

ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

J. MARGOTTET

Recherches sur les sulfures, les sélénures et les tellures métalliques

Annales scientifiques de l'É.N.S. 2^e série, tome 8 (1879), p. 247-298

http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1879_2_8__247_0

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1879, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'É.N.S. » (<http://www.elsevier.com/locate/ansens>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

RECHERCHES
SUR
LES SULFURES, LES SÉLÉNIURES
ET
LES TELLURURES MÉTALLIQUES,

PAR M. J. MARGOTTET,
AGRÉGÉ-PRÉPARATEUR A L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

INTRODUCTION.

Depuis longtemps déjà, un grand nombre de chimistes ont dirigé leurs recherches dans une voie qui appartient au domaine de la Minéralogie autant qu'à celui de la Chimie proprement dite : ils ont cherché à reproduire les différents minéraux à l'aide des moyens dont on dispose dans les laboratoires.

Ces essais ont enrichi les collections minéralogiques d'espèces dont la perfection des formes a permis de compléter et même de rectifier les connaissances des minéralogistes sur les espèces naturelles; l'examen des conditions expérimentales de la reproduction artificielle des minéraux a fourni souvent de précieuses indications sur les circonstances de la formation de ces minéraux dans les filons.

Malgré tous les travaux exécutés dans cette voie, il s'en faut de beaucoup qu'on ait reproduit tous les minéraux naturels et qu'on ait reconstitué dans son ensemble la série des phénomènes chimiques qui ont donné naissance aux gîtes métallifères. En particulier, les miné-

raux renfermant du sélénium et du tellure n'ont été étudiés que d'une façon très-sommaire.

Je me suis proposé d'étudier au point de vue des analogies chimiques, parmi les principales familles des combinaisons que les métaux forment avec le soufre, le sélénium et le tellure, celles que l'on rencontre dans la nature à l'état cristallisé.

Les sulfures métalliques ont déjà donné lieu à des travaux nombreux et importants qui, dans beaucoup de cas, ont été pour moi d'un grand secours; j'ai cru devoir reprendre l'étude du procédé de préparation de quelques-uns d'entre eux, notamment des sulfures d'argent et de cuivre, afin d'obtenir, par une méthode uniforme de préparation, les combinaisons de ces métaux avec le soufre, le sélénium et le tellure. Mais mes recherches portent principalement sur l'étude des séléniures et des tellurures métalliques que l'on rencontre dans la nature. J'ai pu les préparer à l'état cristallisé, et montrer les analogies et les différences de leurs propriétés et des sulfures correspondants.

Ces recherches rentrent donc dans la catégorie des travaux de Chimie dont j'ai parlé plus haut: les espèces minéralogiques que j'ai reproduites permettent de compléter l'étude des sulfures, des séléniures et des tellurures naturels; peut-être fourniront-elles à la Géologie quelques données nouvelles sur la production de ces composés dans les filons.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de l'École Normale supérieure, sous la direction de M. H. Sainte-Claire Deville et d'après les conseils bienveillants de M. P. Hautefeuille. Qu'il me soit permis de leur témoigner ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Avant d'exposer mes recherches personnelles sur les sulfures, les séléniures et les tellurures métalliques, je crois devoir faire, aussi brièvement que possible, l'historique des travaux qui ont précédé les miens sur les mêmes sujets.

HISTORIQUE.

1. *Sulfures métalliques.* — En 1851 (¹), Durocher, guidé par l'étude des phénomènes géologiques, parvint à reproduire à l'état cristallisé

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXII, p. 823.

un grand nombre de sulfures que l'on rencontre dans les gîtes métallifères. Il faisait réagir l'un sur l'autre, à des températures comprises entre 100 degrés et le rouge sombre, un courant de chlorure métallique en vapeur et un courant d'acide sulfhydrique.

Il obtint ainsi la blende, la pyrite magnétique de fer, la galène, les sulfures de cuivre et d'argent, le sulfure de bismuth et le sulfure d'antimoine.

Cette méthode n'était pas nouvelle : elle avait été employée par Gay-Lussac et par M. Daubrée.

Le premier avait préparé le fer oligiste par l'action de la vapeur d'eau sur le perchlorure de fer à haute température. M. Daubrée venait de reproduire les oxydes naturels d'étain et de titane en faisant agir au rouge la vapeur d'eau sur les chlorures de ces métaux en vapeur. Mais Durocher généralisa la méthode et l'appliqua avec succès non-seulement à la reproduction des sulfures, mais aussi de presque tous les minéraux des gîtes métallifères, car, en faisant varier la nature des courants gazeux qu'il mettait en présence, il reproduisit le fer oxydulé, le fer oligiste, etc., etc., pareils aux produits naturels.

La méthode de Durocher pouvait servir à faire concevoir un des modes probables de formation des sulfures dans les filons. « Si l'on considère, dit-il, que dans les émanations volcaniques se trouvent compris non-seulement l'acide sulfhydrique, mais aussi des vapeurs de chlorures métalliques, de fer, de cuivre, de plomb, il est indubitable que des produits naturels ont dû être engendrés par des réactions analogues à celles que je viens d'indiquer. »

Ces conclusions étaient conformes à celles qu'Élie de Beaumont avait longuement développées⁽¹⁾, quelques années auparavant, sur l'origine des filons métallifères.

De plus, Durocher n'attribuait pas exclusivement à des réactions par voie sèche la formation des filons, et il ajoutait aux conclusions précédentes :

« Comme les chlorures sont assez généralement volatils et solubles, le même véhicule a pu servir pour transporter les métaux en vapeur

(1) *Bulletin de la Société géologique de France*, 2^e série, t. IV, p. 1249.

Ann. de l'Éc. Normale. 2^e Série. Tome VIII. — JUILLET 1879.

ou en dissolution ; quelquefois même ces deux cas se sont réalisés dans une même fente après une condensation de vapeur d'eau. »

Mais les expériences sur la production des sulfures par voie humide appartiennent à de Senarmont.

De Senarmont (1) faisait réagir en vase clos dans un milieu liquide, sur des sulfures amorphes ou sur des substances capables de leur donner naissance, les agents chimiques qui sont actuellement les plus répandus dans les sources thermales : l'acide sulfhydrique, l'acide carbonique, les sulfures et les carbonates alcalins. Les sulfures qu'il reproduisit par ce moyen peuvent être divisés en deux catégories :

1° Les sulfures d'antimoine et d'arsenic, ainsi que leurs combinaisons avec le sulfure d'argent : l'argyrithrose $3(\text{AgS}), \text{SbS}^3$ et la proustite $3\text{AgS}, \text{AsS}^3$. Ces différents sulfures se dissolvent sous pression dans une dissolution de bicarbonate alcalin et se déposent par refroidissement à l'état cristallisé.

2° Tous les monosulfures, tels que la blende et la galène. De Senarmont les a obtenus anhydres et amorphes par des doubles décompositions en vase clos entre des dissolutions métalliques et des sulfures alcalins plus ou moins riches en soufre. Il a tenté de les faire cristalliser en utilisant la propriété que possède l'acide sulfhydrique de dissoudre sous une forte pression les sulfures métalliques. A cause de la difficulté de réaliser des expériences de ce genre, il s'est borné à faire cristalliser par ce procédé la blende et la galène.

Sous l'influence des sulfures et des carbonates alcalins, de Senarmont parvint également à faire cristalliser en vase clos le plus grand nombre des autres minéraux des gîtes concrétionnés. On doit donc à ce savant d'avoir mis en évidence les propriétés minéralisatrices des sulfures et des carbonates alcalins, et d'avoir montré que la présence de ces agents suffit à elle seule pour rendre compte du mode de formation des filons concrétionnés.

MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost (2) ont obtenu du sulfure de zinc cristallisé en faisant passer un courant très-lent d'hydrogène sur

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXII, p. 129.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LII, p. 920.

du sulfure de zinc amorphe porté au rouge vif dans un tube de porcelaine.

Sous l'action de l'hydrogène, le sulfure de zinc, absolument fixe à cette température, est transporté à une petite distance de la partie du tube fortement chauffée et se dépose à l'état cristallisé. L'hydrogène sort de l'appareil sans perte et sans modification; des traces de ce gaz suffiraient donc pour transformer en vase clos une quantité illimitée de sulfure de zinc amorphe en sulfure cristallisé.

Le sulfure obtenu dans cette expérience a la même composition que la blende, mais il est cristallisé dans le système hexagonal; M. Friedel en a signalé l'existence dans la nature (*Wurtzite*) (1).

La minéralisation du sulfure de zinc sous l'action de l'hydrogène est le résultat de deux réactions de sens contraires: au rouge vif, l'hydrogène réduit l'oxyde de zinc amorphe; il en résulte un mélange d'acide sulfhydrique et de vapeur de zinc; quand ce mélange arrive avec lenteur dans les parties du tube qui sont relativement froides, une réaction inverse et totale prend naissance; l'hydrogène redevient libre et le sulfure de zinc se dépose à l'état cristallisé.

Tout composé, sulfure ou oxyde, susceptible de présenter ces deux réactions peut être minéralisé par l'hydrogène. Le sulfure de cadmium, l'oxyde de zinc se comportent de la même manière que le sulfure de zinc: le premier se transforme en sulfure cristallisé identique à la greenockite; le second fournit des cristaux identiques aux cadmies.

En remplaçant l'hydrogène par l'acide chlorhydrique, M. H. Sainte-Claire Deville a reproduit le fer oligiste, l'étain oxydé, la niobite, le rutile, etc., etc.; M. Debray a fait cristalliser l'acide tungstique, les tungstates de fer et de chaux. Enfin, M. Hautefeuille a découvert les mêmes propriétés minéralisatrices à l'acide fluorhydrique; il en a profité pour faire cristalliser l'alumine, qui résiste à l'action de l'acide chlorhydrique.

L'hydrogène et l'acide chlorhydrique se trouvent dans la plupart des émanations volcaniques; ces quelques exemples suffisent pour mon-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LII, p. 983.

trer l'importance et le caractère du rôle de ces gaz dans la formation des minéraux.

2. *Séléniures métalliques.* — C'est Berzélius qui le premier a étudié l'action du sélénium sur les métaux. Il a employé pour cela deux procédés différents (1) :

1° Il faisait passer un courant d'hydrogène sélénié dans des dissolutions métalliques. Les séléniures qu'il a obtenus ainsi sont en tous points comparables aux précipités que l'hydrogène sulfuré produit dans les mêmes dissolutions.

2° Il soumettait à l'action de la chaleur un mélange de sélénium et de métal. L'excès de sélénium était chassé par distillation.

Par ce dernier procédé, Berzélius a constaté que les métaux se combinent au sélénium avec dégagement de chaleur; dans un certain nombre de cas, le mélange est porté à l'incandescence au moment de la combinaison.

Tous les séléniures obtenus par Berzélius sont amorphes; ils ont les mêmes caractères que les sulfures correspondants; quant à leur composition, Berzélius l'a déduite de celle des sulfures d'après les analogies tirées du mode de préparation et des propriétés chimiques les plus saillantes.

D'ailleurs, cette étude ne l'intéressait qu'au point de vue purement chimique de la place que le sélénium devait occuper parmi les corps simples, car il ne connaissait, au moment de ses recherches, qu'un seul minéral contenant du sélénium : c'était l'euchaïrite, séléniure qu'il avait lui-même découvert et dont il avait donné la composition.

Depuis Berzélius, plusieurs autres chimistes (2) se sont occupés de la préparation des séléniures métalliques; ils ont employé les mêmes méthodes que lui et n'ont rien ajouté aux propriétés qu'il avait signalées.

C'est aussi Berzélius (3) qui a découvert les minéraux séléniifères

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. IX, p. 239.

(2) LITTLE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XXXVI. — UELSMANN, même Recueil, t. XL.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. IX, p. 356.

dans la nature : il a signalé la présence d'un sélénium double de cuivre et d'argent $\text{Cu}^2\text{Se} + \text{Ag}^2\text{Se}$ (*euchaïrite*) et du sélénium de cuivre Cu^2Se (*berzéliine*), dans le voisinage l'un de l'autre, parmi des échantillons retirés d'une ancienne mine de cuivre à Skrickerum en Smoland. Ce sont des espèces qu'on ne rencontre plus que dans quelques collections minéralogiques.

Nordenskiöld ⁽¹⁾ a repris plus tard l'étude des minéraux sélénifères découverts par Berzélius et étudiés ensuite par Mosander : il y a découvert la présence du thallium; il a, de plus, signalé l'existence d'un nouveau sélénium (*crookésite*) contenant jusqu'à 19 pour 100 de thallium.

Domeyko ⁽²⁾ a fait connaître la présence de l'euchaïrite parmi certains minerais de cuivre du Chili. Ce minéral est quelquefois associé au sélénium de plomb ⁽³⁾.

Le sélénium d'argent (*naumannite*) paraît être très-rare dans la nature; on ne le rencontre jamais à l'état de pureté; les échantillons naturels sont des mélanges de sélénium d'argent et de sélénium de plomb ou de cuivre. G. Rose l'a découvert à peu près pur dans des échantillons de sélénium de plomb du Harz oriental ⁽⁴⁾.

Les autres minéraux sélénifères se rencontrent principalement dans le Harz, à Clausthal, Tilkerode et Lehrbach. Ce sont : le sélénium de plomb (*clausthalite*), libre ou associé aux séléniums de mercure, de cuivre ou de cobalt; le sélénium de mercure (*tiemannite*).

Les séléniums métalliques n'ont jamais été rencontrés dans la nature à l'état cristallisé.

3. *Tellurures métalliques.* — On ne connaît d'autres combinaisons du tellure et des métaux que celles qu'on rencontre à l'état naturel; elles n'ont jamais été reproduites dans les laboratoires.

Les tellurures les plus anciennement connus sont les minerais aurotellurifères de Transylvanie : la *sylvanite* $\text{Au}^2\text{Te}^3 + \text{Ag}^2\text{Te}$, avec excès variable de tellure; la *nagyagite*, $9\text{PbS}, \text{SbS}^3 + 9\text{PbS}, \text{Au}^2\text{Te}^3$

⁽¹⁾ *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 209.

⁽²⁾ *Annales des Mines*, 6^e série, t. V, p. 458.

⁽³⁾ *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 408.

⁽⁴⁾ *Annales de Poggendorff*, t. XIV, p. 471.

d'après Berzélius; le tellure natif à peu près pur. Ils ont été étudiés d'abord par Klaproth ⁽¹⁾, ensuite par Petz ⁽²⁾. Leurs formes cristallines ont été l'objet d'un grand nombre de travaux; Schrauf les a résumés tout récemment et complétés par de nouvelles mesures ⁽³⁾.

Le tellurure d'argent (*hessite*) et le tellurure de plomb (*altaïte*) ont été découverts par G. Rose, en échantillons volumineux, provenant de la mine de Sawodinski (Altaï) ⁽⁴⁾.

M. Friedel a signalé leur existence dans des mines situées près de Kara-Hissar (Turquie d'Asie) ⁽⁵⁾.

Tous ces tellurures ont été retrouvés récemment en Amérique ⁽⁶⁾; des gisements de tellurures d'argent et d'or sont activement exploités au Colorado depuis 1873; Genth a fait connaître plusieurs tellurures nouveaux retirés des mines de Californie, parmi lesquels se trouve la *calavérite* Au^2Te^4 ⁽⁷⁾.

La plupart des minéraux tellurifères n'ont jamais été rencontrés à l'état cristallisé.

J'ai divisé l'exposé de mes recherches sur les sulfures, les séléniures et les tellurures métalliques en trois Parties.

Dans la première, j'étudie les composés de l'argent, du cuivre et de l'or; ces corps, liés par de nombreuses analogies, cristallisent au moment de leur formation par l'union directe de leurs éléments.

Dans la seconde se trouvent réunis les séléniures et tellurures de mercure, de zinc, de cadmium et de plomb; tous ces composés cristallisent par sublimation.

Dans la troisième, je décris les circonstances de production de l'argent, du cuivre et de l'or à l'état filiforme, aux dépens des sulfures, des séléniures ou des tellurures de ces métaux.

⁽¹⁾ *Annales de Chimie*, t. XXV, p. 273 et 327.

⁽²⁾ *Annales des Mines*, 4^e série, t. III, p. 848.

⁽³⁾ *Ueber die Tellurerze Siebenbürgens*.

⁽⁴⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. XLV, p. 425.

⁽⁵⁾ Association française pour l'avancement des Sciences. Lyon, 1873.

⁽⁶⁾ G. ROLLAND, *Annales des Mines*, janvier 1878.

⁽⁷⁾ *Bulletin de la Société chimique*, t. X, p. 383.

CHAPITRE I.

ARGENT, CUIVRE ET OR.

I. — Sulfure, sélénium et tellure d'argent.

La méthode que j'ai employée pour préparer le sulfure d'argent à l'état cristallisé diffère de celles qui ont été employées jusqu'ici, en ce qu'elle permet de préparer, dans les mêmes conditions expérimentales, le sulfure, le sélénium et le tellure d'argent.

Je ne pouvais songer aux méthodes de de Senarmont ⁽¹⁾; elles s'appliquent, il est vrai, au plus grand nombre des sulfures, mais elles exigent un temps très-long pour fournir quelques cristaux mesurables.

Durocher avait obtenu du sulfure d'argent cristallisé par l'action de l'acide sulfhydrique sur le chlorure d'argent au rouge; MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost sont arrivés au même résultat par l'action de l'acide sulfhydrique sur l'argent.

Ces deux procédés, les plus faciles à mettre en pratique, exigent l'intervention d'un courant d'acide sulfhydrique, et par suite la production d'une quantité illimitée de ce gaz; cette nécessité les rend très-difficiles à appliquer aux sélénures avec l'hydrogène sélénié, et pour ainsi dire impossibles aux tellures avec l'hydrogène telluré.

C'est alors que j'ai songé à employer un autre procédé, qui me paraissait devoir être à la fois plus simple en théorie que les précédents et dans la pratique plus commode et plus général : c'est l'action du soufre sur les métaux.

M. Dumas avait obtenu directement du sulfure d'argent cristallisé ⁽²⁾

⁽¹⁾ Page 250.

⁽²⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LV, p. 129.

en vue de déterminer l'équivalent du soufre; après lui, M. Stas⁽¹⁾ en avait préparé de la même manière dans ses recherches sur la vérification expérimentale de la loi de Prout.

On connaissait donc, depuis les travaux de ces chimistes, la possibilité d'obtenir du sulfure d'argent cristallisé par l'action du soufre sur le métal. On savait que, lorsqu'on fait arriver lentement un courant de vapeur de soufre sur de l'argent chauffé à une température voisine du rouge, l'argent se transforme en sulfure avec incandescence; la masse s'échauffe considérablement et finit par atteindre la température de fusion du sulfure; lorsque celui-ci se solidifie par refroidissement, il peut arriver qu'il cristallise en plus ou moins grande proportion. Mais dans quelles circonstances cette cristallisation se produit-elle? Comment peut-on l'effectuer avec certitude et netteté? A quelles conditions peut-on l'étendre aux séléniures et aux tellurures?

J'ai pu transformer une simple expérience qui avait fourni incidemment du sulfure cristallisé en une méthode de préparation qui peut s'appliquer aussi bien aux séléniures et aux tellurures qu'aux sulfures.

Le principe de la méthode consiste à éviter, pendant la réaction des vapeurs de soufre sur le métal, l'échauffement considérable d'où résulte l'incandescence de la masse et la fusion du sulfure.

En faisant passer sur le métal, non plus un courant de vapeurs de soufre pur, mais un courant de vapeurs diluées dans une grande proportion d'azote, non-seulement l'incandescence de la masse métallique et la fusion du sulfure ne se produisent pas, mais ce composé cristallise à la surface des morceaux d'argent à mesure qu'il se forme. Il y a plus, des traces d'hydrogène, mêlé à l'azote, en réagissant sur le sulfure déjà cristallisé, permettent de modifier à volonté les dimensions des cristaux; on arrive ainsi à préparer du sulfure d'argent en cristaux qui, par leur volume, leur éclat et la netteté des faces, rappellent les plus beaux échantillons naturels.

Le séléniure et le tellurure d'argent se préparent également à l'état cristallisé par le même procédé; tous les détails que l'on peut observer

(¹) *Bulletins de l'Académie de Bruxelles*, t. XXVII, p. 253.

dans l'une de ces préparations se retrouvent également dans les deux autres.

1. *Sulfure d'argent*. — L'appareil dans lequel s'effectue la combinaison du soufre et de l'argent se compose d'un tube de verre recourbé en forme d'U vers l'une de ses extrémités; il contient un certain nombre de lames d'argent, de 1 à 2 millimètres d'épaisseur environ, disposées à la suite l'une de l'autre; la partie recourbée contient du soufre.

Ce tube est mis en communication par l'une de ses extrémités avec un appareil pouvant fournir un courant continu d'azote⁽¹⁾. Après avoir déplacé l'air de l'appareil, on élève, à l'aide d'une grille à gaz, la température des lames d'argent à peu près au rouge naissant; on détermine ensuite la volatilisation du soufre. Les vapeurs diluées dans le gaz inerte sont absorbées par l'argent qui se sulfure ainsi progressivement. La production de ces vapeurs est la partie délicate de l'opération; si elle est trop rapide, le sulfure fond au fur et à mesure de sa formation. On est toujours sûr d'éviter cet accident en maintenant le soufre à une température un peu inférieure à son point d'ébullition.

Dès que les vapeurs de soufre arrivent au contact de l'argent, ce métal se recouvre d'une couche noire de sulfure; en même temps on voit pointer à la surface des lames, notamment sur les arêtes, quelques cristaux très-brillants, longs et minces; leur nombre augmente rapidement; en même temps qu'ils s'allongent, ils se ramifient dans plusieurs directions. Les lames d'argent sont bientôt recouvertes d'arborescences dont l'aspect rappelle assez exactement celui des feuilles de fougère.

Les cristaux s'accroissent beaucoup plus rapidement dans le sens de la longueur lorsque, au lieu de faire distiller le soufre d'une manière continue, on ne le fait distiller que par intermittence, en n'entraînant dans l'appareil, à chaque reprise, que des traces de vapeur de soufre.

Le sulfure d'argent se présente alors sous forme de prismes à six pans, divisés en plusieurs parties d'épaisseurs différentes, dont les axes sont placés sur le prolongement l'un de l'autre, et dont les faces

(1) Préparé en absorbant l'oxygène de l'air par le cuivre en présence des sels ammoniacaux.

n'ont pas la même orientation. Un examen plus attentif montre qu'ils sont formés par la superposition de cristaux microscopiques. Ces groupements ne permettent pas de déterminer la forme du sulfure : il est, en effet, difficile d'en isoler des cristaux possédant des pointements assez nets pour pouvoir se prêter aux mesures goniométriques.

Mais la disposition expérimentale que j'ai adoptée permet, sans interrompre l'opération, de transformer chacun des prismes de sulfure d'argent en un petit nombre de cristaux mesurables. Pour cela, on porte la matière à la température la plus élevée que puisse supporter le tube de verre; on active en même temps la production des vapeurs de soufre ainsi que la vitesse du courant d'azote. Dans ces conditions, les prismes de sulfure d'argent diminuent rapidement de longueur; les cristaux dont ils sont formés se fondent pour ainsi dire les uns dans les autres; en quelques instants, toute la masse se trouve transformée en un petit nombre de cristaux régulièrement formés et mesurables. Dès qu'ils ont atteint un volume un peu considérable, ils figurent des groupements en trémies, analogues à ceux du sel marin; l'ensemble des cristaux ainsi formés rappelle assez bien les belles cristallisations de bismuth. Dans un courant lent et intermittent de vapeurs de soufre, les cristaux se transforment de nouveau en longues aiguilles; il suffit de rétablir les conditions de la seconde phase de l'expérience pour effectuer la transformation inverse. On peut donc ainsi obtenir à volonté soit de petits cristaux groupés, soit des cristaux isolés et mesurables.

Il y a dans cette préparation un certain nombre de particularités qui, pour être comprises, exigent quelques détails complémentaires. L'explication n'en pourra être donnée qu'après avoir décrit les conditions de formation d'un des produits dérivés du sulfure d'argent, l'*argent filiforme* (1).

Le sulfure d'argent artificiel est gris de plomb tirant sur le noir; il est assez malléable pour prendre des empreintes, assez mou pour être coupé au couteau. Il est très-peu fusible; on ne parvient pas à le fondre en le chauffant dans un tube en verre de Bohême : à la température à

(1) Page 294.

laquelle le verre se ramollit, le sulfure n'a pas encore changé d'état. Le point de fusion est voisin de celui de l'argent. Si l'on se rappelle que, dans la formation directe du sulfure d'argent, on fond presque toujours ce composé quand on opère sans prendre les précautions que j'ai indiquées, on aura idée de la température que l'on atteint dans la combinaison du soufre et de l'argent.

Le sulfure d'argent est difficilement décomposable par la chaleur seule; chauffé dans le vide, il reste intact à la plus haute température que peut supporter le verre le moins fusible; mais il est très-facilement réduit à cette température s'il y a dans l'appareil des traces d'hydrogène. Il est décomposé par ce gaz à la température de 440 degrés; on obtient ainsi de l'argent parfaitement exempt de soufre, dont l'aspect est identique à celui de l'argent natif connu sous le nom d'*argent filiforme*.

Analyse. — La composition du sulfure d'argent a été déterminée par deux procédés différents :

1° On a réduit au rouge, dans un courant d'hydrogène, un poids déterminé de sulfure cristallisé. Du poids de l'argent ainsi obtenu on a déduit le poids de soufre mis en liberté.

2° Un poids connu de sulfure d'argent a été dissous dans l'eau régale : le poids d'argent a été déduit du poids du chlorure d'argent formé; le soufre a été dosé à l'état d'acide sulfurique.

Les déterminations ainsi faites conduisent à la formule Ag^2S ($\text{Ag} = 54$).

J'ai trouvé, pour la densité du sulfure d'argent cristallisé, 7,25; celle du sulfure naturel (argyrose), déterminée par M. Damour, est 7,24.

L'aspect du sulfure d'argent artificiel permet de reconnaître immédiatement sa forme cristalline : tous les cristaux sont des dodécaèdres rhomboïdaux qui possèdent, pour la plupart, leurs douze faces développées avec une égale régularité. Dans les cristaux peu volumineux, les faces sont dépourvues de stries; elles réfléchissent la lumière comme une surface métallique parfaitement polie. J'ai pu mesurer un grand nombre de ces cristaux avec précision, au moyen du goniomètre de Wollaston.

Les déterminations d'angles viennent confirmer ce que montre *a priori* la symétrie du cristal : l'angle dièdre entre deux faces quelconques qui se rencontrent sur une arête est de 120 degrés.

Le sulfure d'argent que j'ai préparé appartient donc au système régulier. Le sulfure de la plupart des gîtes argentifères (Joachimsthal, Schemnitz, Kongsberg) possède les propriétés physiques du composé artificiel : il est habituellement cristallisé dans le système régulier; les faces principales sont celles de l'octaèdre, du dodécaèdre rhomboïdal, du trapézoèdre a^2 .

Quelques auteurs ont tenté de faire une nouvelle espèce avec une variété de sulfure d'argent (acanthite) trouvée à Freyberg, cristallisée sous la forme d'un prisme orthorhombique de $110^{\circ}54'$.

On a également rencontré dans la même localité une autre variété de sulfure d'argent, cristallisée dans le système orthorhombique, mais dont l'angle du prisme est de 116 degrés. Ces deux variétés possèdent d'ailleurs, à part la forme cristalline, les mêmes propriétés physiques que l'argyrose.

Je n'ai jamais rencontré, parmi les cristaux artificiels que j'ai examinés, même parmi ceux des arborescences formées dans la première phase de la préparation, de cristaux pouvant être rapportés au système orthorhombique.

2. *Sélénure d'argent.* — On sait, depuis les recherches de Berzélius, que le sélénium et l'argent, portés à une température voisine du rouge, se combinent avec incandescence; le sélénure d'argent est porté à sa température de fusion. Après refroidissement, ce sélénure est une masse noire, brillante, d'aspect métallique; son aspect rappelle celui du sélénium vitreux.

J'ai obtenu le sélénure d'argent pur, cristallisé, en chauffant l'argent dans une atmosphère de vapeurs de sélénium diluées dans l'azote. L'appareil qui sert à cette préparation est celui que j'ai décrit à propos du sulfure d'argent. On produit les vapeurs de sélénium en portant au rouge naissant la partie courbe du tube de verre qui contient ce métal-loïde; ces vapeurs, entraînées par un courant d'azote, sont absorbées par l'argent placé dans la partie horizontale du tube, maintenue au rouge naissant. Dans cette atmosphère, l'argent se transforme progressivement en sélénure; celui-ci cristallise sur place au fur et à mesure de sa formation.

Dans cette opération, comme dans celle du sulfure d'argent, on peut

obtenir à volonté de longues aiguilles de forme hexagonale formées par la superposition de cristaux microscopiques ou des cristaux volumineux isolés les uns des autres. On réalise la première phase de l'opération en chauffant le sélénium assez peu pour n'introduire dans le courant gazeux que des traces de sélénium : alors le sélénure d'argent se développe en prismes hexagonaux qui peuvent quelquefois atteindre 2 ou 3 centimètres de longueur ; si l'on fait arriver le sélénium par intermittence, ces prismes sont formés de plusieurs parties distinctes, de grosseurs différentes, dont les arêtes sont parallèles, mais non situées sur le prolongement l'une de l'autre.

On obtient, au contraire, des cristaux volumineux en faisant passer le gaz inerte avec une assez grande vitesse et le chargeant de vapeurs de sélénium à son passage dans la partie courbe du tube de verre.

Cette opération, convenablement dirigée, permet de transformer sans fusion apparente un morceau d'argent en un petit nombre de cristaux isolés et assez bien développés pour être facilement mesurés.

Les cristaux de sélénure d'argent artificiel ressemblent en tous points, par leur aspect comme par leurs propriétés, à ceux du sulfure d'argent : on y reconnaît, à première vue, la symétrie du dodécaèdre rhomboïdal ; les faces, parfaitement réfléchissantes, permettent de mesurer les angles avec un grand degré de précision. Toutes les faces qui se coupent suivant une arête font entre elles l'angle de 120 degrés.

Le sélénure d'argent appartient donc, comme le sulfure, au système régulier.

Ce composé est gris de plomb, assez mou pour s'aplatir sous le choc et se couper au couteau ; son point de fusion, supérieur aux températures de ramollissement du verre, est voisin de celui de l'argent. Il n'abandonne du sélénium sous l'action de la chaleur qu'à une température supérieure au rouge blanc, mais il est réduit par l'hydrogène vers le rouge sombre ; l'argent que l'on obtient dans cette opération a le même aspect que celui qui provient de la réduction du sulfure : c'est l'argent filiforme des minéralogistes.

Pour déterminer la composition du sélénure d'argent cristallisé, j'en ai dissous un poids connu dans l'acide nitrique : l'argent a été précipité de cette dissolution par l'acide chlorhydrique ; le sélénium a été dosé dans la liqueur restante, débarrassée d'acide nitrique, au

moyen de l'acide sulfureux. L'analyse conduit à la formule Ag^2Se :

	Trouvé.	Calculé.
Argent.....	72,60	72,97
Sélénium.....	26,30	27,03
	<u>98,90</u>	<u>100,00</u>

Les véritables caractères physiques du séléniure d'argent de la nature sont encore inconnus; ce composé n'a été rencontré qu'à l'état de combinaison avec les séléniures de cuivre et de plomb.

3. *Tellurure d'argent.* — Le tellure et l'argent entrent en combinaison au-dessus du rouge, en dégagant assez de chaleur pour faire fondre le tellurure qui prend naissance. Ce composé est une masse noire, brillante, qui n'a jamais été obtenue à l'état cristallisé. Pour l'obtenir sous cet état, j'ai employé le procédé que je viens de décrire avec détail pour les préparations du sulfure et du séléniure d'argent; c'est une opération des plus faciles à exécuter dans un laboratoire.

Malgré la température élevée à laquelle il faut porter le tellure pour le réduire en vapeurs, cette opération peut s'exécuter, comme les précédentes, dans l'appareil en verre que j'ai décrit ci-dessus. Dans la courbure du tube se trouve le tellure qui doit être réduit en vapeurs; on la porte à la plus haute température possible au moyen d'un bec Bunsen ordinaire. Un courant d'azote entraîne vers l'argent les vapeurs de tellure à mesure qu'elles se forment. Il suffit de maintenir l'argent à une température assez élevée pour que le tellure ne cristallise pas sur les parois du tube de verre; à cette température, toutes les vapeurs de tellure sont absorbées par le métal.

Le tellurure ainsi formé cristallise à la surface des morceaux d'argent; il apparaît sous forme de petites pointes brillantes, qui s'accroissent tant que l'on fait passer des vapeurs de tellure; les cristaux dont elles sont formées ne sont pas discernables tout d'abord, mais au bout de quelques instants on distingue nettement leurs faces triangulaires: ce sont des chapelets d'octaèdres réguliers, rappelant assez exactement les groupements de cristaux de silicium. Mais ces cristaux se séparent facilement, et leurs faces sont assez nettes et brillantes pour que les angles puissent se mesurer avec précision. Quel que soit l'angle que

l'on mesure, on trouve toujours, pour sa valeur, $109^{\circ}28'$; les différences sont inférieures à 1 minute. Le tellure d'argent artificiel est d'une couleur gris de plomb, plus foncée que celle du sélénure d'argent; il est moins malléable que ce dernier. Son point de fusion est aussi plus élevé, mais inférieur à celui de l'argent. Il est partiellement décomposable par la chaleur au-dessus du rouge blanc; l'hydrogène le réduit à une température voisine de son point de fusion et donne naissance à l'argent filiforme. Sa composition se détermine comme celle du sélénure d'argent; elle correspond à la formule Ag^2Te :

	Trouvé.	Calculé.
Argent.....	62,13	62, 7
Tellure.....	36,80	37, 3
	<u>98,93</u>	<u>100,00</u>

Ce composé se rencontre dans tous les gisements de tellures; habituellement, il est en masses compactes dépourvues de clivages. On en a rencontré cependant quelques échantillons imparfaitement cristallisés en Transylvanie; sa forme cristalline a donné lieu à de nombreux travaux. Il appartiendrait au système orthorhombique d'après Kenngott, au système rhomboédrique d'après Hess; Schrauf⁽¹⁾, d'après des mesures récentes, le rapporte au système régulier et le considère comme isomorphe avec l'argyrose : c'est la conclusion à laquelle conduisent les nombres que j'ai trouvés en mesurant des cristaux artificiels parfaitement formés.

II. — Sulfure, sélénure et tellure de cuivre.

De l'étude du procédé de préparation et des propriétés du sulfure, du sélénure et du tellure d'argent, on peut conclure que ces trois corps présentent les analogies les plus intimes qui puissent exister entre les composés d'une même famille. On retrouve des analogies aussi complètes et aussi nombreuses entre les composés que le cuivre forme avec le soufre, le sélénium et le tellure. Tous les détails observés dans la préparation des composés argentifères étudiés ci-dessus se

(1) *Ueber die Tellurerze Siebenbürgens*, p. 243.

retrouvent sans modification dans la préparation des composés correspondants du cuivre.

Portés à une température suffisamment élevée, mais différente pour chacun d'eux, le soufre, le sélénium et le tellure se combinent avec le cuivre en dégageant assez de chaleur pour porter le composé à sa température de fusion. En modérant convenablement la rapidité de la combinaison, on obtient ces trois composés en cristaux mesurables, sans fusion apparente.

La manière d'opérer est absolument la même que pour la préparation du sulfure d'argent : elle consiste à chauffer le cuivre dans une atmosphère de vapeurs du métalloïde diluées dans l'azote. On peut toujours diviser cette opération en deux phases successives : l'une dans laquelle on obtient des groupements de cristaux microscopiques ; l'autre dans laquelle on transforme ces cristaux, de manière à les obtenir assez volumineux et assez régulièrement formés pour qu'on puisse déterminer avec certitude le système auquel ils appartiennent.

1. *Sulfure de cuivre.* — Les cristaux de sulfure de cuivre que j'ai obtenus appartiennent au système régulier ; ce sont des octaèdres, présentant presque toujours la modification connue sous le nom d'*octaèdre transposé d'Haüy*. Ils sont d'une couleur noire de fer ; leurs faces sont striées dans plusieurs directions. Néanmoins ces cristaux sont très-brillants et faciles à mesurer ; ils conservent leur éclat à la condition d'être conservés à l'abri de l'air ; sans cette précaution, ils se ternissent assez rapidement et prennent une teinte bleuâtre.

Le sulfure de cuivre artificiel est peu fusible ; on peut le chauffer sans le fondre à la température la plus élevée que puisse supporter le verre de Bohême ; il est réductible par l'hydrogène et donne naissance à du cuivre filiforme.

Sa densité est 5,65.

Sa composition correspond à la formule Cu^2S .

Le sulfure de cuivre cristallisé artificiel est connu depuis longtemps. H. Rose et Mitscherlich l'ont découvert en cristaux du système régulier au milieu de grandes masses de sulfure préparées en vue de la fabrication du sulfate de cuivre. G. Rose l'a obtenu en cristaux appartenant au même système par la fusion du sulfure de cuivre naturel.

Le sulfure naturel (chalkosine) cristallise sous la forme d'un prisme orthorhombique de $119^{\circ}35'$. Jamais je n'ai rencontré dans les cristaux préparés artificiellement aucun angle pouvant conduire à cette forme. Mes recherches sur le sulfure de cuivre confirment donc le dimorphisme de cette substance établi jadis par G. Rose: si ce corps cristallise toujours en prismes orthorhombiques dans la nature, il cristallise dans le système cubique quand on le prépare par la combinaison directe de ses éléments. A part la forme cristalline, toutes les propriétés du sulfure de cuivre artificiel sont identiquement les mêmes que celles du sulfure naturel.

2. *Sélénure de cuivre.* — En opérant comme pour la préparation du sulfure de cuivre, on obtient ce composé en beaux cristaux de couleur noire tirant sur le bleu. Ces cristaux se forment et se modifient avec facilité; leurs faces sont dépourvues de stries et réfléchissent la lumière comme une surface métallique bien polie. Ils appartiennent au système régulier; ce sont des octaèdres développés normalement ou modifiés comme l'octaèdre transposé d'Haüy. Par la forme, aussi bien que par les propriétés, le sélénure présente les plus grandes analogies avec le sulfure de cuivre. Il n'a jamais été reproduit artificiellement.

La composition du sélénure de cuivre se détermine en attaquant les cristaux par l'acide nitrique; ils sont solubles dans cet acide sans laisser de résidu. Après avoir évaporé à siccité pour chasser l'excès d'acide nitrique, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique. On précipite le sélénium de cette dissolution au moyen de l'acide sulfureux; dans la liqueur qui reste, on précipite le cuivre à l'état d'oxyde et on le dose à l'état de sulfate.

L'analyse conduit à la formule Cu^2Se :

	Trouvé.	Calculé.
Sélénium.....	37,71	38,40
Cuivre.....	61,24	61,60
	<u>98,95</u>	<u>100,00</u>

3. *Tellurure de cuivre.* — Les cristaux de tellurure de cuivre artificiel sont des octaèdres réguliers; ils sont toujours assemblés de manière à figurer des chapelets semblables à ceux de tellurure d'argent;

leurs faces, sans être régulièrement striées, sont rugueuses, de sorte que tous les cristaux ne se prêtent pas également bien à des mesures rigoureuses. Néanmoins on peut en trouver un grand nombre sur lesquels on mesure l'angle de l'octaèdre régulier avec une erreur toujours inférieure à 1 minute. Ces cristaux sont d'un noir bleuâtre, comme ceux de sulfure de cuivre; ils se ternissent rapidement à l'air.

La composition du tellure de cuivre se détermine comme celle du sélénure; elle correspond à la formule Cu^2Te .

	Trouvé.	Calculé.
Tellure	50,15	50,39
Cuivre	49,10	49,61
	<u>99,25</u>	<u>100,00</u>

Le tellure de cuivre n'a jamais été rencontré jusqu'ici à l'état naturel.

III. — Sulfures et sélénures doubles d'argent et de cuivre.

Après avoir obtenu le sulfure d'argent et le sulfure de cuivre, dans des conditions expérimentales identiques pour tous deux, en cristaux appartenant au système régulier, j'ai cherché à obtenir dans les mêmes conditions des combinaisons de ces deux sulfures analogues à celles qu'on rencontre dans la nature (*stromeyérine*).

J'ai préparé ces composés en faisant passer sur des alliages d'argent et de cuivre portés à une température convenable des vapeurs de soufre diluées dans l'azote; les deux sulfures se forment et se combinent simultanément; le sulfure double cristallise comme chacun des sulfures simples.

En remplaçant le soufre par le sélénium, j'ai obtenu des sélénures doubles analogues à l'*euchairite*.

L'appareil que j'ai employé et la manière de conduire l'opération ont été décrits à propos de la préparation du sulfure d'argent; tous les détails observés dans cette préparation se retrouvent dans celles des sulfures et des sélénures doubles.

Les cristaux de ces composés appartiennent au système régulier, comme on pouvait le prévoir; ils ont le même aspect que ceux du sul-

fure de cuivre artificiel ; ce sont des octaèdres développés régulièrement ou modifiés par transposition (octaèdre transposé d'Haüy), striés dans plusieurs directions.

Pour déterminer leur composition, je les ai séparés avec soin de l'alliage qui avait servi à leur préparation ; j'en ai dissous un poids connu dans l'acide nitrique ; l'argent a été dosé à l'état de chlorure, le cuivre à l'état de sulfate ; le soufre et le sélénium ont été évalués par différence.

Le premier alliage était formé dans le rapport de :

Ag.....	54
Cu.....	32

1° Sulfure.

	Trouvé.	En équiv.	Calculé d'après $\text{Cu}^2\text{S} + \text{Ag}^2\text{S}$.
Argent.....	47,03	1,0	52,94
Cuivre.....	36,78	1,3	31,36
Soufre (par différence) .	16,19	2,3	15,70
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

2° Séléniure.

	Trouvé.	En équiv.	Calculé d'après $\text{Cu}^2\text{Se} + \text{Ag}^2\text{Se}$.
Argent.....	44,33	1,1	42,86
Cuivre.....	24,00	1,0	25,40
Sélénium.....	31,67	2,1	31,74
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

Le second alliage était formé dans le rapport de :

Ag.....	108
Cu.....	32

1° Sulfure.

	Trouvé.	En équiv.	Calculé d'après $\text{Cu}^2\text{S} + 2\text{Ag}^2\text{S}$.
Argent.....	62,83	1,6	65,85
Cuivre.....	22,40	1,0	19,51
Soufre.....	14,77	2,7	14,64
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

2° Séléniure.		Calculé	
	Trouvé.	En équiv. d'après $\text{Cu}^2\text{Se} + 2\text{Ag}^2\text{Se}$.	
Argent.....	55,8	5,1	54,00
Cuivre.....	14,9	2,3	16,00
Sélénium.....	29,3	7,4	30,00
	<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/> 100,0		<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/> 100,00

Tous ces composés ont sensiblement la même composition en argent et en cuivre que l'alliage qui leur a donné naissance; les deux sulfures ou les deux sélénitures peuvent donc cristalliser ensemble en toutes proportions.

Parmi les variétés de sulfure double d'argent et de cuivre rencontrées dans la nature, la plus anciennement connue (stromeyérine) a pour formule $\text{Cu}^2\text{S} + \text{Ag}^2\text{S}$; elle est cristallisée (1) sous la même forme et avec les mêmes angles que la chalkosine; Domeyko a rencontré au Chili des cuivres sulfurés argentifères dans lesquels le rapport des deux sulfures s'écarte notablement de celui qui est indiqué par la formule ci-dessus; les deux sulfures sont donc isomorphes avec les formes du système orthorhombique; mais Breithaupt a décrit sous le nom de *jalpaïte* une variété de stromeyérine dont la formule est $\text{Cu}^2\text{S} + 3\text{Ag}^2\text{S}$ et qui, comme les sulfures doubles artificiels, est cristallisée dans le système régulier.

L'euchairite, découverte par Berzélius, a pour formule $\text{Cu}^2\text{Se} + \text{Ag}^2\text{Se}$; Domeyko (2) a rencontré, dans des minerais provenant du Chili, des polysélénitures dans lesquels le séléniture d'argent et le séléniture de cuivre étaient associés dans des proportions différentes et variables suivant les différents échantillons qu'il a analysés.

Ces observations, quoique incomplètes, confirment les résultats fournis par les analyses des sélénitures doubles artificiels.

(1) G. ROSE, *Annales des Mines*, 3^e série, t. VI.

(2) *Annales des Mines*, 6^e série, t. V, p. 458; *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 408.

IV. — Tellurures d'or. — Tellurures doubles d'or et d'argent. — Tellure cristallisé.

Il résulte de l'énumération de minéraux tellurifères que j'ai présentée plus haut (p. 253) que, si le tellurure d'or se rencontre dans la nature, c'est une espèce minérale très-rare ; on le trouve plus habituellement combiné au tellurure d'argent. Or, les analyses de ces tellurures doubles conduisent à admettre que, dans un grand nombre de ces composés (*petzites*), le tellurure Ag^2Te est associé à un tellurure d'or de même formule ; elles font prévoir que ces deux tellurures peuvent se combiner en toutes proportions.

Il était donc probable que ces deux composés devaient prendre naissance dans des conditions identiques et qu'on devait pouvoir obtenir par le procédé de préparation du tellurure d'argent non-seulement le tellurure d'or Au^2Te ($\text{Au} = 98$), mais encore des combinaisons de ces deux corps analogues à celles qu'on a rencontrées dans la nature. C'est ce que l'expérience a confirmé.

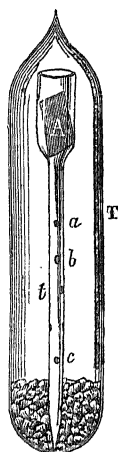
Pour la préparation du tellurure d'or, j'ai dû modifier la disposition de l'appareil déjà décrit, à cause des propriétés particulières de ce composé.

1. *Tellurure d'or.* — En faisant passer sur des lames d'or des vapeurs de tellure diluées dans un gaz inerte, on n'obtient jamais un tellurure d'or cristallisé. Ce composé prend naissance à une température voisine du rouge ; il fond à la surface des lames au fur et à mesure de sa formation ; en outre, c'est un composé peu stable, il se décompose à une température voisine de celle à laquelle il prend naissance ; au rouge vif, il est intégralement décomposé. Avec l'appareil décrit ci-dessus, il est impossible de régler assez exactement la température pour éviter la fusion et même la décomposition du tellurure d'or.

La principale difficulté provient de ce que la température à laquelle il faut porter le métal pour éviter la condensation du tellure à sa surface est extrêmement voisine du point de fusion du tellurure. Le seul moyen de tourner cette difficulté est de chauffer l'or et le tellure

dans le vide; on détermine ainsi la combinaison sans atteindre la fusion du composé. On obtient, dans ces conditions, un tellurure d'or cristallisé. Voici la disposition qui m'a paru la plus convenable pour cette opération (*fig. 1*).

Fig. 1.



Une lame d'or A est exposée à l'action des vapeurs de tellure dans un tube T, scellé à la lampe, dans lequel on a fait le vide aussi complètement que possible; elle est placée dans une espèce d'entonnoir à l'extrémité d'un tube *t*, de petit diamètre, percé d'ouvertures sur toute sa longueur. Cet appareil est disposé verticalement dans un tube de fer fermé à sa partie inférieure et plongé dans un bain de vapeurs de soufre. Le tellure, placé dans la partie inférieure du tube T, se sublime dans le vide à une température notablement inférieure à 440 degrés; mais la température de l'ébullition du soufre est celle qui m'a paru la plus convenable et la plus commode pour transformer la lame d'or placée dans la vapeur de tellure en tellurure cristallisé.

Il faut cependant encore, pour éviter la fusion du composé, prendre la précaution de ménager l'arrivée de la vapeur de tellure au contact de la lame d'or. C'est pour cela que cette lame n'est pas placée directement dans l'atmosphère des vapeurs de tellure. Toutes les vapeurs qui peuvent traverser les ouvertures *a*, *b*, *c*, ... sont absorbées par la lame d'or; il n'y a aucun dépôt de tellure dans l'intérieur du tube *t*;

mais la plus grande partie de ces vapeurs se condense sur la paroi externe de ce tube.

Si l'on emploie une lame d'or d'une assez grande longueur et qu'on la dispose vers la partie supérieure du tube de fer de manière que toutes ses parties ne soient pas à la même température, il n'est pas rare de trouver à la partie inférieure du tellurure d'or fondu, plus haut du tellurure d'or cristallisé, et enfin un peu au-dessus du tellure également cristallisé.

On n'obtient jamais, dans chaque opération de ce genre, qu'un très-petit nombre de cristaux, mais tous sont d'une très-grande netteté et assez volumineux pour être mesurés; leurs faces sont dépourvues de stries et douées d'un grand pouvoir réflecteur; ce sont des octaèdres réguliers, également bien développés dans toutes les directions; ils sont d'une couleur de bronze foncée. Il n'est pas possible de les confondre avec les cristaux de tellure qui se déposent souvent dans leur voisinage. Ceux-ci sont d'un blanc d'argent très-éclatant et appartiennent au système hexagonal. Ainsi, par une méthode dont le principe est évidemment le même que celui de la préparation des sulfures, sélénures et tellurures d'argent et de cuivre, il est possible de préparer un tellurure d'or dont la forme cristalline est identique à celle de ces composés. Il reste à montrer que le tellurure d'argent et le tellurure d'or ainsi obtenus peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions.

2. *Petzites artificielles.* — La fusion des deux tellurures en diverses proportions, suivie d'une décantation, ne m'a jamais donné de tellurures cristallisés; mais, en exposant à l'action des vapeurs de tellure des alliages d'or et d'argent de différentes compositions, j'ai réalisé simultanément la formation des deux tellurures, leur combinaison et la cristallisation du tellurure double.

La grande fusibilité des tellurures doubles lorsque l'or domine dans les alliages oblige à employer la méthode décrite plus haut pour le tellurure d'or.

Mais, la fusibilité de ces composés diminuant à mesure que la proportion d'argent augmente, il suffit de faire passer sur les alliages riches en argent, maintenus à une température convenable indiquée par l'expé-

rience même, des vapeurs de tellure diluées dans un courant de gaz inerte. C'est par ce procédé que l'on obtient les cristaux les mieux formés; ils prennent naissance et se développent de la même façon que ceux de sulfure d'argent.

On obtient ainsi des cristaux très-brillants, d'un beau noir de jais. Quelle que soit la composition de l'alliage, ces cristaux ont identiquement la même forme : ce sont des dodécaèdres rhomboïdaux.

Pour déterminer leur composition, on dissout un poids déterminé de ces cristaux dans l'acide nitrique; l'or seul reste inattaqué. Après avoir précipité l'argent à l'état de chlorure, on dose le tellure au moyen de l'acide sulfureux.

Les résultats indiqués ci-après ont été obtenus avec des cristaux isolés avec soin des lames d'alliage d'or et d'argent sur lesquelles ils ont pris naissance. J'ai mis en regard les nombres qui expriment la composition des cristaux et ceux qui expriment la composition de l'alliage dont ils proviennent.

I. Le rapport de l'or à l'argent dans l'alliage étant 1 : 1,10, j'ai trouvé, pour la composition du tellure :

Or.....	30,82	1,00
Argent.....	36,84	1,19
Tellure.....	<u>31,96</u>	
	99,62	

La formule $(Au^2 + 2Ag^2)Te$ exigerait :

Or.....	32,46	
Argent.....	35,76	
Tellure.....	<u>31,78</u>	
	100,00	

II. Le rapport de l'or à l'argent dans l'alliage étant 1 : 1,61, le tellure avait pour composition :

Or.....	19,58	1,00
Argent.....	44,16	2,25
Tellure.....	<u>35,15</u>	
	98,89	

La formule $(\text{Au}^2 + 4\text{Ag}^2)\text{Te}$ exigerait :

Or.....	20,67	
Argent.....	45,57	
Tellure.....	33,76	
		<u>100,00</u>

III. Le rapport de l'or à l'argent dans l'alliage étant 1 : 2,61, j'ai trouvé, pour la composition du tellurure :

Or.....	11,40	1,00
Argent.....	52,10	4,57
Tellure.....	34,85	
	<u>98,35</u>	

La formule $(\text{Au}^2 + 8\text{Ag}^2)\text{Te}$ exigerait :

Or.....	11,98	
Argent.....	52,81	
Tellure.....	35,21	
		<u>100,00</u>

IV. Le rapport de l'or à l'argent dans l'alliage étant 1 : 4,33, le tellurure avait pour composition :

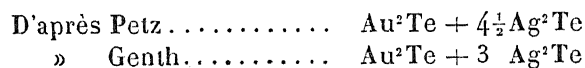
Or.....	8,12	1,00
Argent.....	55,28	6,70
Tellure.....	35,10	
	<u>98,50</u>	

La formule $(\text{Au}^2 + 12\text{Ag}^2)\text{Te}$ exigerait :

Or.....	8,43	
Argent.....	55,77	
Tellure.....	35,80	
		<u>100,00</u>

Ces nombres permettent de conclure qu'il existe un tellurure d'or dont la composition est exprimée par la formule Au^2Te ; il a d'ailleurs été obtenu à l'état de liberté par le procédé indiqué ci-dessus.

La petzite que l'on trouve dans la nature a pour formule :

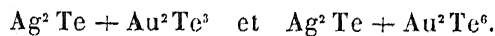


Elle a donc même composition chimique que les composés décrits ci-dessus et doit être envisagée comme une combinaison en proportions variables de deux tellurures isomorphes, ce qui explique la divergence des résultats fournis par les analyses d'échantillons divers.

3. *Essais de reproduction des autres tellurures d'or.* — Le tellurure d'or, qui a pour formule Au^2Te , n'est probablement pas la seule combinaison de l'or et du tellure. En précipitant une dissolution de chlorure d'or par du tellure de potassium, on obtient, d'après Berzélius, « un tellurure d'or qui par sa composition correspond à l'acide aurique; en outre, dans l'*or graphique*, l'or est combiné avec une proportion double de tellure, de manière à former un telluride hyperaurique qui est uni à du tellure argentique; ce dernier joue le rôle de base ».

Mais le composé désigné sous les noms d'*or graphique*, de *sylvanite*, est loin d'avoir une composition constante; il suffit, pour s'en convaincre, de jeter les yeux sur les analyses de ce minéral par Klaproth ⁽¹⁾ et par Petz ⁽²⁾.

Aussi, depuis Berzélius, a-t-on changé plusieurs fois la formule de constitution de la sylvanite; d'après Dana, elle serait $Au^2Te^3 + Ag^2Te^3$. L'existence d'un tellurure d'argent ayant pour formule Ag^2Te^3 est incompatible avec toutes les analogies du tellure; il est plus vraisemblable d'admettre dans la sylvanite, avec Berzélius, le tellurure Ag^2Te . Mais alors, d'après les analyses citées ci-dessus, les formules des différentes variétés de sylvanite seraient comprises entre



Dans la variété appelée *mullérine* (tellure blanc), l'argent et le tellure sont remplacés par des quantités respectivement équivalentes de

(1) *Annales de Chimie*, t. XXV, p. 273 et 327.

(2) *Annales des Mines*, 4^e série, t. III, p. 848.

plomb et d'antimoine. On peut rapprocher de ces espèces minérales la *calavérite*, qui, d'après Genth, aurait pour formule Au^2Te^4 .

Toutes ces considérations font prévoir l'existence de tellurures plus riches en or que celui que j'ai préparé ci-dessus. Si l'on peut reproduire ces tellurures, il est probable que l'on reproduira la sylvanite par un procédé analogue.

J'ai déjà fait un grand nombre d'expériences sur ce sujet; mes recherches ne sont pas terminées, mais j'ai obtenu quelques résultats assez importants pour pouvoir être mentionnés ici.

Je ne pouvais espérer parvenir au résultat en essayant de fixer le tellure sur l'or par la méthode que j'ai décrite ci-dessus; tous les cristaux ainsi obtenus ne contiennent que le tellure d'or Au^2Te . J'ai alors essayé la préparation des tellurures d'or par voie humide, en suivant la marche indiquée par Berzélius.

J'ai d'abord repris l'analyse du précipité de tellure amorphe auquel ce chimiste a attribué la formule Au^2Te^3 . Quand on précipite du chlorure d'or, aussi neutre que possible, au moyen d'une dissolution de tellure de potassium, le précipité n'a jamais une composition constante; le tellure d'or est mélangé de tellure amorphe, dont la proportion varie suivant la richesse en tellure du tellure de potassium employé.

Les deux précipités ne peuvent être séparés: ils sont tous deux amorphes, de même couleur et attaquables par les mêmes réactifs. On ne parvient à les distinguer l'un de l'autre qu'en les faisant cristalliser. Si l'on maintient ce précipité complexe, à la température de 100 degrés en tubes scellés, en contact avec une dissolution de tellure de potassium riche en tellure, il se transforme intégralement en cristaux: les cristaux de tellure sont d'un blanc d'argent très-éclatant; ceux de tellure d'or sont vert jaunâtre.

La présence du tellure en dissolution dans l'alcali est nécessaire pour obtenir la cristallisation du tellure et du tellure d'or: je me suis assuré, en effet, que le précipité ne subissait aucune transformation dans une dissolution alcaline pure.

Mais le rôle du tellure de potassium dans cette opération ne se borne pas à une simple transformation d'une substance amorphe en une substance cristallisée, car la dissolution perd peu à peu sa couleur

rouge intense; elle dépose du tellure qui concourt non-seulement à l'accroissement des cristaux de tellure déjà formés, mais aussi à l'accroissement des cristaux de tellurure d'or.

Toutefois, l'accroissement de ces derniers exige un temps très-long; ceux que j'ai obtenus ne sont pas mesurables. Je me bornerai donc à signaler ici la formation des cristaux de tellurure d'or, ainsi que l'enrichissement en tellure de ces cristaux dans une dissolution de tellurure de potassium. Quelle sera la composition de ces cristaux quand ils cesseront de fixer du tellure? C'est ce que je tâcherai de faire connaître dans un prochain Mémoire. Peut-être ce même procédé permettra-t-il en outre de faire cristalliser simultanément ces tellurures d'or avec le tellurure d'argent, et de fixer ainsi la composition et la forme cristalline de la sylvanite.

Tellure cristallisé. — Le tellure cristallisé accompagne les tellurures d'or dans la plupart de leurs gisements; toute préparation des tellurures d'or susceptible d'être utilisée pour expliquer le mode de formation de ces composés dans la nature doit fournir, en même temps que du tellurure d'or, du tellure cristallisé. Les deux modes de préparation que j'ai indiqués ci-dessus satisfont à cette condition.

Les cristaux de tellure déposés par sublimation sont des prismes à six ou à douze faces, surmontés d'une pyramide hexagonale.

J'ai trouvé : pour l'angle de la pyramide, $130^{\circ}28'$; pour l'angle d'une face de la pyramide avec la face correspondante du prisme, $147^{\circ}13'$.

Les cristaux obtenus en maintenant à 100 degrés en tube scellé du tellure amorphe dans une dissolution de tellurure de potassium présentent les mêmes faces et les mêmes angles que les précédents.

Une dissolution de tellurure de potassium exposée à l'action ménagée de l'air fournit également des cristaux de tellure; j'en ai obtenu de très-volumineux en abandonnant dans une atmosphère tranquille et froide une dissolution de tellurure alcalin, riche en tellure, enfermée dans un flacon dont le bouchon était muni d'un tube de très-petit diamètre.

A mesure que l'air se renouvelle dans le flacon, le tellure se dépose, à la surface de la dissolution, en cristallisant; les cristaux s'accroissent d'une manière continue; ils restent adhérents aux couches superficielles jusqu'à ce que leur poids les entraîne au fond du flacon.

Ces cristaux simulent des tétraèdres doubles, emboîtés les uns dans les autres de façon à rappeler les chapelets de cristaux de silicium. Le cristal terminal est seul libre; il porte un pointement à trois faces très-brillantes, dont les angles sont mesurables avec précision.

J'ai trouvé pour cet angle $71^{\circ}48'$.

Les cristaux de tellure natif sont des prismes hexagonaux surmontés d'une pyramide à six faces, dont le sommet est remplacé par un plan également incliné sur les faces latérales; l'angle d'une face de la pyramide avec la face correspondante du prisme est :

D'après G. Rose.....	$146^{\circ}56'$	Moyenne.
D'après Phillips.....	$147^{\circ}36'$	$147^{\circ}16'$

J'ai trouvé, sur des cristaux artificiels parfaitement nets, $147^{\circ}13'$.

V. — Argent rouge.

Après avoir préparé à l'état cristallisé le sulfure d'argent, le sulfure de cuivre, ainsi que les combinaisons de ces sulfures entre eux, j'ai essayé d'appliquer le même procédé à la préparation des nombreuses combinaisons du sulfure d'argent avec le sulfure d'arsenic ou le sulfure d'antimoine.

En faisant passer, dans les conditions que j'ai précédemment indiquées, un courant de vapeurs de soufre sur des combinaisons d'argent et d'arsenic ou d'argent et d'antimoine, il ne m'a pas été possible de transformer ces alliages en sulfures doubles cristallisés. Dans la plupart de mes essais, le sulfure d'argent cristallisait seul en se séparant de l'autre sulfure; dans d'autres cas, les deux sulfures fondaient ensemble au moment de leur formation et restaient amorphes après leur solidification.

Au lieu de faire cristalliser ces composés dans un courant de vapeurs de soufre, je les ai fait cristalliser dans un bain de soufre: c'est la disposition si souvent employée avec succès pour faire cristalliser des substances d'une faible solubilité (¹).

L'expérience réussit bien avec le soufre, mais elle donne de meilleurs

(¹) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Leçon faite à la Société chimique de Paris*; 1863.

résultats quand on remplace le soufre par le sulfure d'arsenic ou le sulfure d'antimoine comme matière dissolvante.

J'ai obtenu ainsi :

La proustite.....	$3\text{Ag}^2\text{S}, \text{AsS}^3$
L'argyritrose.....	$3\text{Ag}^2\text{S}, \text{SbS}^3$

Ces deux variétés d'argent rouge s'obtiennent dans les mêmes conditions expérimentales; je me bornerai donc à décrire la préparation de l'une d'elles, la proustite.

1. *Emploi du soufre comme dissolvant.* — L'argent et l'arsenic, pris en proportions convenables pour former le composé $3\text{Ag}^2\text{S}, \text{AsS}^3$, sont portés au rouge dans un creuset de porcelaine avec un poids de soufre supérieur à celui qui est indiqué par cette formule; l'opération est prolongée jusqu'au moment où tout le soufre en excès a disparu. On obtient ainsi un culot ayant, comme je m'en suis assuré, la composition de l'argent rouge. La masse, pulvérisée aussi finement que possible, est introduite avec du soufre dans un tube de verre à parois résistantes. Ce tube, recourbé comme un tube de Faraday, est fermé à la lampe après avoir été purgé d'air aussi complètement que possible. On le maintient pendant trois ou quatre jours à la température d'ébullition du soufre, en laissant l'appareil revenir à la température ordinaire pendant la nuit. Ces variations de température sont évidemment favorables, sinon nécessaires, à la formation et à l'accroissement des cristaux. On fait ensuite distiller le soufre en excès, en maintenant l'une des branches du tube à la température ordinaire et portant l'autre à la température de l'ébullition du mercure.

Le culot d'argent rouge ainsi débarrassé du soufre en excès est recouvert de cristaux transparents d'un beau rouge rubis. Quoique les cristaux soient microscopiques, on peut cependant reconnaître sur la plupart d'entre eux la forme d'un prisme hexagonal.

2. *Emploi du sulfure d'arsenic comme dissolvant.* — Dans un tube fermé à l'une de ses extrémités on introduit du sulfure d'argent avec une quantité de sulfure d'arsenic supérieure à celle qui est nécessaire pour former l'argent rouge; on le ferme à la lampe après y avoir fait le vide, et on le porte à 440 degrés. A cette température, la

combinaison des deux sulfures s'effectue progressivement, et le sulfure d'argent n'est transformé en argent rouge qu'au bout d'un temps très-long. En fondant préalablement le sulfure d'arsenic avec du soufre, on ralentit encore la combinaison des deux sulfures; cette disposition est particulièrement favorable à l'accroissement des cristaux.

Si l'on chasse le sulfure d'arsenic et le soufre en excès par distillation, comme dans le cas précédent, il reste un culot d'argent rouge présentant des géodes tapissées de cristaux rouge rubis, transparents et mesurables. Les cristaux ainsi obtenus présentent le même aspect que ceux de l'argent rouge de la nature; on y distingue nettement le groupement décrit par Mohs; comme leurs faces sont rugueuses, je n'ai pas encore pu les mesurer avec assez d'exactitude pour comparer leurs angles avec ceux des cristaux naturels.

CHAPITRE II.

MERCURE, ZINC, CADMIUM ET PLOMB.

I. — Sélénure et tellure de mercure.

1. *Sélénure de mercure.* — La modification vitreuse du sélénium (densité, 4,26) obtenue en refroidissant rapidement du sélénium fondu se combine directement au mercure à la température ordinaire. En effet, broyé au contact du mercure, le sélénium s'éteint lentement et forme un amalgame plastique, blanc d'étain; abandonné à lui-même, cet amalgame perd peu à peu son aspect métallique et sa plasticité, il devient noir et pulvérulent. La transformation est beaucoup plus rapide sous l'action de la chaleur: chauffé en tube scellé vers 400 degrés dans le vide, la matière se change en quelques instants en une poudre noire dont le volume est notablement supérieur au volume primitif. L'excès de mercure ou de sélénium s'est séparé, et la combinaison ainsi formée contient 1 équivalent de mercure pour 1 équivalent de sélénium; sa densité est 8,165.

Le sélénium granulaire (densité, 4,78), obtenu en portant rapidement à 100 degrés le sélénium rouge, ne se combine pas au mercure à la température ordinaire; broyé au contact du métal, il n'éprouve aucune altération; si l'on élève graduellement la température du mélange, la plus grande partie du mercure distille avant d'avoir atteint la température à laquelle la combinaison prend naissance. Mais, en maintenant pendant vingt-quatre heures à 440 degrés en tube scellé cette variété de sélénium avec un grand excès de mercure, et séparant ensuite l'excès de mercure par distillation à 360 degrés, on parvient à former le séléniure obtenu ci-dessus.

La modification vitreuse, celle que l'on emploie habituellement, contient presque toujours du sélénium granulaire; aussi, lorsqu'on porte à 400 degrés environ un amalgame de sélénium à équivalents égaux, on obtient du séléniure de mercure amorphe contenant un excès de sélénium; on s'en débarrasse en maintenant à 360 degrés le séléniure dans le vide.

Le séléniure de mercure tel qu'il vient d'être préparé est amorphe; porté au rouge dans un tube de verre traversé par un courant de gaz inerte, il se sublime rapidement et se dépose sur les parties froides du tube en un enduit cristallisé, noir, brillant.

Les cristaux ainsi obtenus ne sont pas assez nets pour être mesurés, mais on peut obtenir des cristaux mesurables en sublimant ce composé dans le vide en tube scellé. A 440 degrés, la transformation est lente; je suis arrivé plus rapidement au résultat en disposant l'appareil de la façon suivante.

Le tube contenant le séléniure de mercure est placé verticalement dans l'axe d'un creuset fermé, dont la partie inférieure est portée au rouge naissant au moyen d'un fort bec Bunsen; le creuset est placé au centre d'une enveloppe cylindrique en terre, largement ouverte à sa partie inférieure pour donner passage à la flamme et percée d'un trou à sa partie supérieure pour laisser échapper les gaz de la combustion. Le séléniure de mercure est ainsi placé dans une atmosphère dont les différentes couches sont à des températures décroissantes de bas en haut; il peut être maintenu dans des conditions identiques pendant un temps très-long. Ce sont là évidemment les circonstances les plus favorables à l'accroissement des cristaux.

Après quatre ou cinq heures de chauffe, la matière s'est complètement sublimée; elle est venue se déposer à 2 ou 3 centimètres de la partie inférieure du tube, formant une géode tapissée de beaux cristaux faciles à isoler.

Analyse. — J'ai dit que le sélénium et le mercure se combinent à équivalents égaux; voici comment on peut l'établir.

Si l'on porte au rouge un mélange intime de sélénure de mercure et de cuivre pulvérulent, le mercure est intégralement mis en liberté; le sélénium forme avec le cuivre une combinaison inaltérable à cette température. Le mélange de sélénure et de cuivre est placé au fond d'un tube de verre peu fusible, de 5 millimètres de diamètre environ; on dispose à la suite une colonne de cuivre de 3 à 4 centimètres de longueur; le tube est recourbé en forme d'U à son extrémité ouverte. L'appareil étant disposé sur une grille comme pour une analyse organique, on élève lentement la température jusqu'au rouge sombre; au bout d'une demi-heure, l'opération est terminée. Le mercure, mis en liberté, s'est condensé dans la courbure du tube; il ne s'en est pas échappé de l'appareil, car une ampoule renfermant de l'argent grenailé, réunie au tube pendant la durée du chauffage, n'a pas changé de poids.

La partie du tube contenant le mercure est isolée du reste de l'appareil; le poids de sélénium se déduit du poids de mercure condensé.

L'analyse ainsi faite conduit à la formule HgSe :

	Trouvé.	Calculé.
Mercure.	71,63	71,42
Sélénium par différence.	28,37	28,58
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Les analyses du sélénure naturel conduisent à une formule voisine de HgSe ($\text{Hg}^{\circ}\text{Se}^{\circ}$, suivant Dana).

Berzélius admettait l'existence de deux sélénures de mercure (1).
« L'amalgame au minimum de sélénium se présente sous forme d'une

(1) *Traité de Chimie*, 2^e édit., t. II, p. 512.

masse solide d'un blanc d'étain; quand on le chauffe, il se sublime en feuilles brillantes, sans entrer en fusion. Si l'on ajoute plus de sélénium, l'excès de ce métal se volatilise d'abord, puis il se sublime une masse grise cristalline, qui paraît être du séléniure de mercure au maximum, et enfin du séléniure de mercure au minimum. »

Le séléniure de mercure au maximum n'est autre que HgSe mélangé de sélénium libre. A la pression ordinaire, ces deux corps se subliment à la même température et se déposent simultanément; mais, si on porte le mélange à 360 degrés dans le vide en tube scellé, le sélénium distille seul.

Quelles que soient les proportions de sélénium et de mercure que l'on chauffe au rouge sombre, à la pression ordinaire dans un gaz inerte ou dans le vide en tube scellé, si l'on isole le sélénium ou le mercure libre par sublimation dans le vide à 360 degrés, on n'obtient jamais que le séléniure HgSe.

Les cristaux de séléniure de mercure sont gris de fer; leurs faces sont parfaitement réfléchissantes et dépourvues de stries. Ils appartiennent au système régulier; ce sont des cubo-octaèdres maclés parallèlement à l'une des faces de l'octaèdre régulier a' ; l'axe d'hémitropie est perpendiculaire à cette même face. J'ai trouvé en effet sur plusieurs cristaux, pour l'angle rentrant formé par deux faces a' , $140^{\circ}52'$; dans l'octaèdre transposé d'Haüy, on trouve $140^{\circ}54'$. Mais, sur le plus grand nombre des cristaux, l'angle rentrant est de $164^{\circ}14'$; il est formé par la face p de l'un des cristaux avec la face a' de l'autre (angle calculé, $164^{\circ}12'$).

Fréquemment, ces cubo-octaèdres se présentent en longs prismes, par suite du développement exagéré des faces d'une des zones de l'octaèdre parallèle au plan de macle. J'ai trouvé pour les angles, dans cette zone :

	Mesurés.	Calculés.
pa'	$54^{\circ}.44'$	$54^{\circ}.44'$
pa'	125.19	125.16
$a'a'$	109.26	109.28
$a'a'$	70.34	70.32
Angle rentrant.....	164.14	164.12

Le séléniure de mercure cristallisé a pour densité 8,21.

Dans la nature, ce composé se rencontre en masse compacte, grenue, sans indice de clivage; sa densité est comprise entre 7,1 et 7,34.

2. *Tellurure de mercure.* — Le tellure s'amalgame comme le sélénium, mais, lorsqu'on chauffe cet amalgame dans un gaz inerte à la pression atmosphérique ou dans le vide en tube scellé, le mercure se sépare complètement du tellure par distillation; aussi, d'après Klaproth et d'autres expérimentateurs, le mercure ne se combinerait pas au tellure.

J'ai obtenu cependant un tellurure de mercure par la combinaison directe des vapeurs des deux éléments vers 800 degrés.

Deux nacelles, contenant l'une le tellure, l'autre le mercure, sont disposées, la première au centre, la deuxième vers l'une des extrémités d'un tube de porcelaine placé dans un fourneau à réverbère. Après avoir chassé l'air de l'appareil par un courant d'hydrogène, on chauffe le tellure de manière à le volatiliser; quelques charbons placés au-dessous de la nacelle contenant le mercure le réduisent en vapeurs qui, entraînées par le courant d'hydrogène, arrivent au contact du tellure; la combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur; elle est accompagnée de petites explosions qui permettent de suivre la marche de la réaction et de régler l'arrivée des vapeurs mercurielles. On obtient ainsi une poudre noire, amorphe, imprégnée de mercure libre; pour la purifier, il suffit de la chauffer à 360 degrés dans un courant de gaz inerte; néanmoins, à cette température, elle se décompose en partie, car le courant gazeux entraîne indéfiniment du mercure.

Chauffé dans le vide en tube scellé, le tellurure de mercure se sublime et cristallise sur les parties froides du tube; pour avoir des cristaux mesurables, il est nécessaire d'effectuer la volatilisation avec une très-grande lenteur. C'est à la température de l'ébullition du mercure que l'on obtient le meilleur résultat. La masse s'agglomère et se recouvre à sa surface libre de cristaux noirs, brillants, isolés les uns des autres.

Quoique la matière ait été soigneusement débarrassée du mercure en excès, des gouttelettes mercurielles se déposent sur les parties froides de l'appareil, pendant la sublimation. Ce fait prouve, une fois de plus, que le tellurure de mercure se décompose à 360 degrés.

Analyse. — La méthode d'analyse est celle qui a été appliquée au sélénium de mercure. Chauffé au rouge avec du cuivre pulvérulent, le tellure est totalement décomposé et le mercure seul distille. Le poids du mercure mis en liberté, retranché de celui du tellure, donne le poids de tellure avec lequel il était combiné.

Ne pouvant disposer que d'un très-petit nombre de cristaux, j'ai dû employer pour cette analyse le tellure amorphe, soigneusement débarrassé de mercure libre. J'ai toujours trouvé un poids de mercure un peu inférieur à celui que l'on déduit de la formule HgTe : c'est la conséquence de la décomposition du tellure de mercure à 360 degrés. Néanmoins, les nombres obtenus diffèrent assez peu du nombre théorique pour ne laisser aucune incertitude sur la formule de ce composé.

Le tellure de mercure présente une grande ressemblance avec le sélénium; il est gris d'acier; ses faces, parfaitement polies, sont très-réfléchissantes. Quoique notablement déformés par l'extension de certaines faces, les cristaux ont conservé la symétrie du système régulier; ils ont pour forme dominante l'octaèdre a' et sont terminés par la face p du cube.

J'ai trouvé pour les angles :

$a' a'$	109° 29'
$a' p$	125° 16'

Dans la nature, ce composé n'a été rencontré qu'à l'état de mélange avec des minéraux étrangers ⁽¹⁾; sa forme cristalline est encore inconnue. Genth lui attribue, d'après ses analyses, la formule HgTe .

II. — Séléniums et tellures de zinc et de cadmium.

1. *Sélénium de zinc.* — D'après Berzélius, le zinc se combine avec le sélénium beaucoup plus facilement qu'avec le soufre; néanmoins la combinaison ne s'effectue qu'à une température supérieure à celle de la

(¹) G. ROLLAND, *Annales des Mines*, 1878.

volatilisation du sélénium, de sorte que, quand on chauffe graduellement à l'abri de l'air un mélange de tournure de zinc et de sélénium, ce dernier corps fond, s'étale à la surface du zinc, puis distille, ne laissant qu'une légère couche jaune citrin de séléniure de zinc. Berzélius n'a pas poussé plus loin ses recherches sur cette combinaison.

J'ai préparé le séléniure de zinc amorphe en faisant arriver avec lenteur des vapeurs de sélénium diluées dans un gaz inerte sur du zinc chauffé au rouge sombre dans un tube de porcelaine. La disposition qui m'a paru la plus commode pour amener les vapeurs de sélénium au contact du zinc est de faire passer un courant très-lent d'hydrogène sur du sélénium chauffé à 400 degrés environ. Dans ces conditions, le séléniure de zinc se forme progressivement; un regard en verre à faces parallèles, placé à l'une des extrémités du tube, permet de suivre tous les détails de la réaction. A des intervalles de temps très-rapprochés, la partie du tube qui est portée au rouge sombre s'illumine brusquement, en même temps qu'une vive décrépitation projette au loin le séléniure formé; cette combinaison est donc accompagnée d'une grande élévation de température.

Le séléniure ainsi préparé est une poudre jaune-paille, amorphe, très-volumineuse; on la débarrasse du sélénium avec lequel elle est mélangée, en la chauffant à 400 degrés environ dans un courant d'hydrogène.

Le procédé par lequel MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ont fait cristalliser le sulfure de zinc à haute température permet également d'obtenir le séléniure de zinc à l'état cristallisé. En effet, chauffée au rouge vif dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène, la poudre amorphe, débarrassée du sélénium en excès, se volatilise sans entrer en fusion.

Un courant très-lent d'hydrogène donne un léger nuage, insuffisant pour masquer complètement l'éclat du tube porté au rouge vif. En même temps, on voit se former rapidement un anneau adhérent à la région où le tube n'est plus à une température assez élevée pour paraître lumineux. Cet anneau se resserre rapidement; il est constitué par un lacis de cristaux de séléniure de zinc, dont quelques-uns sont assez longs pour traverser le tube dans toute sa longueur. Si l'opération est prolongée pendant une heure, on n'aperçoit plus la partie

chaude du tube qu'à travers quelques ouvertures étroites que laissent entre eux les cristaux.

Un courant rapide d'hydrogène produit dans l'intérieur du tube une fumée épaisse et noire qui masque à peu près complètement l'éclat de la partie chaude du tube; en même temps, le séléniure se dépose à l'état amorphe vers l'extrémité du tube par où s'échappe le courant gazeux. L'hydrogène joue donc dans la cristallisation du séléniure de zinc le même rôle que dans la cristallisation du zinc oxydé ou du zinc sulfuré : le séléniure est réduit au rouge vif par l'hydrogène; il en résulte un mélange de vapeurs de zinc et d'hydrogène sélénié; quand ce mélange arrive avec lenteur dans les parties du tube où la température est moins élevée, une réaction inverse et totale a lieu; le zinc s'empare de nouveau du sélénium et l'hydrogène redevenu libre se dégage : il a servi d'agent minéralisateur.

L'emploi de l'hydrogène n'est pas absolument nécessaire pour obtenir le séléniure de zinc à l'état cristallisé; cette substance est sublimable à très-haute température, comme le sulfure de zinc, dans un gaz quelconque; toutefois, l'hydrogène permet d'opérer la volatilisation à température notablement plus basse et d'obtenir des cristaux plus volumineux qu'avec tout autre gaz.

Les cristaux de séléniure de zinc sont transparents, jaunes par réflexion, rouges par transparence; leurs faces sont remarquablement nettes et dépourvues de stries. Ils sont tous formés par un prisme hexagonal surmonté d'un pointement à trois faces rhombes, formant deux à deux des angles de 120 degrés. Leur aspect rappelle donc le prisme hexagonal surmonté d'un pointement rhomboédrique; mais des lames parfaitement transparentes, de $\frac{1}{8}$ de millimètre d'épaisseur, taillées parallèlement ou perpendiculairement à l'axe du prisme, ne présentent aucun phénomène de polarisation. Ces cristaux appartiennent donc au système régulier; le prisme hexagonal est formé par les faces b' , qui, sur le dodécaèdre rhomboïdal, supportent le pointement trièdre : ils sont donc identiques aux cristaux de blende.

La densité du séléniure de zinc à 15 degrés est 5,40.

Pour déterminer sa composition, les cristaux ont été dissous dans l'acide nitrique concentré, afin d'éviter tout dégagement d'hydrogène sélénié; après avoir évaporé à siccité pour chasser tout l'acide nitrique

libre, on a repris le résidu par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique; le sélénium a été précipité dans cette dissolution au moyen d'un courant d'acide sulfureux, et le zinc a été dosé au moyen du carbonate de soude.

L'analyse conduit à la formule $ZnSe$:

	Trouvé.	Calculé.
Zinc	44,90	45,20
Sélénium	54,40	54,80
	99,30	100,00

2. *Sélénure de cadmium.* — La formation directe de ce composé présente les mêmes difficultés que celle du sélénure de zinc. On ne peut, en effet, combiner directement le sélénium et le cadmium en chauffant ces deux corps à une température inférieure au rouge; le sélénium distille, en laissant le cadmium à peu près inattaqué, avant que le mélange ait acquis la chaleur nécessaire pour que la combinaison prenne naissance. Pour préparer le sélénure de cadmium il faut, comme pour le composé précédent, faire passer un courant d'hydrogène sélénié dilué dans l'hydrogène pur sur du cadmium porté au rouge naissant dans un tube de porcelaine. La combinaison s'effectue ainsi progressivement; elle est accompagnée d'éclairs, de décrépitations nombreuses. On retire du tube, après refroidissement de l'appareil, un produit qui, à première vue, ne paraît pas homogène; on y distingue une poudre brun marron volumineuse, amorphe, des lames couleur chocolat, d'une très-grande longueur, offrant une texture cristalline et des irisations d'un vif éclat. Ces parties, d'aspects si différents, ont cependant la même composition, comme je m'en suis assuré après les avoir triées avec soin. La présence du sélénure cristallisé au milieu du sélénium amorphe montre que le sélénure de cadmium cristallise dans l'hydrogène à une température bien moins élevée que le sélénure de zinc.

On le volatilise en effet au rouge sombre, et on le fait cristalliser en totalité à cette température dans un courant très-lent d'hydrogène pur. Quelles que soient les précautions employées pour obtenir une sublimation lente, on n'obtient jamais par ce procédé de cristaux isolés susceptibles d'être mesurés au goniomètre. Les cristaux ont l'apparence prismatique; ils sont réunis en très-grand nombre, parallèles à leurs

arêtes, et forment de larges lames striées dans deux directions rectangulaires. On retrouve encore ici des parties de deux couleurs différentes, les unes noir de jais, les autres brun rougeâtre, toutes d'un très-vif éclat.

En l'absence de mesures goniométriques, la transparence des cristaux en lames minces permet de chercher, par l'étude des propriétés optiques, quelques indications sur le système auquel on doit les rapporter.

L'examen au microscope entre deux prismes de Nicol dont les sections principales sont croisées montre que l'extinction de la lumière persiste toutes les fois que les stries sont rigoureusement parallèles ou perpendiculaires au plan de polarisation; dans tous les autres azimuts, les cristaux laissent passer une lumière jaune ou rouge de sang, suivant leur épaisseur.

La densité de ces cristaux est 5,80. La composition répond à la formule Cd Se. Elle a été déterminée d'une manière analogue à celle du composé précédent.

Le séléniure de cadmium n'appartient donc pas au système régulier comme le composé précédent. L'absence de franges dans la lumière convergente ne permet pas d'autre conclusion.

Il y a lieu de se demander, et je poursuis actuellement ces recherches, si cette différence dans le système cristallin de corps si voisins par l'ensemble de leurs propriétés est due aux circonstances dans lesquelles s'effectue la cristallisation.

3. Tellurure de zinc. — La préparation du tellurure de zinc cristallisé est beaucoup plus facile que celle des composés précédents. Si l'on chauffe graduellement à l'abri de l'air un mélange de tournure de zinc et de tellure pulvérisé, la combinaison s'effectue à une température comprise entre le point de fusion du zinc et celui du tellure; commencée en un point, elle se propage rapidement dans toute la masse, en produisant une sorte de déflagration comparable à celle que l'on obtient quand on projette du nitre dans un creuset porté au rouge.

Si l'on opère sur des poids de ces deux corps qui soient entre eux dans le rapport de leurs équivalents, il n'y a ni zinc ni tellure en excès; le produit de la combinaison est une substance grise, poreuse, facile à désagréger; sa poussière est d'un beau rouge cinabre. L'examen au

microscope montre qu'elle est intégralement composée de cristaux transparents, colorant la lumière qui les traverse en rouge-rubis foncé. Ces cristaux ont des faces d'un vif éclat, striées avec régularité dans deux directions inclinées entre elles de manière à figurer des rhombes; toutefois, leurs formes ne sont pas discernables; il faut avoir recours à la volatilisation dans l'hydrogène pour obtenir des cristaux mesurables.

Le tellurure de zinc est placé dans un tube de porcelaine traversé par un courant lent d'hydrogène; au rouge vif, si le courant gazeux est assez rapide, on voit se produire une fumée épaisse qui se dépose en fine poussière vers les extrémités du tube; une plus grande quantité d'hydrogène donne naissance à un nuage si intense, que la partie centrale du tube est presque complètement obscurcie.

Au contraire, un courant très-lent d'hydrogène produit une vapeur d'un bleu verdâtre qui illumine tout l'intérieur du tube; en même temps, on voit se former rapidement un anneau vers chaque extrémité du tube, au delà de la partie chauffée directement par le fourneau. La fumée brune qui se produit abondamment dans un courant rapide d'hydrogène est du tellurure de zinc amorphe. L'anneau formé dans un courant lent de ce gaz est constitué par des cristaux de tellurure de zinc, qui, au bout d'un certain temps, deviennent assez longs pour obstruer à peu près complètement le tube de porcelaine.

L'hydrogène joue donc dans la cristallisation du tellurure de zinc le même rôle que dans la cristallisation des deux composés précédents.

Le tellurure de zinc cristallisé se présente en cristaux transparents, volumineux et déterminables, rouge-rubis par transparence comme par réflexion. Ils sont formés d'un prisme hexagonal qui atteint quelquefois de grandes dimensions (5 millimètres de long, 1 millimètre de côté), surmonté d'un pointement à trois faces rhombes; ils ont l'aspect d'un rhomboèdre associé au prisme hexagonal α' . Toutefois, comme les angles dièdres du pointement sont de 120 degrés, l'étude des propriétés optiques peut seule décider s'ils appartiennent au système hexagonal ou au système régulier. La lumière polarisée parallèle n'est jamais dépolarisée par son passage à travers les cristaux quand ceux-ci sont taillés en lames minces, parallèlement ou perpendiculairement aux arêtes du prisme hexagonal. Le tellurure de zinc appartient donc au système régulier; l'ensemble du cristal constitue un

dodécaèdre rhomboïdal complet, mais la zone qui forme un prisme hexagonal s'est considérablement développée. C'est une des formes que l'on peut facilement obtenir en clivant la blende.

La densité de ces cristaux à 15 degrés est 6,34; leur composition, déterminée comme celle des composés précédents, répond à la formule $ZnTe$.

4. *Tellurure de cadmium*. — Le tellure et le cadmium se combinent, à équivalents égaux, à 500 degrés environ, avec un dégagement de chaleur notable, mais moindre que celui qui accompagne la formation du tellurure de zinc.

Le produit ainsi obtenu est amorphe et possède l'éclat métallique; chauffé dans un courant très-lent d'hydrogène, il se volatilise à une température moins élevée que le tellurure de zinc et forme des cristaux noirs dont les faces ont beaucoup d'éclat.

Ces cristaux ont, comme les précédents, l'apparence hexagonale, mais, comme eux, ils appartiennent au système régulier; outre les faces du dodécaèdre rhomboïdal qui forment le prisme hexagonal et le pointement trièdre, on y rencontre les faces de l'octaèdre régulier et celles du cube.

La densité de ces cristaux à 15 degrés est 6,20. La composition du tellurure de cadmium correspond à la formule $TeCd$; elle a été déterminée comme celle du tellurure de zinc.

III. — Sélénure et tellurure de plomb.

1. *Sélénure de plomb*. — Le sélénium et le plomb se combinent à une température supérieure au point de fusion du plomb. A l'état liquide, les deux corps se mélangent en toutes proportions; vers le rouge sombre, le mélange décrépité brusquement, le sélénium et le plomb s'unissent alors dans le rapport de leurs équivalents, et le sélénure se solidifie instantanément. Porté au rouge vif dans un courant d'hydrogène, le sélénure de plomb amorphe se volatilise et se dépose à l'état cristallisé sur les parties froides de l'appareil.

Le sélénure ainsi obtenu est gris de plomb, légèrement bleuâtre; il possède un vif éclat métallique.

Pour en faire l'analyse, j'ai dissous les cristaux dans l'acide nitrique; le plomb a été précipité par l'acide sulfurique dans la dissolution additionnée d'alcool. Dans la liqueur restante, débarrassée d'acide nitrique, le sélénium a été précipité par l'acide sulfureux. Le séléniure de plomb a pour formule PbSe :

	Trouvé.	Calculé.
Plomb.....	71,65	72,12
Sélénium.....	27,32	27,88
	<u>98,97</u>	<u>100,00</u>

La forme dominante des cristaux est le cube, sans modifications ni sur les angles ni sur les arêtes; ils se clivent avec netteté dans trois directions rectangulaires; toutefois, par suite de l'extension des faces d'une zone, les cristaux se présentent souvent en longs prismes rectangulaires.

H. Rose⁽¹⁾ a rencontré le séléniure de plomb pur parmi les séléniures du Harz oriental. Ce composé avait le même aspect que la galène; il était amorphe, dépourvu de clivages; sa formule était PbSe . Mais le séléniure de plomb se rencontre plus fréquemment à l'état de mélanges amorphes avec les séléniures d'argent, de cuivre ou de mercure.

J'ai essayé de préparer des séléniures doubles d'argent et de plomb à l'état cristallisé, par l'action des vapeurs de sélénium sur des alliages des deux métaux; l'élévation de température qui accompagne la formation du séléniure de plomb détermine la fusion du séléniure d'argent. En sublimant des combinaisons amorphes de séléniures de plomb et de mercure, le séléniure de mercure distille au-dessous de la température de volatilisation du séléniure de plomb.

2. *Tellurure de plomb.* — La préparation de ce composé ressemble en tous points à celle du séléniure de plomb. Chauffés ensemble à l'abri de l'air, le tellure et le plomb forment après leur fusion un mélange intime qui, vers 500 degrés, produit une brusque décrépitation

⁽¹⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. XXIX, p. 113.

et se solidifie instantanément. Cette combinaison est fusible au-dessus du rouge et volatile au rouge vif; on la fait cristalliser en la chauffant à cette température dans un tube de porcelaine traversé par un courant de gaz inerte qui facilite le transport des vapeurs dans les régions froides du tube.

Les cristaux ainsi obtenus ont une couleur blanche, légèrement jaunâtre, et un vif éclat métallique; ce sont des cubes volumineux (quelques-uns ont jusqu'à 5 millimètres de côté), groupés de façon à présenter l'aspect des cristallisations de bismuth; ils sont dépourvus de toute espèce de modification sur les angles comme sur les arêtes; ils présentent trois clivages rectangulaires.

L'analyse, faite comme celle du composé précédent, conduit à la formule PbTe :

	Trouvé.	Calculé.
Plomb.....	61,37	61,60
Tellure.....	37,96	38,40
	<u>99,33</u>	<u>100,00</u>

Le tellure de plomb rencontré par G. Rose dans l'Altaï était en masse compacte, de la couleur de l'étain, avec des reflets jaunâtres, clivable dans trois directions rectangulaires; c'était un mélange de tellure de plomb PbTe et de tellure d'argent Ag_2Te . L'altaïte des autres localités (Kara-Hissar, Californie) présente les mêmes caractères. Ce minéral paraît donc identique au tellure que j'ai décrit ci-dessus.

CHAPITRE III.

ARGENT, CUIVRE ET OR A L'ÉTAT FILIFORME.

L'argent, le cuivre et l'or natifs ont été rencontrés sous une forme particulière, connue des minéralogistes sous le nom d'*état filiforme*.

Dans le cours de mes recherches sur les sulfures, les sélénures et les tellures de ces métaux, j'ai pu assister à la formation de ces filaments et préciser les conditions de leur développement. La présence presque constante de l'argent, du cuivre et de l'or filiformes dans les gisements des sulfures, sélénures et tellures correspondants semble d'ailleurs indiquer que les circonstances dans lesquelles ils se sont produits dans la nature doivent présenter beaucoup d'analogies avec celles où je les ai vus se former; les expériences que je vais résumer peuvent fournir l'explication d'un fait qui, je crois, n'avait jamais été donné jusqu'ici.

1. *Argent filiforme*. — Le sulfure d'argent cristallisé est difficilement décomposable par la chaleur: j'ai constaté que dans un tube vide d'air il résiste à la température la plus élevée que puisse supporter le verre le moins fusible des laboratoires.

Il n'en est pas de même si le sulfure d'argent est porté à une haute température en présence de l'hydrogène; en effet, il suffit de chauffer du sulfure d'argent cristallisé pendant quelques heures vers 500 degrés, en tube scellé, dans une atmosphère d'hydrogène pur, pour constater que la réduction s'est effectuée en divers points de la masse. L'argent mis en liberté est sous forme de fils très-fins, semblables à l'argent filiforme de la nature.

Pour obtenir de beaux échantillons d'argent filiforme, j'ai réduit le sulfure d'argent cristallisé dans un courant d'hydrogène pur. La réduction commence au rouge naissant; mais il faut, pour accélérer l'opération, élever la température jusqu'au rouge vif.

Au début de la réduction, on voit émerger à la surface de chaque cristal de petits filaments métalliques. Les cristaux de sulfure paraissent éclater comme des grains d'amidon dans l'eau chaude; ils prennent la forme d'un cône dont le sommet est surmonté d'une houppe de fils d'argent. Peu à peu ces fils s'allongent, se groupent en larges rubans ondulés et striés longitudinalement; à mesure qu'ils croissent, ils se partagent à leur extrémité en filaments d'une extrême ténuité. L'argent se déroule ainsi peu à peu à la suite du premier filament qui a percé la surface du cristal.

Ce phénomène rappelle assez bien la formation des serpents de Pharaon par la combustion du sulfocyanure de mercure.

L'argent ainsi mis en liberté ne présente aucune trace de cristallisation; il a tout à fait l'aspect d'un métal étiré à la filière.

Quand on arrête la réduction avant la déformation complète des cristaux, on obtient des échantillons qui présentent la plus grande ressemblance avec les associations de sulfure d'argent et d'argent filiforme qu'on rencontre dans la nature.

La réduction dans l'hydrogène du sulfure d'argent cristallisé commence à la température de l'ébullition du soufre; elle produit toujours de l'argent filiforme, pourvu que la température à laquelle elle s'effectue soit comprise entre 440 degrés et le point de fusion du sulfure.

L'argent filiforme prend également naissance quand le sulfure d'argent est maintenu au rouge vif dans un courant d'azote chimiquement pur, mais il se développe beaucoup plus rapidement si l'atmosphère d'azote contient des traces d'hydrogène. Ce fait est important, car il permet de rendre compte de quelques particularités qui se sont présentées dans la préparation du sulfure d'argent.

J'ai dit, en effet, qu'il existe dans la préparation du sulfure d'argent cristallisé deux phases principales: dans la première, on obtient le sulfure en longs prismes hexagonaux formés par la superposition d'un grand nombre de cristaux microscopiques; dans la seconde, ces agglomérations de petits cristaux se transforment dans la vapeur de soufre en cristaux mesurables.

Il est facile de concevoir comment on peut obtenir à volonté du sulfure d'argent sous l'un ou l'autre de ces deux états lorsque la prépara-

tion du sulfure est effectuée dans une atmosphère d'azote préparé en présence des sels ammoniacaux (1).

Dès que quelques cristaux se sont formés, si l'on cesse de faire arriver la vapeur de soufre au contact du métal tout en continuant à faire circuler le courant d'azote, on ne tarde pas à voir apparaître des fils d'argent à la surface des cristaux. J'attribue cette réduction à des traces d'hydrogène qui se trouvent inévitablement mêlées à l'azote. Lorsque la vapeur de soufre arrive de nouveau au contact du métal, ces fils se transforment en sulfure, lequel fond par suite de la chaleur dégagée au moment de sa formation et cristallise par refroidissement. Si l'arrivée du soufre est de nouveau interrompue, de nouveaux fils d'argent se produisent; quand ceux-ci se transforment en sulfure au moment où l'on fait arriver du soufre dans l'appareil, ils donnent naissance à de nouveaux cristaux qui se placent au-dessus des premiers, en prenant la même orientation ou une orientation différente, ou qui forment le point de départ d'une branche latérale.

Mais, si la vapeur de soufre arrive d'une manière continue, en même temps que le courant d'azote passe avec rapidité, les cristaux sont soumis à l'action d'un mélange non homogène de gaz réducteur et de vapeur de soufre, qui produisent alternativement leurs effets, mais à des intervalles de temps très-courts; la réduction et la sulfuration s'accomplissent en plusieurs points, ce qui porte une grande masse de sulfure à sa température de fusion. Les points non réduits restent à une température relativement basse; ce sont autant de centres sur lesquels vient se solidifier tout le sulfure fondu. En prolongeant l'opération, on transformerait ainsi en un seul cristal tout le sulfure qui compose chaque prisme primitivement formé; on peut toujours la conduire assez lentement pour que ce cristal soit également bien développé dans tous les sens.

Le séléniure et le tellure d'argent cristallisés produisent de l'argent filiforme dans les mêmes conditions que le sulfure.

2. *Cuivre filiforme.* — Cette variété de cuivre natif s'obtient dans les mêmes conditions que l'argent filiforme, c'est-à-dire par la réduction

(1) Page 257.

du sulfure dans un courant d'hydrogène; cette réduction peut être complète, mais il est nécessaire d'atteindre la température du rouge clair. Le cuivre se présente alors sous forme de fils fins ou de rubans enroulés en spirales; sa formation permet de rendre compte de tous les détails observés dans la formation des cristaux de sulfure, de séléniure ou de tellurure de cuivre, ainsi que dans celle des cristaux de sulfures ou de séléniures doubles d'argent et de cuivre, car les sulfures doubles étudiés ci-dessus, chauffés dans l'hydrogène, se transforment en alliages filiformes d'argent et de cuivre.

3. *Or filiforme.* — L'action de l'hydrogène sur le tellurure d'or permet de reproduire cette variété d'or métallique qui accompagne presque toujours le tellurure d'or dans la nature.

J'ai fait remarquer ci-dessus que le tellurure d'or amorphe ou cristallisé se décompose avec facilité par la chaleur; il prend naissance au rouge sombre; au rouge vif, il est intégralement décomposé.

L'or qui résulte de cette décomposition par l'action de la chaleur seule prend quelquefois l'état filiforme, mais on l'obtient toujours sous cet état quand on décompose le tellurure d'or en présence de l'hydrogène. Je ne pouvais songer à effectuer cette réduction avec les cristaux de tellurure d'or obtenus par combinaison directe dans le vide; j'avais trop peu de matière à ma disposition. J'ai cherché à produire l'or filiforme sans être obligé de préparer d'abord des cristaux de tellurure d'or. Voici la disposition expérimentale à laquelle je me suis arrêté après un grand nombre d'essais; elle s'applique aussi à la préparation de l'argent et du cuivre à l'état filiforme.

Dans un tube de porcelaine, chauffé dans un fourneau à réverbère, se trouvent disposées deux nacelles en porcelaine contenant l'une de l'or, l'autre du tellure; la première est placée dans la partie médiane du tube, la seconde près d'une de ses extrémités, en dehors du fourneau.

Le tube de porcelaine est muni d'un regard en verre, à faces parallèles, qui permet de suivre l'opération; il est traversé par un courant très-lent d'hydrogène.

L'or est porté à sa température de fusion; puis, au moyen d'une baguette en verre qui traverse l'un des bouchons du tube, on amène

la nacelle qui contient le tellure jusque dans la partie chaude de l'appareil; l'atmosphère du tube s'illumine immédiatement de la belle couleur vert pomme de la vapeur de tellure. On cesse de chauffer et l'on enlève tout le combustible pour accélérer le refroidissement. Il est difficile de juger du moment précis où l'or se combine au tellure, mais c'est un point de peu d'importance. Quelques instants après que l'or s'est solidifié, si l'on accélère la vitesse du courant gazeux, on voit brusquement surgir de la masse d'or un très-grand nombre de fils fins qui restent implantés verticalement à la surface du métal. Ce phénomène ne dure qu'un instant très-court; on peut, immédiatement après qu'il s'est produit, retirer la nacelle.

Le métal est recouvert d'un réseau très-serré de fils d'or, pareils aux fils les plus fins que l'on obtient à la filière. L'or ainsi obtenu ne présente pas trace de cristallisation.

Ainsi l'or filiforme se prépare au moyen du tellure d'or de la même manière que l'argent filiforme se prépare au moyen du sulfure, du sélénium ou du tellure d'argent.

Les tellures doubles d'or et d'argent, portés à une température convenable, produisent, à l'état filiforme, des alliages de ces deux métaux.

CONCLUSIONS.

Les combinaisons du sélénium et du tellure avec les métaux étaient peu ou point connues.

J'ai obtenu à l'état cristallisé, avec la même disposition expérimentale et dans les mêmes circonstances, le sulfure, le sélénium et le tellure d'argent, les composés correspondants du cuivre et le tellure d'or Au^2Te .

Tous ces corps cristallisent dans le système régulier.

Le sulfure d'argent et le sulfure de cuivre artificiels se combinent en toutes proportions et donnent naissance à des composés cristallisés comme eux dans le système régulier. Il en est de même pour le sélénium d'argent et le sélénium de cuivre, pour le tellure d'argent et le tellure d'or.

J'ai fait connaître une méthode nouvelle pour préparer les combinaisons du sulfure d'argent avec les sulfures d'arsenic ou d'antimoine (argent rouge).

II. Le sélénure et le tellure de mercure obtenus à l'état cristallisé par voie sèche appartiennent au système régulier. Ils ne sont donc pas isomorphes avec le cinabre.

Le sélénure de zinc, les tellures de zinc et de cadmium, le sélénure et le tellure de plomb appartiennent au système régulier.

III. En réduisant dans l'hydrogène les composés d'argent, de cuivre ou d'or énumérés ci-dessus, j'ai reproduit l'argent, le cuivre et l'or à l'état filiforme.