

**Zeitschrift:** Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie  
**Band:** 15 (1935)  
**Heft:** 2  
  
**Artikel:** Sur l'étude de quelques cuivres-gris par la méthode des empreintes  
**Autor:** Gysin, M. / Hiller, Th.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-15337>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 27.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

## Sur l'étude de quelques cuivres-gris par la méthode des empreintes

par *M. Gysin* et *Th. Hiller* à Genève \*)

La méthode des „empreintes“<sup>1)</sup>, utilisée pour déterminer la constitution chimique des minéraux opaques en surface polie, consiste essentiellement à appliquer fortement sur la surface polie du minéral un papier-gélatine imbibé d'une solution d'attaque et à développer ensuite le papier dans un réactif approprié; on fait ainsi apparaître une image colorée reproduisant la forme du minéral et caractérisant un élément chimique déterminé. Par exemple, en appliquant sur une section polie de chalcosine un papier-gélatine imbibé d'une solution diluée d'ammoniaque et en développant ensuite le papier dans un bain alcoolique d'acide rubéanique, on voit apparaître une empreinte vert-foncé ayant la forme inversée des grains de chalcosine et caractérisant le cuivre. La majeure partie des „révélateurs“ utilisés sont des réactifs organiques (les mêmes que ceux qui sont employés dans l'analyse „à la touche“), qui forment avec l'élément chimique recherché des complexes fortement colorés et très caractéristiques.

L'identification de tel métal ou de tel métalloïde dans le minéral, jointe au diagnostic microscopique en lumière réfléchie, permet de déterminer sans ambiguïté un grand nombre de minéraux. La méthode des empreintes est tout particulièrement intéressante dans le cas des minéraux cubiques, dont les seules propriétés optiques sont souvent insuffisantes pour une identification précise du minéral<sup>2)</sup>.

Certains minéraux opaques sont difficilement attaquables par les acides ou les bases et, si ces minéraux conduisent bien le courant

---

\*) Communication présentée à la Société suisse de minéralogie et pétrographie, session générale d'août 1935, à Einsiedeln.

<sup>1)</sup> G. GUTZEIT, M. GYSIN et R. GALOPIN, Essai de détermination chimique indirecte des minerais en surface polie par l'application de la méthode „à la touche“. C. R. Séances Soc. Phys. et Hist. natur. Genève, vol. L, fasc. 2, 1933.

<sup>2)</sup> G. GUTZEIT et R. GALOPIN, Différenciation chimique, par la méthode à la touche, de quelques sulfosels voisins en surface polie. C. R. Séances Soc. Phys. et Hist. natur. Genève, vol. LI, fasc. 2, 1934.

électrique, on a avantage à utiliser l'attaque électrolytique<sup>3, 4)</sup>. Dans ce cas, le minéral est relié au pôle positif d'une pile sèche (en général, tension de 2 à 12 volts), tandis que le papier-gélatine imbibé de la solution d'attaque est pressé contre la surface polie au moyen d'une plaque métallique (ou d'une feuille de caoutchouc enveloppée de papier d'étain) reliée au pôle négatif de la pile. Dans ces conditions, des minéraux réfractaires aux acides ou aux solutions alcalines sans l'intervention du courant électrique sont attaqués très rapidement. De plus, les empreintes obtenues sont beaucoup plus précises que dans l'attaque sans courant.

Nous avons appliqué la méthode des empreintes, avec l'attaque électrolytique, à l'étude des cuivres-gris. Rappelons, qu'au point de vue optique, les cuivres-gris se caractérisent par un pouvoir réflecteur modéré, par une teinte gris-olive clair et par une isotropie complète entre les nicols croisés. Il était intéressant de compléter ces caractères peu distinctifs par l'identification des éléments chimiques principaux des cuivres-gris: antimoine, cuivre, soufre, fer, zinc, éventuellement arsenic, mercure et argent. Notons aussi que, pour obtenir une empreinte bien caractéristique d'un élément chimique déterminé, il faut que la combinaison formée par cet élément et le révélateur soit nettement colorée, et que les autres éléments présents dans les produits d'attaque ne viennent pas masquer cette combinaison en formant eux-mêmes des sels colorés d'une façon intense. Ces conditions ne sont pas toujours aisément réalisables et, dans le cas des cuivres-gris, nous n'avons obtenu de bons résultats que pour l'antimoine, le cuivre, le soufre et l'arsenic.

En appliquant l'attaque électrolytique à des cuivres-gris de différentes provenances, nous avons observé des différences considérables dans leurs conductibilités électriques. Alors que généralement une tension de 4 volts était suffisante pour produire une bonne attaque, il a été nécessaire d'appliquer une tension de 12 volts dans un certain nombre de cas.

---

<sup>3)</sup> P. WENGER, G. GUTZEIT et TH. HILLER, Sur un procédé d'attaque électrolytique des minéraux opaques et sur son application à la technique des „empreintes“ de surfaces polies. C. R. Séances Soc. Phys. et Hist. natur. Genève, vol. LI, fasc. 2, 1934.

<sup>4)</sup> TH. HILLER, Contribution à l'étude des minéraux opaques par la méthode des empreintes. Perfectionnements apportés à la technique d'attaque électrolytique. C. R. Séances Soc. Phys. et Hist. natur. Genève, vol. LII, fasc. 2, 1935. — TH. HILLER, Sur la détermination de quelques linnéites de la Rhodésie du Nord et du Katanga par la méthode des empreintes. Ibidem.

## A. MISE EN ÉVIDENCE DU CUIVRE

a) *Par l'acide rubéanique*<sup>5)</sup>. Le papier-gélatine est imbibé d'une solution concentrée d'ammoniaque. Durée de l'attaque: 10 à 15 secondes, sous une tension de 12 volts. Le papier est ensuite „touché“ avec quelques gouttes d'une solution alcoolique à 0,5 % d'acide rubéanique. Une empreinte vert-foncé indique le cuivre.

b) *Par le ferrocyanure de potassium*. Le cuivre peut être mis en évidence par le ferrocyanure, même en présence du fer; dans des essais antérieurs, nous avons remarqué que le fer était presque toujours masqué par le cuivre, même dans les minerais cuprifères riches en fer (chalcopyrite); ce fait est peut-être dû à une vitesse de diffusion plus grande des ions Cu dans le papier-gélatine! Comme solution d'attaque, nous avons choisi l'acide chlorhydrique très étendu; le papier est ensuite développé dans une solution de ferrocyanure de potassium. Une empreinte rose-chair indique la présence du cuivre.

## B. MISE EN ÉVIDENCE DE L'ANTIMOINE

Le réactif révélateur utilisé est un produit de condensation-oxydation de l'oxyhydroquinone<sup>6)</sup>; il nous a été donné par Monsieur le Dr. R. DUCKERT, qui en a entrepris l'étude détaillée et qui nous a aimablement fourni les indications nécessaires à son emploi<sup>7)</sup>. Ce réactif offre l'avantage d'être „spécial“ à l'antimoine, avec lequel il forme un complexe rose-rouge insoluble en milieu neutre ou faiblement acide. Le Fe<sup>+++</sup> peut gêner par son action oxydante, mais on peut facilement le masquer sous forme de phosphate.

Comme solution d'attaque, nous avons employé l'acide tartrique en solution aqueuse à 15 % additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique dilué (1 à 2 gouttes HCl 25 % pour 10 ccs de solution tartrique). Durée de l'attaque: 2 minutes, sous une tension de 12 volts; après l'attaque, on touche le papier-gélatine avec quelques gouttes d'une solution alcoolique saturée du réactif révélateur. Après une ou deux minutes, on voit se former une faible empreinte rose-sale

<sup>5)</sup> F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2ème édit., p. 173, ou P. WENGER et G. GUTZEIT, Manuel de chimie analytique qualitative minérale, Georg édit., Genève 1933, p. 426.

<sup>6)</sup> G. GUTZEIT, R. WEIBEL et R. DUCKERT, Sur une nouvelle réaction spécifique des cations de l'antimoine (note préliminaire). C. R. Séances Soc. Phys. et Hist. natur. Genève, vol. LI, fasc. 2, 1934.

<sup>7)</sup> Préparation du réactif (communication inédite de R. DUCKERT): On traite le 1-2-4 trioxybenzène en solution alcoolique par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à l'ébullition; on précipite le réactif par dilution aqueuse et on le fait recristalliser dans l'alcool.

(influence perturbatrice du Fe trivalent), mais en immergeant le papier dans une solution d'acide phosphorique à 5 % le fer est masqué sous forme de phosphate très peu ionisé, et il apparaît une belle empreinte rose foncé indiquant l'antimoine.

#### C. MISE EN ÉVIDENCE DE L'ARSENIC

a) *Par  $\text{SnCl}_2$  en solution chlorhydrique*<sup>8)</sup>. On attaque le minéral par une solution d'acide chlorhydrique à 50 %. Durée de l'attaque: 2 minutes, sous une tension de 12 volts. Après cette opération, on observe sur le papier-gélatine une empreinte verte due au chlorure cuivrique; en immergeant le papier dans une solution chlorhydrique de  $\text{SnCl}_2$  (grains d'étain dissous dans HCl concentré), cette coloration disparaît par suite de la réduction du sel de cuivre. D'autre part, l'arsenic passe à l'état métallique, ce qui se traduit par une nouvelle empreinte brun foncé caractérisant l'arsenic. Des essais effectués sur des cuivres-gris mercurifères nous ont montré que la présence de Hg ne gêne pas la réaction.

b) *Par le nitrate d'argent*. En attaquant le minéral par une solution d'ammoniaque concentrée additionnée de perhydrol (3 ccs de perhydrol pour 10 ccs de solution ammoniacale), on fait passer l'arsenic en solution à l'état d'arséniate; en imprégnant ensuite le papier d'une solution neutre ou faiblement acétique de nitrate d'argent, on obtient une empreinte rouge-brun d'arséniate d'argent. Toutefois, l'antimoine réagit de la même façon et cette réaction n'est pas utilisable, dans le cas des cuivres-gris, pour différencier l'arsenic de l'antimoine.

#### D. MISE EN ÉVIDENCE DU SOUFRE

Pour la recherche des cations, le minéral était relié au pôle positif de la pile (dissolution anodique); dans le cas du soufre (anion), il faut relier le minéral au pôle négatif. Une solution de NaOH à 5 % convient très bien pour l'attaque, mais le papier-gélatine (détruit par la soude) doit être remplacé par un papier-filtre durci, disposé en plusieurs épaisseurs. Durée de l'attaque: 30 secondes à 1 minute en général, sous une tension de 12 volts. Après l'attaque, on humecte le papier avec une solution fortement chlorhydrique de  $\text{SbCl}_3$ . Une empreinte jaune-orangé indique la présence du soufre.

La méthode décrite ci-dessus a été essayée sur une quinzaine de cuivres-gris de diverses provenances; parmi les résultats obtenus, nous allons en mentionner quelques uns.

<sup>8)</sup> Réaction de BETTENDORF, c. f. — F. FEIGL, loc. cit., p. 179.

*Cuivre-gris de St-Avre (France).*

*Sb.* Acide tartrique, 2 minutes, 12 volts, réactif DUCKERT et acide phosphorique: empreinte rose-vif incomplète (minéral fissuré ne conduisant pas le courant sur toute la surface). *Cu.* Ammoniaque, 15 secondes, 12 volts, acide rubéanique: empreinte vert-noir intense, diffuse (produits d'oxydation du cuivre gris entourant le minéral et donnant aussi la réaction du cuivre). *As.* HCl, 2 minutes, 12 volts,  $\text{SnCl}_2$ : faible empreinte brune (minéral ne contenant que peu d'arsenic). *S.* NaOH, 1 minute, 12 volts,  $\text{SbCl}_3$ : forte empreinte jaune-orangé.

*Cuivre-gris de Maskara (Bosnie).* Grain de cuivre-gris dans une gangue de sidérose.

*Sb.* Acide tartrique, 2 minutes, 12 volts, réactif DUCKERT et acide phosphoriques: très forte empreinte rose-rouge. *Cu.* HCl, 15 secondes, 12 volts, ferrocyanure de K: empreinte gris-brun du minéral et empreinte bleue de la gangue. Acide acétique, 30 secondes, 12 volts, ammoniac et acide rubéanique: très forte empreinte vert-noir du minéral seulement. *As.* HCl, 2 minutes, 12 volts,  $\text{SnCl}_2$ : forte corrosion du papier-gélatine, empreinte multicolore. Même opération, mais attaque pendant 1 minute seulement: faible empreinte brun pâle. *S.* NaOH, 30 secondes, 12 volts,  $\text{SbCl}_3$ : très forte empreinte diffuse jaune-orangé.

*Cuivre-gris d'Allemont (France).* Grain de cuivre-gris dans une gangue quartzeuse.

*Sb.* Acide tartrique, 2 minutes, 12 volts, réactif DUCKERT: empreinte rose striée de brun, diffuse. Même opération, mais traitement final par l'acide phosphorique: très belle empreinte rose-rouge, très détaillée. *Cu.* Ammoniaque, 20 secondes, 4 volts, acide rubéanique: empreinte gris-vert subdivisée en petits blocs ayant été plus ou moins fortement attaqués. *As.* HCl, 2 minutes, 12 volts,  $\text{SnCl}_2$ : faible empreinte brune. *S.* NaOH, 1 minute, 12 volts,  $\text{SbCl}_3$ : empreinte jaune-orangé diffuse.

*Cuivre-gris de Kapnik (Hongrie).*

*Sb.* Acide tartrique, 2 minutes, 12 volts, réactif DUCKERT et acide phosphorique: forte empreinte rose-vif. *Cu.* Ammoniaque, 15 secondes, 12 volts, acide rubéanique: empreinte gris-vert foncé laissant en blanc l'image d'une petite couronne de grains de pyrite inclus dans le cuivre gris. Acide tartrique, 3 minutes, 12 volts, ferrocyanure de

K: empreinte brun-rosé intense (Cu) avec couronne pyriteuse se dessinant en bleu foncé (Fe). As. HCl, 2 minutes, 12 volts,  $\text{SnCl}_2$ : négatif. Même opération sous 16 volts: traces. S. NaOH, 5 minutes, 16 volts (attaque très difficile),  $\text{SbCl}_3$ : faible empreinte jaunâtre.

Genève, laboratoire de minéralogie de l'Université.

Reçu: le 30 septembre 1935.



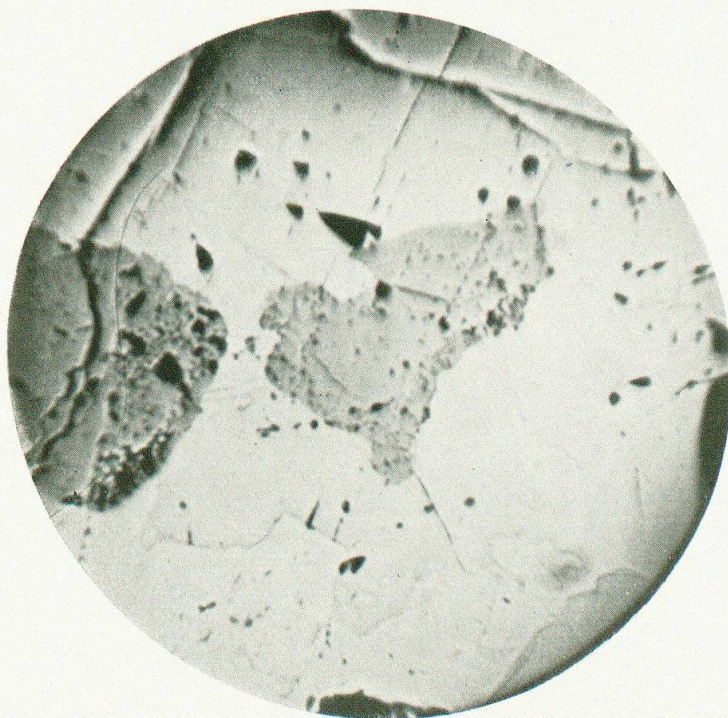


Fig. 1. — Microphotographie ( $G = 20\times$ ) de deux grains de cuivre-gris (gris foncé) en inclusion dans de la galène (gris-clair).



Fig. 2. — Microphotographie ( $G = 20\times$ ) de l'empreinte des deux grains de cuivre-gris. Cette empreinte est vert-noir pour le cuivre et rose-rouge pour l'antimoine. (La photographie a été inversée pour permettre une meilleure comparaison avec celle de la surface polie.)



Leere Seite  
Blank page  
Page vide