l'affinage du platine devront se faire dans des fours contenant 15 à 20 kil. de platine. En versant dans le même moule la matière fondue dans trois ou quatre de ces fours, on pourra obtenir des lingots de 60 à 80 kil., plus pesants par conséquent que les plus grosses pièces que l'on ait jamais eu à faire en platine. D'ailleurs rien n'empêchera d'augmenter les dimensions de ces fours à fusion qui, évidemment, à cause des principes de leur construction, peuvent recevoir des dimensions illimitées en largeur. Il suffira de déterminer par l'expérience la profondeur qu'on devra donner aux bains de platine et peut-être aussi le nombre des tuyères à oxygène qu'il conviendra d'y placer.

§ III. — *Extraction du platine par simple fusion.*

Alliage naturel.

Rien n'est plus simple que de préparer, avec un minerai de platine convenablement choisi, un alliage triple de platine, d'iridium et de rhodium, ayant toutes les qualités du platine, avec l'avantage de présenter un peu plus de roideur et une résistance sensiblement plus grande à l'action des réactifs et de la chaleur.

Il est évident que si nous enlevons au minerai de platine toutes les matières oxydables ou volatiles qu'il contient, nous aurons un alliage de platine, d'iridium et de rhodium. L'or dont on peut priver le minerai avant son traitement, le palladium sont volatils, et si on les laisse dans la matière avant de la fondre, on les trouvera dans les fumées condensables. L'osmium se volatiliserà à l'état d'acide osmique. Le cuivre, le fer s'oxyderont, et si on les met en contact avec la chaux, le dernier formera un ferrite de chaux fusible. La plus grande partie du cuivre passera dans les flammes.

Le tableau qui suit donne la composition des alliages

que fournissent ces minerais quand on a expulsé les parties oxydables et volatiles et qui se rapportent aux minerais les plus importants.

| | COLOMBIE. | | | CALIFORNIE. | | RUSSIE. | |
|-------------------|-----------|--------|--------|-------------|--------|---------|--------|
| | 1 (a) | 2 | 3 | 4 | 6 | 11 | 12 |
| Platine | 96,10 | 94,09 | 90,70 | 96,80 | 90,50 | 93,00 | 94,00 |
| Iridium | 2,40 | 2,98 | 7,90 | 2,10 | 7,20 | 3,70 | 5,70 |
| Rhodium | 1,50 | 2,93 | 1,40 | 1,10 | 2,30 | 3,30 | 0,30 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

(a) Ces numéros correspondent aux matières dont l'analyse a été donnée à la page 74 de ce mémoire, et auxquelles se rapportent les détails qui suivent le tableau de leurs compositions.

Il suffira pour obtenir ces alliages de fondre le minerai dans de la chaux, il se dégagera de l'acide osmique qu'on pourra éloigner au moyen d'un tube engagé dans une cheminée à fort tirage et dans lequel on dirigera la flamme contenant l'osmium (un bassin plein d'ammoniaque dont les gaz seront obligés de lécher la surface, permettra d'y recueillir l'acide osmique, si on ne préfère le perdre). Mais, pour éviter d'attaquer la chaux du four lui-même, il est bon d'ajouter au minerai un fondant qui s'empare de l'oxyde de fer pour le transformer en une matière fusible (ferrite de chaux), laquelle s'imprénera dans la chaux du four comme dans une coupelle. Ce fondant sera la chaux elle-même, et il conviendra d'en employer une quantité égale à la proportion de fer qui existe dans le minerai (1).

Fondant.

(1) La chaux a le même équivalent que le fer, de sorte que pour obtenir la combinaison F^2O^3CaO , spinelle ferrico-calcaire, il suffit de la moitié seulement de la chaux introduite comme

Appareil.

Après avoir mêlé le minerai avec son fondant, on l'introduira dans le four à reverbère de la (fig. 7), qui est construit d'après les mêmes principes que ceux que nous avons déjà décrits. Seulement on a ménagé un peu en avant du chalumeau EC un trou T muni d'un *bouchon* en chaux par où on introduira le minerai. On remarquera que le chalumeau EC est placé un peu vers le fond de l'appareil de manière que le minerai tombe sur un point de la sole où la chaleur est maximum, et qui sera situé un peu en avant du centre de la sole. On introduira le minerai peu à peu de manière à fondre presque tout un lot avant d'en introduire un autre, et on ne s'arrêtera que lorsque la sole sera tout à fait détruite par les scories, ce qui arrive au bout d'un certain temps, variable avec la nature des minerais. On grenaille le platine fondu et on nettoie le four avec le plus grand soin, en mettant les fragments où l'on suppose quelques grains de platine, en digestion avec l'acide muriatique et lavant à grande eau. La silice gélatineuse qui reste avec les grains très-fins de platine est entraînée par l'eau et le platine reste. On refond le platine dans un autre four et on ne peut le considérer comme pur que lorsqu'il ne répand plus l'odeur d'osmium dans la flamme oxydante et qu'il n'attaque plus la chaux. Quelquefois une troisième fusion avec affinage par les procédés déjà décrits pour le platine est une opération indispensable.

1° Minerai
de Colombie.

Nous allons donner le détail du traitement des minerais de platine de Colombie, sur lesquels nous avons opéré.

fondant : le reste se combine avec la silice, l'alumine, le fer, la zircone et les autres matières contenues dans le sable des minerais.

Minerai de Colombie le plus pur, appartenant à M. Claudet, de Londres, qui avait bien voulu le mettre à notre disposition. Ce minerai a été traité par le tamis, sachant que nous séparions ainsi les parties les plus riches des matières sablonneuses et de l'osmium d'iridium qui en général sont les plus fines. Celles-ci ont été traitées par le plomb et la litharge et coullées.

Première
opération.

| | | |
|---|------|--------------|
| 1° La partie passée au tamis fin. | kil. | |
| | | 0,234 |
| 2° La partie restée sur le tamis. | | 2,827 |
| 3° Quantité de minerai totale. | | <u>3,061</u> |

Ce minerai, traité de la manière déjà décrite, a donné, dans un four de 8 centimètres de diamètre, en deux fois :

| | Poids. kil. | Platine obtenu. kil. | Rendement. |
|--------------------------------|----------------|----------------------------|------------|
| 1° Parties fines. | 0,234 | 0,1337 | 57,1 |
| 2° Parties grossières. | 2,827 (1) | 2,6060 | 92,2 |
| | <u>3,061</u> | <u>2,7397</u> | |

La quantité moyenne du platine, ainsi obtenus, est de 89,5 pour 100..

Minerai de Colombie, appartenant à M. Mathey.

Seconde
opération.

On a partagé ce minerai en trois portions par le crible et on a obtenu :

| | Poids. kil. | Platine produit. kil. | Rende- ment. |
|---|----------------|-----------------------------|--------------------|
| Portions fines séparées par le tamis de soie. | 0,098,8 | 0,055 | 55,7 p. 100. |
| Portions moyennes séparées par un tamis grossier. | 1,270,0 | 1,161 | 91,4 |
| Pépites, dont quelques-unes assez grosses. | 0,180,0 | 0,160 | 88,9 |
| | <u>1,548,8</u> | <u>1,376</u> | <u>88,9 moyen.</u> |

(1) La quantité d'oxygène absorbé, pour le traitement de ces 2^{ts} 827, a été de 1.050 litres ou 371 litres pour 1 kil. de minerai.

Après une seconde fusion, le lingot avait perdu 11 grammes, ce qui a porté le rendement définitif à 88,1 pour 100.

Ce minerai contenait une très-grande quantité de palladium qui, déterminée par l'analyse, s'est élevée à 1,48 pour 100.

Fusion
d'une pépite.

M. le colonel de Rchette a bien voulu mettre à notre disposition une pépite de 110 grammes de platine russe (1), que avons fondue et qui a donné 96^e,5 d'un platine extrêmement mou, soit 88 p. 100.

Nous n'avons eu à notre disposition que 2 livres (800 grammes) de minerai de platine de Nijnei-Tagilsk que M. le général de Rchette avait bien voulu mettre à notre disposition, nous l'avons ainsi traité :

1° *Pulvérisation.* Il a été pulvérisé au mortier de fonte, ce qui a brisé les grains irréguliers et laminé les grains compactes : en passant la matière sur le tamis nous avons séparé 50 grammes d'un sable très-platinifère qui a été traité à part et qu'on aurait pu séparer par un simple lavage d'une grande quantité de matières silicatées et titanifères qui étaient manifestement enfermées dans les grains de platine avant la pulvérisation. Nous recommandons ce mode de purification comme très-efficace et très-économique ;

2° *Platine fin et impuretés.* Ces impuretés ont été traitées par leur poids de plomb et de la litharge suivant le procédé indiqué plus haut pour les osmiures,

(1) M. le colonel de Rchette, à qui nous devons un grand nombre de renseignements très-intéressants sur l'exploitation du platine en Russie, nous avait donné pour nos essais un échantillon très-rare et d'une grande valeur, une pépite de platine de plus de 200 grammes. Nous n'avons pas eu le courage de la fondre et nous l'avons déposée dans la collection de minéralogie de l'École des mines.

et l'alliage platinifère a été ensuite coupellé dans l'opération suivante.

3° *Traitement par le plomb.* 350 grammes de minerai pulvérisés ont été traités par 200 grammes de galène et 100 grammes de plomb, chauffés au rouge cerise. On a mis un peu de borax sur le creuset et l'on y a versé successivement 400 grammes de litharge, jusqu'à ce que la scorie ait été entièrement oxydée. Le plomb sortant du creuset était cassant, on l'a coupellé et il a produit 298^s,5 de platine allié, soit 85,3 p. 100 du minerai purifié.

4° *Traitement direct.* Le minerai pulvérisé a été mélangé avec 10 p. 100 de son poids de chaux, on a introduit peu à peu la matière dans un four en chaux de la forme indiquée à la figure 7.

La fusion a été très-facile, les scories se sont imprégnées dans les parois du four, et l'on a continué l'action du gaz jusqu'à ce que, l'affinage étant complet dans la flamme oxydante, toute odeur d'osmium eût disparu. Le métal coulé dans l'eau et grenailé était malléable, quoiqué très-dur.

| | |
|--------------------|--------------|
| Platine. | 350 gr. |
| Chaux. | 35 gr. |
| Platine. | 299 |
| Rendement. | 85,4 p. 100. |

La composition de ce platine de première fusion était celle-ci :

| | |
|------------------|-------|
| Platine. | 91,5 |
| Iridium. | 6,9 |
| Rhodium. | 0,4 |
| Fer. | 0,5 |
| Cuivre. | 0,8 |
| | <hr/> |
| | 100,1 |

Il est remarquable que cette matière ne contienne pas de palladium. Ce métal, en effet, avait disparu en-

tièrement par oxydation et volatilisation avant même que la totalité des métaux plus altérables, mais moins volatils, eût été chassée de l'alliage.

Alliage naturel. Cet alliage, fondu une seconde fois en un lingot bien sain, a été mêlé avec celui qui venait du traitement par le plomb et qui peut-être était encore plus doux au marteau et transformé en un lingot cylindrique qu'on a laminé pour le transformer en médailles et en monnaies pour le gouvernement russe. M. Jacobi a assisté à toutes ces opérations, et il a fait lui-même frapper avec ce platine, que nous appellerons *l'alliage naturel*, une médaille à l'effigie de l'empereur Nicolas qui avait 63 millimètres de diamètre et 5 millimètres au moins de relief. Tous ces essais monétaires ont parfaitement réussi, et cette matière a été jugée aussi parfaite et jouissant d'aussi bonnes qualités que l'alliage artificiel fait de toutes pièces avec l'iridium et l'osmium.

Sa composition après expulsion complète du fer et du cuivre était :

| | |
|------------------|-------|
| Platine. | 92,0 |
| Iridium. | 7,6 |
| Rhodium. | 0,4 |
| | <hr/> |
| | 100,0 |

§ IV. — *Préparation d'alliages en proportions variées.*

La méthode que nous venons d'indiquer nous permettra de produire des alliages ternaires dans des proportions à peu près quelconques, soit en mélangeant convenablement des minerais de compositions diverses, soit en mélangeant des minerais connus avec des osmiures d'iridium ou des résidus dont la composition a été déjà donnée. La fusion s'opère de la même manière ; elle est cependant un peu plus longue à cause de la quantité

d'osmium plus considérable qu'il faut oxyder et de la fusibilité un peu moindre de l'alliage. Il faut également un affinage plus parfait que pour le platine pur quand on veut avoir des matières en même temps très-riches en iridium et suffisamment malléables.

Nous avons fait, il y a longtemps, un grand nombre d'essais, mais sur de petites quantités de matière, pour nous rendre compte de la proportion d'iridium et de rhodium, que l'on doit introduire dans le platine pour en faire des alliages de qualités variables. Depuis nous avons pensé que des essais en grand, quand on pourra se procurer les matières premières en quantités suffisantes, devront seuls mériter une entière confiance. Ces essais devront porter principalement sur la limite à laquelle il faut s'arrêter dans le mélange de l'iridium au platine, pour avoir un alliage maniable. Nous donnerons seulement ici quelques nombres pour servir de guides dans des essais de ce genre.

Nous avons à du minerai russe très-peu riche en rhodium mélangé en proportions variées des osmiures pulvérisés par le zinc et grillés, pour en enlever la plus grande partie de l'osmium, et nous avons fondu le tout en présence d'un grand excès de chaux pulvérisée. La matière affinée était essayée au marteau, et nous avons vu qu'on pouvait obtenir ainsi des alliages très-durs, mais très-malléables, contenant jusqu'à 15 p. 100 d'iridium de plus que n'en renfermait déjà le minerai.

Essais relatifs
à l'iridium pur.

Un autre essai a été fait avec de l'osmiure grillé et du platine parfaitement pur. Nous avons obtenu ainsi un alliage contenant :

| | |
|------------------|-------|
| Platine. | 78,7 |
| Iridium. | 21,3 |
| | <hr/> |
| | 100,0 |

d'une excellente qualité, presque inattaquable par l'eau régale, en même temps rigide et malléable.

Plus on diminue la quantité d'iridium, plus l'alliage prend de douceur, et l'on obtient des propriétés excellentes d'une matière qui renferme de 10 à 15 p. 100 d'iridium. Les vases fabriqués avec ces matières ont bien plus de résistance aux réactifs et au feu; ils fondent moins facilement que le platine, ils sont plus rigides et moins faciles à déformer.

Essais relatifs
au rhodium
et à l'iridium
mêlés.

Certains osmiures d'iridium contenant de grandes quantités de rhodium, nous avons pensé qu'on pourrait les utiliser en les incorporant dans les alliages. Ils ont donné de bons résultats, ainsi que le prouve un échantillon fait avec du platine pur et un mélange d'iridium et de rhodium extrait des résidus précipités. Nous avons ajouté du platine à ce mélange jusqu'à ce que l'alliage devint très-ductile. Il avait alors la composition :

| | |
|------------------|-------------|
| Platine. | 75,4 |
| Rhodium. | 5,0 |
| Iridium. | <u>19,0</u> |
| | 100,0 |

Mode
de préparation
de ces alliages.

Rien de plus facile que cette préparation. Il suffira d'ajouter à du minerai de platine, de composition connue, une quantité d'osmiure d'iridium grillé telle, qu'on obtienne après fusion et affinage un métal d'une ductilité et d'une dureté convenables. Ces fusions se feront de la même manière que dans le traitement du minerai que nous avons déjà décrit. Quand les osmiures se grilleront mal, on pourra les traiter d'abord par le zinc et évaporer le zinc par la chaleur ou le dissoudre dans l'acide muriatique. Le grillage s'effectuera alors avec une facilité remarquable, dans des appareils faciles à imaginer, par exemple, dans des mouffles communiquant par un tuyau de poterie avec une cheminée tirant bien.

Rien n'empêchera de condenser l'osmium dans de l'ammoniaque placée sur le trajet de l'air chargé de vapeurs osmiques. Mais la plupart du temps il vaudra mieux le perdre dans l'air. Le résidu du grillage lavé à l'acide muriatique ne contiendra plus que du rhodium, de l'iridium et des traces de zinc qui ne gênent en rien les opérations qui suivent. On le calcinera fortement dans un creuset recouvert de charbon pour lui donner de la compacité et lui permettre de résister à la violence du courant gazeux qui alimente les fours en chaux.

Nous avons trouvé dans tous les traités de chimie et les traditions de tous les fabricants de platine, l'opinion bien arrêtée que l'iridium nuisait à la qualité du platine. Nous-mêmes, au début de ce travail, nous partagions cette erreur. C'est seulement il y a quelques années, qu'en fondant directement des minerais très-riches en iridium, nous nous sommes aperçus, par les produits de la fusion, de la bonté de ces alliages que nous obtenions ainsi. Difficiles à dissoudre, ils précipitaient en rouge violacé foncé, par le sel ammoniac. Cette circonstance nous a mis sur la voie de ces recherches nouvelles, dont les résultats, nous l'espérons, ne resteront pas sans application. Déjà ces alliages sont dans le commerce et nous espérons qu'ils y seront utiles.

Résumé et conclusion.

Les usages du platine, fort restreints aujourd'hui, tendront à se généraliser quand le prix de ce métal aura diminué notablement. Ce résultat peut être obtenu par l'exploitation régulière et suffisante des gisements connus, soit dans l'Oural, soit dans les pays aurifères. Il sera nécessaire alors d'avoir un autre mode de traitement que celui qui est adopté aujourd'hui.

C'est pour cela que nous proposons une métallurgie entièrement nouvelle pour le platine.

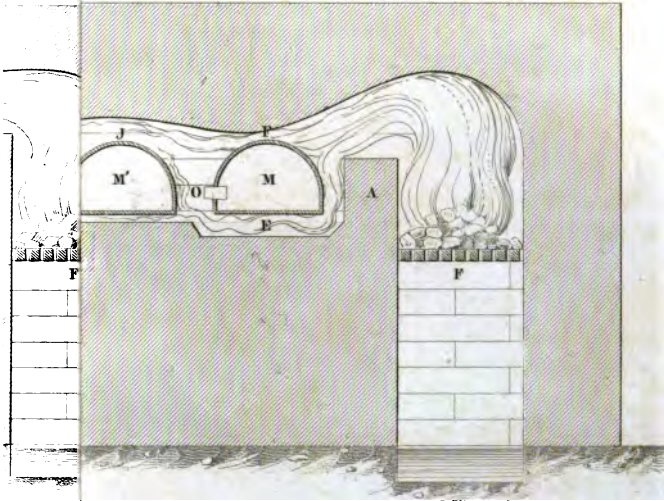
Nous avons donné un système complet pour utiliser les résidus de platine jusqu'ici restés sans emploi, en proposant un nouveau système d'alliage des métaux du platine et tout un mode de traitement de ces alliages insolubles dans l'eau régale; leur révivification exigera nécessairement l'emploi des méthodes par voie sèche.

Pour faciliter le travail relatif à cette nouvelle métallurgie et à ces alliages, nous avons donné l'analyse de tous les minerais de platine, de tous les résidus de fabrication actuelle et de tous les osmiures d'iridium connus ou plutôt qui sont arrivés à notre connaissance.

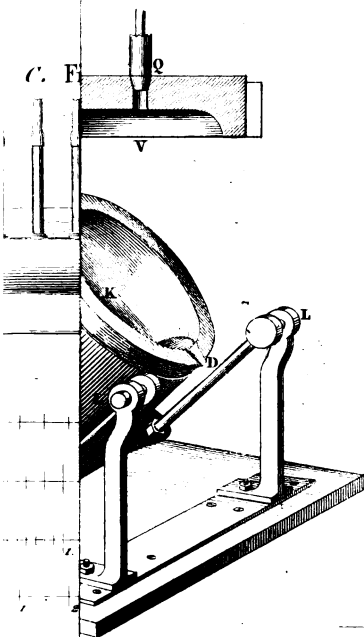
Nous espérons que nous aurons ainsi fait faire un progrès à l'industrie d'un métal qui rend à la science et à la chimie des services si directs et si importants.

Vatinet et H. Dobray.

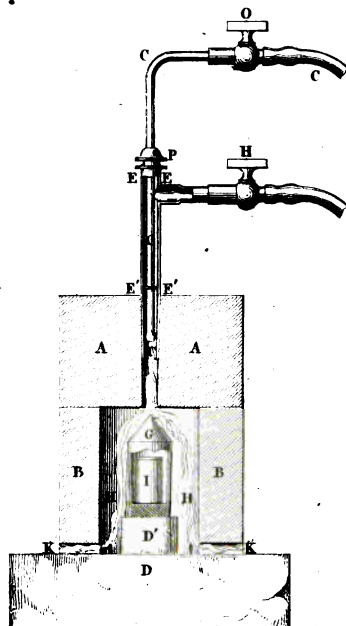
D. Fig. 4.



C. Fig. 9.



B. Fig. 10.





ANNALES DES MINES, ou Recueil de mémoires sur l'exploitation des mines et sur les sciences qui s'y rapportent, rédigées sous la direction d'une commission spéciale, composée de MM. Cordier, Elie de Beaumont et Combes, inspecteurs généraux des mines, membres de l'Institut; MM. de Bourville, Thirria, Levallois, Marrot, Lorieux et de Billy, inspecteurs généraux des mines; M. de Senarmont, ingénieur en chef des mines, membre de l'Institut; MM. Piérard, de Villeneuve, Couche et Callon, ingénieurs en chef des mines; MM. Rivot et Delesse, ingénieurs des mines, et M. de Cheppe, ancien chef de la division des mines.

Depuis 1839 les *Annales des mines* paraissent régulièrement tous les 2 mois par livraisons; les six livraisons de l'année réunies forment annuellement 3 vol. in-8°, avec 25 pl.

Prix de l'abonnement annuel, et de chaque année écoulée, que l'on peut se procurer séparément: pour Paris, 20 fr.; les départements, 24 fr.; l'étranger, 28 fr.

BOURGUIGNAT (A.), ancien avocat au conseil d'État et à la cour de cassation. *Législation appliquée des établissements industriels*, notamment des usines hydrauliques ou à vapeur, des manufactures, fabriques, ateliers dangereux, incommodes et insalubres, moulins, hauts fourneaux, établissements métallurgiques, mines, minières, carrières, etc.; *Traité complet* d'après le dernier état des lois, de la doctrine et de la jurisprudence, des règles à observer pour la création, l'exploitation, la location, la vente, l'abandon ou la suppression des établissements appartenant à l'industrie. 2 beaux vol. in-8. Paris, 1859. 15 fr.

CLÈRE, ingénieur en chef des mines. *Essai pratique sur l'art du briquetier au charbon de terre*, d'après les procédés en usage dans le Nord et dans la Belgique. In-8 avec planches. 4 fr. 50 c.

DELESSE, ingénieur des mines, professeur de géologie à l'École normale. *Étude sur le métamorphisme des roches*. 1 vol. in-8, avec 3 grandes pl. Paris, 1858. 7 fr. 50 c.

— *Les matériaux de construction de l'exposition universelle*; Rapport fait au nom de la classe XIV du jury international. 1 vol. in-8. 6 fr.

DUPRÉNOY, membre de l'Institut, inspecteur général des mines, prof. de minéralogie aux Écoles des ponts et chaussées et des mines, etc. *Traité complet de Minéralogie*. 2^e édition, revue et beaucoup augmentée. 5 forts vol. in-8, dont un de pl., avec un grand nombre de figures et des pl. intercalées dans le texte. 48 fr.

Le tome IV et dernier du texte avec ses planches a paru en 1859.

FRANÇOIS (J.), ingénieur en chef des mines. *Recherches sur le gisement et sur le traitement des minerais de fer dans les Pyrénées et particulièrement dans l'Ariège*, suivies de considérations historiques et économiques sur le travail du fer et de l'acier dans les Pyrénées. 2 v. in-4, dont 1 de pl. 25 fr.

HASSENFRATZ, inspecteur divisionnaire des mines. *Traité théorique et pratique de l'art de calciner la pierre calcaire et de fabriquer toutes sortes de mortiers, ciments, bétons, etc.*, soit à bras d'hommes, soit à l'aide de machines. 1 vol. in-4 orné de 11 planches, gravées en taille douce. 12 fr.

HÉRON DE VILLEFOSSE, de l'Institut, insp. général des mines. *Atlas de la richesse minérale*, recueil de faits géognostiques et de faits industriels, offrant un cours complet de l'art des mines et usines, au moyen d'exemples tirés de célèbres établissements, et rendus sensibles à l'œil par la représentation géométrique des objets; *nouveau tirage*, accompagné d'un nouveau texte explicatif, rédigé par ordre du gouvernement; par H. LE COCQ, ing. des mines. Atlas de 65 pl., très-bien gravées par Leblanc, dont plusieurs coloriées, et 1 v. de texte. 50 f.

LAMPADIUS, prof. à l'Académie des mines de Freiberg, etc. *Manuel de Métallurgie générale*, suivi d'additions par l'auteur; traduit de l'allemand, revu, considérablement augmenté et mis au niveau des connaissances actuelles, par G.-A. ARRAULT, ingénieur des mines, ancien élève de l'École des mines de Paris. 2 vol. in-8, avec planches. 12 fr. 50 c.

RIVOT (L.-E.), ingénieur, professeur à l'École des mines. *Principes généraux du traitement des minerais métalliques. Traité de métallurgie théorique et pratique.* (En publication.)

En vente: le tome I^{er}, *Métallurgie du cuivre*. 1 beau volume in-8 avec planches. — Paris, 1859. 9 fr.

Le tome II, *Métallurgie du plomb et de l'argent*, 1 fort volume in-8 avec planches. — Paris, 1860. 11 fr.

— *Cours d'analyse chimique minérale de l'École des mines*. 3 ou 4 vol. in-8, avec planches. (En préparation.)

VILLENEUVE FLAYOSC (le comte H. de), ingénieur en chef, prof. à l'École des mines, etc. *Description minéralogique et géologique du Var et des autres parties de la Provence*, avec application de la géologie à l'agriculture, au gisement des sources et des cours d'eau. 1 fort vol. in-8, accompagné de 2 pl. coloriées, dont une carte géologique et hydrographique et une feuille de coupes de terrains. 15 fr.