

BULLETIN
MENSUEL
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

COMPRENANT
LE COMPTE RENDU DES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ
ET
L'ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Publiés en France et à l'Étranger

PAR MM.

CH. BARRESWIL, J. BOUIS, CH. FRIEDEL, E. KOPF
FÉLIX LE BLANC & AD. WURTZ

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

DE CLERMONT, DEHÉRAIN, A. GIRARD, CH. LAUTH, A. RICHE,
SCHÜTZENBERGER, THOTOT, A. VÉE & E. WILLM

JANVIER 1867

LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET C^{ie}

à Paris, 27, Boulevard Saint-Germain

LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND

LEIPZIG, 15, POST STRASSE

1867

drique) d'abord de l'acide sulfurique et ensuite de l'eau alcoolisée. Quant au fer, comme il se dissout dans l'acide, outre le fer appartenant aux sélénures, une proportion notable d'hydrate faisant partie de la gangue, l'auteur ne considère comme combiné avec le sélénium que le fer volatilisé par le chlore. Voici quelques analyses :

	(A)		(B)		(C)
	I.	II.	III.	IV.	V.
Argent	21,0	20,85	9,8	3,73	»
Cuivre	1,8	12,91	10,2	13,80	»
Fer	2,2	3,10	1,2	3,35	0,80
Cobalt	0,7	1,26	2,8	1,97	»
Plomb	43,5	6,80	37,1	21,30	59,80
Sélénium	30,0	22,40	30,8	»	23,60
Carbonate de plomb	»	32,68	6,5	15,25	10,90
Gangue argileuse	»			7,40	3,50
	99,2	100,00	98,4		98,60

L'auteur croit pouvoir conclure de ses expériences qu'il existe dans ces minéraux trois sélénures mélangés : un sélénure analogue à l'eukairite (Ag-Cu)Se, un autre (Fe,Co)Se et le sélénure PbSe.

Sur les minéraux sélénifères et thallifères de Skrikerum,

par M. A. E. NORDENSKIÖLD (1).

— Communiqué par M. Chydenius à la Société. —

La mine depuis longtemps abandonnée de Skrikerum est bien connue des chimistes et des minéralogistes, comme le lieu où l'on a trouvé, pour la première fois, des minéraux contenant du sélénium. En combinaison avec l'argent et le cuivre, ce corps forme deux minéraux, l'eukairite et la *berzélianite*, si rares qu'il n'en existe d'échantillons que dans quelques collections minéralogiques. Déjà en 1818, Berzélius, dans son célèbre Mémoire « sur un nouveau corps trouvé dans le soufre de Fahlun, » avait publié une analyse de l'eukairite. Mais cette analyse accusant une perte de 3,12 p. $\%$, était bien incomplète, probablement faute de matière. Une analyse postérieure du sélénure de cuivre indiquait un excès de 4 p. $\%$. Ces analyses, insuffisantes pour donner des indications nettes sur la formule des minéraux, sont néanmoins restées les seules pendant le demi-siècle qui s'est écoulé depuis la découverte de Berzélius. Cette circonstance et la richesse du musée de Stockholm en minéraux sélénifères m'ont déterminé à examiner de nouveau ces combinaisons. Dans ce travail j'ai reconnu que le nou-

(1) *Ofversigt af Kongl. Vetenskapsakademiens förhandlingar*, 1866, n° 10.

veau métal, découvert par MM. Crookes et Lamy, le *thallium*, existe en petite quantité dans l'eukaïrite et la berzélianite. Mais en même temps j'ai trouvé dans les collections de Mosander quelques échantillons d'un minéral qui contient jusqu'à 19 p. % de thallium. Il est assez étonnant que la présence de ce corps ait échappé au coup d'œil si sûr de Mosander et de Berzélius; mais ces chimistes ont probablement attribué au cuivre la magnifique couleur verte qui colore la flamme, lorsqu'on chauffe la berzélianite.

Les descriptions qu'on trouve de l'eukaïrite et de la berzélianite dans nos traités ordinaires de minéralogie sont assez incomplètes et c'est pourquoi j'ai cru nécessaire de mieux caractériser ces minéraux en communiquant les nouvelles analyses que j'ai faites.

I. *Eukaïrite*. — L'eukaïrite se présente sous la forme de petits grains, non transparents, d'un éclat métallique et d'une couleur d'un blanc d'argent ou d'un gris de plomb. Ces grains sont disséminés dans du spath calcaire ou dans une matière noire serpentineuse, mais on les trouve aussi réunis en petites masses. Les échantillons anciens sont couverts d'une couche noire qui, sans doute, n'est autre que du sulfure d'argent. On ne trouve pas de cristaux bien définis, mais quelquefois on voit des surfaces octaédriques ou cubiques qui indiquent que le minéral appartient probablement au système cubique. La dureté est à peu près 2,5, mais il est très-difficile de la déterminer exactement à cause de la grande ténacité du minéral. La densité est 7,48 à 7,51.

Au feu du chalumeau, l'eukaïrite fond très-facilement en formant une boule noire éclatante qui, chauffée avec les fondants, donne les réactions de l'argent et du cuivre. La flamme est quelquefois frangée de vert, ce qui vient de traces de thallium.

L'eukaïrite a été étudiée pour la première fois par Berzélius, mais son analyse indique une assez grande perte qui, sans doute, porte seulement sur la proportion de sélénium du minéral. L'échantillon, analysé par Berzélius, contenait aussi à peu près 9 p. % de matières étrangères, quantité que j'ai retranchée pour faciliter la comparaison entre cette analyse et les nouvelles (II et III) faites par moi. Celles-ci correspondent aussi très-bien à l'ancienne, sauf pour la quantité de sélénium.

Les analyses ont été exécutées sur des échantillons disséminés dans du spath calcaire pur et blanc, qui a été dissous dans l'acide chlorhydrique, procédé par lequel on peut facilement obtenir le minéral pur et débarrassé du spath, de la serpentine et de la berzélianite.

Berzélius a dissous la substance dans l'acide azotique et précipité

l'argent par une solution chaude de chlorure de sodium. Ensuite, ayant précipité ensemble le cuivre et le sélénium par l'hydrogène sulfuré, il les a redissous dans l'acide chlorhydrique, et cet acide ayant été chassé par l'acide azotique, il a précipité le sélénium par le sulfite d'ammoniaque et le cuivre par du carbonate de potasse.

Dans mes analyses la même méthode a été suivie, avec cette différence que l'acide chlorhydrique a été employé pour précipiter l'argent et que le cuivre a été séparé par un excès de potasse caustique bouillante avant de précipiter le sélénium par le sulfite de soude.

Les analyses ont donné les résultats suivants :

	I	II	III
Cuivre	25,30	24,86	23,83
Argent	42,73	42,57	44,21
Thallium	"	trace	trace
Fer	"	0,35	0,36
Sélénium	31,97 (1)	32,22 (1)	32,01 (2)
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,40

Ces analyses s'accordent très-bien entre elles et conduisent à la formule (Cu + Ag) Se, déjà admise par Berzélius et qui donne :

Cuivre	24,88
Argent	43,15
Sélénium	• 31,97
	<hr/> 100,00

Jusqu'ici l'eukaïrite n'a été trouvée qu'à Skrikerum, et elle y est si rare que les muséums de Stockholm et d'Upsal sont probablement les seuls qui en contiennent des quantités un peu notables.

II. *Berzelianite*. — Le minéral ne se trouve aussi qu'à Skrikerum dans du spath calcaire cristallin à grandes lames, où elle forme une poudre noire ou noir bleu, qui reste inattaquée quand on dissout le calcaire dans l'acide chlorhydrique. Quelquefois on trouve aussi le minéral sous forme d'écaillés ou de feuilles dendritiques. Mais ni la poudre ni les feuilles ne montrent une structure cristalline, même lorsqu'on regarde au microscope une plaque mince polie de spath calcaire coloré par la berzelianite. Quand on a des échantillons riches, on remarque que le minéral possède un éclat métallique et montre

(1) Pertes dans les analyses. Par dosage direct on a obtenu dans l'analyse I seulement 28,54 p. % de sélénium, et dans l'analyse II 27,99 p. %, etc. La perte vient évidemment de ce que tout l'acide sélénique n'a pas été réduit en acide séléneux.

(2) Obtenu directement par la réduction complète de l'acide sélénique en acide séléneux.

une couleur d'argent sur les cassures fraîches. Les morceaux restés longtemps à l'air sont toujours altérés à la surface.

Le spath dans lequel la berzélianite se trouve mécaniquement mélangée est du carbonate de chaux presque pur, et ne contient ni sélénium, ni cuivre, ni thallium. Un morceau assez foncé de ce spath, après avoir été traité par l'acide chlorhydrique, a donné 3 pour cent de poudre de berzélianite presque pure.

Le poids spécifique de cette poudre est 6,71; sa dureté est bien faible, à en juger par la manière dont elle se comporte lorsqu'on la broie.

La berzélianite est très-fusible au feu du chalumeau et la flamme se colore en vert par suite de la présence du thallium.

Dans plusieurs traités de minéralogie, on indique une analyse de la berzélianite, d'après laquelle ce minéral contiendrait 64 de cuivre et 40 de sélénium. Mais on ne peut retrouver ces chiffres à l'endroit cité par Rammelsberg, Dufrenoy, etc. (1).

Il est probable que jusqu'ici aucune analyse complète n'a été faite de ce minéral.

J'ai aussi analysé de la berzélianite provenant de deux échantillons différents en employant la méthode indiquée plus haut à propos de l'analyse de l'eukaïrite.

Ces analyses ont donné :

	I.	II.
Cuivre	53,14	52,45
Argent	4,73	8,50
Fer	0,54	0,35
Thallium	0,38	trace
Sélénium	39,85	38,74
	<hr/>	<hr/>
	98,64	99,74

Les rapports indiqués par ces analyses s'accordent avec la formule (Cu,Ag)Se, qui exige :

Cuivre	55,68
Argent	6,99
Sélénium	37,33

La quantité d'argent, au reste assez variable, vient évidemment d'un peu d'eukaïrite mêlée à la matière analysée.

L'accord entre les chiffres trouvés et les chiffres calculés n'est pas tout à fait parfait; cela vient probablement d'une petite quantité de

(1) *A/handlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi*, t. vi, p. 42.

CuSe. La proportion de thallium trouvé est aussi probablement un peu trop faible.

La berzélianite se trouve à Skrikerum plus abondamment que l'eukaïrite.

III. *Crookesite*. On avait cru pendant longtemps que la mine de Skrikerum était tout à fait épuisée des minéraux qui l'avaient caractérisée, lorsqu'en 1853, feu M. le professeur Mosander a réussi à en faire une récolte assez riche. Mais faute de recherches suffisantes, il a pris tous les échantillons trouvés pour du séléniure de cuivre ou berzélianite.

Treize ans après, j'ai examiné de plus près ce « séléniure de cuivre en masse, » comme le nommait Mosander, et j'ai trouvé qu'on pouvait y distinguer deux espèces de minéraux différentes : 1° l'eukaïrite vraie, et 2° une espèce nouvelle qui est une combinaison de sélénium, de cuivre et de thallium, et que j'ai nommé *Crookesite*, du nom de celui qui a le premier observé le nouveau métal.

Ce minéral est pour le thallium ce que l'eukaïrite a été pour le sélénium (1).

La crookesite forme de petites masses cohérentes non transparentes, d'un éclat métallique, d'une couleur gris de plomb et assez compactes pour qu'on puisse les séparer facilement des grains d'eukaïrite et de la poudre de berzélianite. Je n'ai pu observer aucune trace de cristallisation du minéral. Par sa ténacité, il se rapproche de la chalcosine dont il a aussi la dureté. Le poids spécifique de quelques morceaux un peu plus gros a été trouvé = 6,90.

Au feu du chalumeau, la crookesite fond très-facilement en un émail vert noir éclatant; la flamme est fortement colorée en vert. Le minéral est insoluble dans l'acide chlorhydrique, mais l'acide azotique le dissout complètement et sans difficulté.

Les analyses ont rencontré bien des difficultés venant pour la plupart de l'insuffisance des connaissances que l'on possède sur les propriétés du thallium au point de vue analytique. Ainsi le thallium est précipité par l'hydrogène sulfuré quand il se trouve avec le cuivre; il est difficile aussi de séparer parfaitement le protoxyde de thallium de l'oxyde de cuivre par la potasse caustique; sans de grandes précautions, on peut éprouver une perte, parce que le thallium qui accompagne l'oxyde de cuivre, se volatilise lorsqu'on chauffe ce dernier. Pour éviter cet inconvénient, j'ai commencé par précipiter la plus grande

(1) L'eukaïrite a été ainsi nommée par Berzélius parce qu'elle était le premier minéral où l'on a trouvé le sélénium comme partie constituante.

partie du thallium avec l'argent par l'acide chlorhydrique. Si l'on opère avec précaution, en employant des solutions concentrées et en lavant avec de l'eau froide, etc., etc., on peut ainsi séparer la plus grande partie du thallium; mais on en trouve toujours un peu dans le liquide provenant de la filtration du précipité obtenu par l'hydrogène sulfuré et avec l'oxyde de cuivre précipité par de la potasse caustique. Avant de peser le thallium, on l'a converti en iodure de thallium.

Au reste, la méthode suivie dans l'analyse I a été celle déjà indiquée pour l'analyse de l'eukaïrite et de la berzélianite. Dans l'analyse II, le thallium a été séparé des autres matières par le fer métallique qui n'a précipité qu'une trace de thallium.

Dans l'analyse III, le minéral a été décomposé par le chlore.

Voici les résultats obtenus :

	I.	II.	III.
Cuivre	46,11	46,55	44,21
Argent	1,44	5,04	5,09
Thallium	18,55	16,27	16,89
Fer	0,63	0,36	1,28
Sélénium	33,27 (1)	30,86 (2)	32,10 (2)
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,08	<hr/> 99,57

Ces analyses conduisent à la formule (Cu,Tl,Ag)Se, laquelle exige :

Cuivre	45,76
Thallium	17,25
Argent	3,71
Sélénium	33,28
	<hr/> 100,00

Ici aussi la quantité variable d'argent vient d'une trace d'eukaïrite. On n'a trouvé jusqu'ici que quelques échantillons de crookesite conservés dans la collection minéralogique du muséum de Stockholm. Mais on peut espérer en rencontrer encore en faisant des recherches dans les haldes de la mine de Skrikerum.

(1) Se, par différence. Perte dans l'analyse.

(2) Dosé directement.