

FABRICATION
DE
L'ACIDE SULFURIQUE
ET DES
ENGRAIS CHIMIQUES

14645. — PARIS, IMPRIMERIE A. LAHURE
9, rue de Fleurus, 9.

FABRICATION
DE
L'ACIDE SULFURIQUE
ET DES
ENGRAIS CHIMIQUES

PAR E. SOREL

Ancien élève de l'École polytechnique

Ancien ingénieur de la Compagnie des Établissements Malétra et de la Société de St-Gobain,
Chauny et Cirey

Chevalier de la Légion d'honneur

PARIS

V^{te} CH. DUNOD, ÉDITEUR

Libraire des Corps des Ponts et Chaussées, des Mines et des Télégraphes

49, QUAI DES AUGUSTINS, 49

—
1887

Droits de reproduction et de traduction réservés.

INTRODUCTION

La grande industrie des produits chimiques n'est réellement née que le jour où Nicolas Leblanc découvrit la fabrication de la soude artificielle. L'invention de notre compatriote donna un rapide essor à la production de l'acide sulfurique, désormais nécessaire à l'extraction de l'alcali du sel marin; d'autre part, la découverte des chlorures décolorants permit d'utiliser les énormes quantités d'acide chlorhydrique provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le sel, de sorte qu'il y a quelque dix ans, on était habitué à associer par la pensée la fabrication de l'acide sulfurique et des chlorures à la production de l'alcali industriel. On conçoit quel désarroi vint jeter dans l'industrie chimique l'apparition d'un nouveau procédé permettant d'extraire, pour ainsi dire, directement le carbonate de soude du chlorure de sodium, dans des conditions de prix telles qu'elles paraissaient peu auparavant irréalisables. Nous voulons parler de la fabrication du carbonate de soude au moyen de l'ammoniaque.

La Belgique dut bientôt renoncer à la lutte, la France fut atteinte un peu plus tard. Si la production de la soude par l'ancien procédé peut encore s'y maintenir, cela tient à ce que les fabricants trouvent, dans la vente de l'acide chlorhydrique, des chlorures décolorants et de la soude caustique, des bénéfices qui compensent péniblement les sacrifices faits pour écouler le sel de soude, désormais considéré comme sous-produit. En Angleterre, la situation n'est pas meilleure. En même temps que la soude à l'ammoniaque vient prendre sa place sur les marchés de la grande île, les anciennes usines voient se fermer de jour en jour le débouché des États-Unis, qui absorbait une grande partie de leur production, et, chaque année, le nombre des soudières du classique district de la Tyne va en diminuant. Elles succombent l'une après l'autre dans cette lutte pour la vie qu'elles ont à soutenir et contre la nouvelle méthode de fabrication et contre la jeune industrie de l'Amérique.

Les fabricants de soude se sont longtemps rassurés en se disant que le procédé nouveau ne pourrait prendre une très grande extension, et s'enfermerait de lui-même dans des limites économiques infranchissables, pour deux raisons :

la première était que les sources d'ammoniaque actuellement exploitées n'étant pas indéfinies (vidanges, fabrication du gaz d'éclairage), le prix d'achat de cette précieuse matière s'élèverait rapidement et constituerait, en quelque sorte, un régulateur leur permettant de soutenir la concurrence. Leur espoir a été vite déçu sur ce point : l'application des fours Carvez à la production du coke métallurgique, l'extraction de l'ammoniaque du gaz des hauts fourneaux marchant à la houille crue ont déterminé un tel surcroît de production de l'alcali volatil, que, malgré les demandes toujours plus grandes de l'agriculture, le prix du sulfate d'ammoniaque s'abaisse d'année en année; et, si l'on songe que l'on est encore bien loin d'extraire, sous forme d'ammoniaque, tout l'azote contenu dans la houille soumise à la distillation¹, on peut prédire hardiment que l'industrie du sulfate d'ammoniaque restera à même de satisfaire à tous les besoins les plus divers dans des conditions de prix telles que l'essor du procédé dit Solvay² ne pourra être aucunement ralenti de ce chef. D'ailleurs, la nouvelle industrie, comme ses devancières, va en se perfectionnant, et certaines usines ne dépensent plus déjà que le tiers de l'ammoniaque considérée comme inévitablement perdue il y a quelques années.

La seconde raison par laquelle les anciens fabricants cherchaient à se rassurer, était qu'ils garderaient le monopole de la production de l'acide chlorhydrique et du chlore, et que ces deux substances, nécessaires à nombre d'industries, notamment en France et en Allemagne, devenant plus rares à mesure que le procédé Solvay prendrait plus d'extension, augmenteraient de valeur vénale, et arriveraient à devenir pour la méthode de Leblanc une planche de salut.

En effet, le sel marin, employé dans le procédé par l'ammoniaque, ne fournit que son métal alcalin (pour les deux tiers environ) et, jusqu'à ces jours, l'autre l'élément, le chlore, est perdu à la sortie des appareils de régénération de l'ammoniaque, pour un tiers sous forme de sel marin, pour les deux tiers sous forme de chlorure de calcium. De nombreux essais ont été tentés pour extraire le précieux métalloïde. On s'est jusqu'ici heurté à des impossibilités économiques. On croyait devoir commencer par ramener les chlorures à l'état sec pour les traiter par un acide fixe, mais ces deux corps solubles sont forcément dilués dans une quantité d'eau telle que les frais d'évaporation compensent la valeur du chlore. Toutefois, il n'y a pas une impossibilité théorique s'opposant à l'extraction de ce corps, et récemment, le savant et ingénieux directeur de la compagnie de Salyndres, M. Péchiney, a montré qu'on peut résoudre industriellement le problème en substituant à la chaux la magnésie

1. Actuellement on perd environ les deux tiers de l'azote, mais des essais tentés en Angleterre permettent d'espérer une prochaine amélioration des procédés d'extraction.

2. Le procédé à l'ammoniaque est généralement connu, en effet, sous le nom du fabricant qui lui a donné le premier une grande extension. Ce n'est que justice cependant de rappeler que la première application « industrielle » de ce procédé est due à MM. Schlesing et Rolland, que des difficultés fiscales ont seules arrêté ces savants ingénieurs, et qu'avec une générosité bien rare, ils ont publié dans les *Annales de chimie et de physique* tous les détails de leurs études. Cette œuvre magistrale a certainement servi de guide à tous leurs successeurs. Il est assez piquant de remarquer que M. Schlesing, reprenant de nouveau la question, est le seul qui ait rompu avec les errements qu'il avait lui-même tracés, et constitué de toutes pièces une deuxième méthode de fabrication à la fois la plus simple et la plus économique.

caustique pour la régénération de l'ammoniaque¹. Si ce nouveau procédé de production du chlore entre dans la pratique industrielle, la vieille méthode créée par Leblanc, si féconde et si intéressante, se trouvera menacée dans sa branche la plus rémunératrice.

En nous étendant peut-être un peu trop longuement sur l'état de l'industrie de la soude, nous avons pour but de montrer les origines de l'évolution faite par un certain nombre d'usines à la recherche de nouveaux produits.

La crise traversée par l'industrie de la soude n'étant pas, comme nous venons de le voir, due seulement à une surabondance passagère de production, mais bien à une révolution profonde et durable dans les procédés de fabrication, est bien la plus grave de celles qu'elle a eu à subir depuis son origine. Cette crise atteint évidemment toutes les anciennes soudières, mais, tout spécialement, les sociétés industrielles qui, propriétaires de gisements de pyrites, considéraient la fabrication de la soude et des branches collatérales comme un débouché commercial de la production de leurs mines. Ces sociétés sont encore plus directement menacées que les autres et se préoccupent anxieusement de chercher une nouvelle utilisation du soufre. Elles pensent l'avoir trouvé dans la fabrication des superphosphates.

En effet, à mesure que les notions scientifiques sur la physiologie végétale se répandent, et que les agriculteurs sentent l'inéluctable nécessité d'augmenter le produit brut de leurs terres pour en maintenir la rente malgré l'avisement des prix de vente dû à l'importation sans cesse croissante des matières alimentaires, l'emploi des engrais chimiques se développe largement. L'azote sous forme d'ammoniaque et d'acide nitrique, la potasse sous forme de sulfate ou de chlorure, l'acide phosphorique sous forme de superphosphate, deviennent d'un usage courant, et les demandes, chaque année plus grandes, de l'agriculture, suffisent à absorber la production d'importantes usines d'engrais chimiques, et, par suite, à assurer un large débouché à la fabrication de l'acide sulfurique.

Les premiers établissements qui sont entrés dans cette nouvelle voie ont certes réalisé avec un outillage même rudimentaire de sérieux bénéfices : mais, dès que la grande industrie les a suivis et s'est mise à fabriquer les superphosphates sur une vaste échelle, la concurrence a fatalement avili les prix, et il a fallu s'attacher à produire, avec plus d'économie, et l'acide sulfurique et les superphosphates.

De là des progrès très sensibles dans l'installation et la conduite des appareils. Tel industriel qui considérait, il y a peu d'années, comme une marche

1. Voici brièvement la théorie du procédé : en distillant le mélange de chlorure de sodium et de chlorure d'ammonium avec la magnésie, on obtient une dissolution contenant les deux tiers du chlore sous forme de chlorure de magnésium. Une addition convenable de magnésie détermine la précipitation d'un oxychlorure hydraté de magnésium sous une forme cristalline se prêtant très bien à l'extraction et à l'essorage. Ce nouveau sel est desséché, puis calciné dans un courant d'air : la magnésie se régénère d'une part, et de l'autre on obtient un mélange sensiblement à équivalents égaux de chlore et d'acide chlorhydrique.

Si ce procédé réussit aussi bien que le font espérer les essais déjà réalisés sur une assez grande échelle, il pourra tout aussi bien être employé au traitement des eaux-mères des marais salants et permettra de produire une énorme quantité de chlorures à un prix relativement peu élevé.

très satisfaisante, une production de 2^k,25 d'acide sulfurique (SO₃,H₂O) par mètre cube de ses chambres de plomb, commence à envisager 5^k,5 comme un minimum réalisable : nous avons de beaucoup dépassé ce chiffre et sommes persuadés que d'ici peu on arrivera au moins à tripler la production. De même, on s'attache à perdre le moins possible de phosphate inattaqué dans les superphosphates et à substituer le travail des machines au travail manuel pénible, dispendieux et malsain.

Nous nous attacherons, dans cet ouvrage, à mettre le lecteur au courant des travaux publiés sur la fabrication de l'acide sulfurique et des superphosphates et à exposer aussi exactement que possible les procédés suivis dans les principales usines : nous espérons que les dessins détaillés joints au texte compléteront suffisamment nos descriptions.

Notre but a été spécialement de faire un ouvrage technique ; cependant il est absolument nécessaire de rappeler un certain nombre de notions théoriques dont quelques-unes sont peu connues et dont d'autres sont le résultat de nos recherches personnelles ; ces notions sont indispensables pour éclaircir la discussion sur les méthodes de fabrication et les progrès à réaliser, mais nous les condenserons dans des chapitres spéciaux auxquels nous prions le lecteur de vouloir bien se reporter.

Nous avons cru être utile à quelques-uns de nos lecteurs en faisant précéder cet ouvrage d'un recueil des tables les plus usuelles et des renseignements dont on a le plus fréquemment besoin dans la pratique.

Nous adressons nos plus vifs remerciements aux ingénieurs et industriels qui ont bien voulu nous aider à rassembler une partie des renseignements contenus dans ce travail.

E. S.

PREMIÈRE PARTIE

RENSEIGNEMENTS NUMÉRIQUES

ET TABLES PRATIQUES

PREMIÈRE SECTION

MONNAIES ET MESURES ÉTRANGÈRES

VALEUR INTRINSÈQUE DES MONNAIES LES PLUS USUELLES ET DE QUELQUES MONNAIES RÉCEMMENT SUPPRIMÉES.

	fr.	c.		fr.	c.
Aigle d'or (États-Unis), 10 dollars.	51	71	Lira argent (Italie)	1	00
Carolin or (Suède)	10	00	Livre sterling (Angleterre), monnaie de compte	25	20
Cent cuivre (États-Unis), 1/100 dollar.	0	05	Mark (Allemagne), monnaie de compte.	1	23
Cent cuivre (Hollande), 1/100 gulden.	0	02	20 marks or (Allemagne)	24	72
Centesimo cuivre (Italie)	0	01	Milreis argent (Brésil)	2	18
Christian or (Danemark)	20	48	Milreis or (Portugal), 1000 reis.	5	59
Condor or (Chili), 10 pesos.	47	18	Mohur or (Indes-Britanniques)	39	72
Condor or (Colombie), 10 pesos.	50	27	Oña or (Mexique, Amérique du Sud), 16 pesos	81	00
Corôa or (Portugal), 10 000 reis.	55	88	Pagode or (Indes Britanniques)	9	18
Crown argent (Angleterre), 5 shil- lings	5	60	Penny cuivre (Angleterre)	0	11
Decimo argent (Chili), 1/10 peso.	0	49	Peseta argent (Espagne), 4 reales.	0	92
Dîme argent (États-Unis), 10 cents.	0	53	Peso ou piastre or (Chili)	4	72
Dinero argent (Pérou)	0	49	Peso ou piastre argent (Mexique, Amérique du Sud), 8 reales de plata	5	55
Doblon or (Espagne), 10 escudos	25	95	Peso ou piastre argent (Amérique du Sud), 10 reales	4	96
Doblon or (Chili), 5 pesos.	25	59	Pfenning (Allemagne)	0	012
Dollar or (États Unis), 100 cents	5	17	Piastre argent (Turquie), 40 paras.	0	22
Dollar argent (États-Unis)	5	31	Pistole or (Mexique), 4 pesos.	20	29
Drachme argent (Grèce)	1	00	Quadruple or (Amérique), 16 pesos.	81	00
Ducat or (Allemagne, Autriche, Da- nemark, Hollande, Suède)	11	75	Real de plata argent (Amérique)	0	66
Duro argent (Espagne), 2 escudos.	5	15	Real de vellon argent (Espagne)	0	25
Escudo argent (Espagne), 10 reales.	2	57	Rigsdaler argent (Danemark)	2	77
Escudo or (Chili), 2 pesos.	9	45	Rixdaler argent (Hollande), 2,5 gul- den	5	21
Escudo de oro or (Mexique et Philip- pines), 2 pesos.	10	17	Rixdaler species argent (Suède)	5	61
Escudello de oro or (Mexique et Phi- lippines), 1 peso.	5	08	Rouble argent (Russie), 100 kopecks.	3	92
Florin argent (Angleterre), 2 shil- lings	2	25	Roupie argent (Indes Britanniques)	2	53
Florin argent (Autriche), 100 kreut- zers	2	45	Silbergroschen argent (Prusse), 1/30 thaler	0	12
Frédéric or (ancien) (Prusse)	20	78	Shilling argent (Angleterre)	1	12
Frédéric or (Danemark)	20	48	Skilling cuivre (Norvège)	0	05
Gros argent (Prusse), 1/30 thaler.	0	12	Skilling cuivre (Danemark)	0	12
Guillaume or (Hollande)	20	79	Sol argent (Pérou)	4	96
Gulden argent (Allemagne du Sud), 60 kreutzers	2	10	Sovereign or (Angleterre), 20 shil- lings	25	20
Gulden argent (Hollande), 100 cents.	2	08	Specié daler argent (Norvège)	5	58
1/2 Impériale or (Russie)	20	60	Specié rixdaler argent (Suède)	5	61
Kopeck cuivre (Russie), 1/100 rouble.	0	04	Testão argent (Portugal), 100 reis.	0	50
Kreutzer cuivre (Allemagne, Au- triche)	0	05	Thaler argent (Allemagne)	3	68
Krone or (Allemagne, Autriche)	34	37	Two Annas argent (Indes Britanni- ques)	0	29
Lepton cuivre (Grèce)	0	01			

RELATIONS ENTRE LES PRINCIPALES MESURES ÉTRANGÈRES

ET LES MESURES MÉTRIQUES FRANÇAISES. (Suite.)

Hanovre. (Suite.)

1 Ruthe = 16 Fuss . . .	4,6754	m.
1 Quadratruthe	21,842	m. q.
1 Morgen = 120 Qua-		
dratrutheu	2621	m. q.
1 Hint = 4 Metzen	31,152	litres
1 Malter = 6 Hin-	186,910	l.
ten		
1 Last = 16 Mal-	2990,555	l.
ter		
1 Stübchen = 2	5,894	l.
Kannen		
1 Anker = 10	38,940	l.
Stübchen		
1 Ohm = 4 An-	155,758	l.
ker		
1 Oxholft = 6 An-	235,640	l.
ker		
1 Fuder = 6 Ox-	954,555	l.
holft		
1 Quint	5,00	gr.
1 Neuloth	50,00	gr.
1 Pfund	500,00	gr.
1 Centner = 100 Pf.	50	kilogr.

Bavière (anciennes mesures).

1 Zoll = 12 linien	24,325	m.
1 Fuss	0,29186	m.
1 Ruthe = 10 Fuss	2,9186	m.
1 Quadratfuss	8,5182	d. q.
1 Quadratruthe	8,5181	m. q.
1 Tagewerth = 400 Qua-		
dratruthen	3407	m. q.
1 Kubikfuss	24,86218	d. c.
1 Maasskanne = 0,043		
Kubikfuss	1,0690	litre
1 Schäffel = 208 Maas-		
kannen	292,35	litres
1 Pfund	0,5600	kilogr.
1 Centner	56,00	kilogr.

Saxe (anciennes mesures).

1 Zoll = 12 linien	23,609	m. m.
1 Fuss	0,28519	m.
1 Ruthe	4,2950	m.
1 Quadratfuss	8,01965	déci q.
1 Quadratruthe	18,447	m. q.
1 Acker = 500 Quadrat-		
ruthen	5554	m. q.

1 Kanne de Dresde =		
71,186 Kubikzollen	0,9556	litres
1 Scheffel	103,85	litres

Danemark et Norwège.

(Les mesures sont celles d'Allemagne, les poids suivent le système métrique.)

Suède.

1 Fot = 10 Zoll = 100		
Linien	0,296901	m.
1 Famn = 3 Alnar =		
6 Fot	1,7810	m.
1 Stang = 10 Fot	2,96901	m.
1 Aln = 2 Fot	0,5950	m.
1 Mille = 6000 Famn	10,6884	kilom.
1 Ped cub.	26,172	litres
1 Kanne = 100 Ped cub.	2617,2	litres
1 Qvintin	3,320	gr.
1 Lod = 4 Qvintin	13,281	gr.
1 Skålpund = 100 Korn		
à 100 Ait	425,3595	gr.
1 Center = 100 Skålpund	42,5359	kilogr.
1 Schiffspfund = 20 Lies-		
pund = 400 Skålpund		
pund	170,1356	kilogr.

Russie.

1 Pied = 12 pouces à		
12 lignes = 1 pied		
anglais	0,30480	m.
1 Archinne = 2,5 pieds	6,711	m.
1 Sagete (Saschehn) =		
7 pieds = 3 Ar-		
chinnnes = 12 Tschet-		
wert = 48 Wers-		
chuck	2,15357	m.
1 Verst = 500 Sagetes	1066,78	m.
1 Dessatine = 2400 Sa-		
getes q.	10925	m. q.
1 Stoof (Kruschky) =		
75,0568 pouces		
cubes	1,2299	litre
1 Vedro = 10 Krus-		
chky	12,209	litres
1 Ohm = 12 Vedros	148,00	litres
1 Pipe = 56 Vedros	443,00	litres
1 Botchka = 40 Ve-		
dros	492,00	litres

**RELATIONS ENTRE LES PRINCIPALES MESURES ÉTRANGÈRES
ET LES MESURES MÉTRIQUES FRANÇAISES. (Suite.)**

Russie. (Suite.)	
1 Tchetterik = 4 Tcheverka = 8 Garnez . . .	} solides. 26,2576 litres
1 Tchetterik = 2 Os- mini = 4 Pajock = 8 Tchetterik	
1 Koule (sac) = de 8 à 9 Tchetterik	} 200,9 litres
1 Livre = 32 Loth = 96 Zolotnik = 9216 Doli.	
409,551	gr.
1 Loth = 3 Zolotnik. .	12,798 gr.
1 Zolotnik.	4,266 gr.
1 Poud = 40 livres. . .	16,5805 kilogr.
1 Berkovitz = 10 Poud = 400 livres.	165,805 kilogr.

Suisse.

*(Le système métrique est adopté depuis 1878.
Cependant on emploie encore quelques
anciennes mesures.)*

1 Pied	0,500	m.
1 Juchart	36	ares
1 Maas	1,51	litre
1 Saum	151	litres

**Hollande, Belgique, Italie, Grèce, Turquie,
Roumanie, Portugal, Espagne, Républiques
espagnoles.**

(Le système métrique est adopté.)

POIDS RÉPARTIS PAR UNITÉ DE LONGUEUR.

1 Pfund pro lauf. Fuss (Allemagne)	4 ¹ ,5931	par m.
1 Zollpfund pro lauf. Fuss (Autriche)	1,5818	—
1 Pound per foot (An- gleterre)	1,4882	—
1 Skalpund pro fot (Suède)	1,4527	—
1 Livre par pied (Russie).	1,5441	—

POIDS RÉPARTIS PAR UNITÉ DE SURFACE.

1 Pfund pro Quadrat Zoll (Allemagne)	0 ¹ ,07509	par c. q.
1 Pfund pro Quadrat Zoll (Autriche)	0,07206	—
1 Pound per square foot (Angleterre)	0,07051	—
1 Livre par pied (Russie).	0,06566	—
1 Skålpund pro fot (Suède)	0,04825	—

UNITÉS MÉCANIQUES.

1 cheval-vapeur (France) . . .	75	kg. m.
100 F. ss. z. Pfd (Autriche) . .	15,805	—
100 — (Allemagne)	15,692	—
100 — (Angleterre)	15,826	—
100 — (Suède)	12,628	—
100 — (Russie)	12,482	—

DEUXIÈME SECTION

TABLES RELATIVES A LA CONSTRUCTION

COEFFICIENTS DE RÉSISTANCE DE QUELQUES MATIÈRES

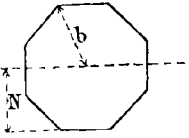
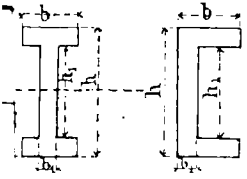
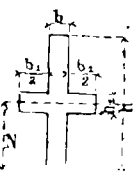
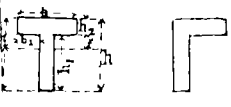
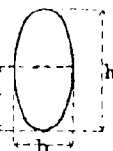
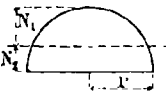
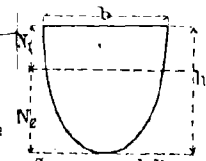
(En kilogrammes par millimètre carré.)

MATIÈRES	CHARGE PRATIQUE			CHARGE LIMITE D'ÉLASTICITÉ			CHARGE DE RUPTURE			COEFFICIENT D'ÉLASTICITÉ	
	TRACTION	COMPRESSION	CISAILLEMENT	TRACTION	COMPRESSION	CISAILLEMENT	TRACTION	COMPRESSION	CISAILLEMENT	TRACTION ET COMPRESSION E	CISAILLEMENT E _i
Fer.	7	7	6	14	14	10,5	40	55	55	20000	7500
Tôle	7	7	6	14	14	10,5	55	50	»	17500	6562
Fil de fer.	12	»	»	22	»	»	65	»	»	20000	»
Fonte.	2,5	7	2	7,5	15	5,6	12,5	75	20	10000	3750
Acier cimenté.	13	15	10	27	»	20	75	»	50	22500	8440
Acier fondu.	30	30	22	60	»	45	100	»	65	27500	10312
Fil d'acier.	19,2	»	»	»	»	»	115	»	»	28000	»
Cuivre { écroui.	6,6	6,6	5,0	14	14	10,5	»	»	»	10700	4012
laminé { recuit.	2,5	2,0	1,5	5	2,75	2,0	21	41	»	10700	4012
Fil de cuivre	6,6	»	»	12	»	»	42	»	»	12000	»
Laiton	2,5	»	1,9	4,85	»	5,64	12,4	7,5	»	6400	2400
Fil de laiton.	6,6	»	5,0	15,3	»	»	36,5	»	»	9870	»
Bronze (8Cu,1Sn)	2,0	»	1,5	5	»	3,25	25,6	»	»	6000	2584
Zinc coulé.	»	»	»	2,5	»	»	5,26	»	»	9500	3562
Plomb	»	»	»	1,05	»	»	1,5	5	»	500	187,5
Fil de plomb.	»	»	»	0,47	»	»	2,2	»	»	700	262,5
Frêne { sens des fibres.	1,2	0,66	»	2,56	2	»	12	6,6	»	985	»
perp ^a aux fibres.	»	0,56	»	»	»	»	»	5,5	»	»	»
Chêne { sens des fibres.	1,1	0,66	0,07	2,70	2	»	11	6,6	0,79	1170	80
perp ^a aux fibres.	»	0,56	»	»	»	»	0,5	5,5	»	»	»
Hêtre { sens des fibres.	1,2	0,66	0,06	1,6	2	»	11,7	6,6	0,66	921	120
perp ^a aux fibres.	»	0,56	»	»	»	»	0,73	3,5	»	»	»
Pin { sens des fibres.	0,7	0,44	0,04	2,56	»	»	11,5	4,5	0,42	1200	70
perp ^a aux fibres.	»	0,22	»	»	»	»	0,48	2,2	»	»	»
Corde de chanvre	»	»	»	1,6	»	»	5	»	»	»	»
Courroie de cuir.	»	»	»	»	»	»	5	»	»	»	»
Basalte.	»	1,2	»	»	»	»	»	12	»	»	»
Gneiss et granit	»	0,6	»	»	»	»	»	6	»	»	»
Calcaire.	»	0,3	»	»	»	»	»	3	»	»	»
Grès	»	0,2	»	»	»	»	»	2	»	»	»
Brique de choix.	»	0,1	»	»	»	»	»	1	»	»	»
Brique ordinaire.	»	0,06	»	»	»	»	»	0,6	»	»	»
Mortier de ciment	0,02	0,15	»	»	»	»	0,18	1,5	»	»	»
Mortier de chaux.	»	0,04	»	»	»	»	»	0,4	»	»	»

Comme on peut presque toujours négliger l'effort de cisaillement, la formule de résistance se réduit à $R = \frac{N\mu}{I}$ d'où $\mu = R \frac{I}{N}$. R étant la charge pratique à ne pas dépasser, N la distance de la fibre la plus tendue ou la plus comprimée à la fibre neutre, qui passe toujours par le centre de gravité de la section : μ est le moment des forces extérieures par rapport à la section considérée; il a pour expression $E \frac{i}{\rho}$, E coefficient d'élasticité, i allongement proportionnel, ρ rayon de courbure de la fibre moyenne fléchie; I est le moment d'inertie de la section par rapport à un axe passant par le centre de gravité et perpendiculaire au plan de flexion.

Valeurs de I et de $\frac{I}{N}$ pour quelques profils.

	I	N	$\frac{I}{N}$	Surface Ω
	$\frac{bh^3}{36}$	$N_1 = \frac{h}{3}$ $N_2 = \frac{2h}{3}$	$\frac{bh^2}{12}$ $\frac{bh^2}{12}$	$\frac{bh}{2}$
	$\frac{b_2^2 + 4b_1b_2 + b_1^2}{36(b_1 + b_2)}$	$N_1 = \frac{b_1 + 2b_2}{b_1 + b_2} \times \frac{h}{3}$ $N_2 = \frac{2b_1 + b_2}{b_1 + b_2} \times \frac{h}{3}$	$\frac{b_2^2 + 4b_1b_2 + b_1^2}{12(b_1 + 2b_2)} \times h^2$ $\frac{b_1^2 + 4b_1b_2 + b_2^2}{12(2b_1 + b_2)} h^2$	$\frac{b_1 + b_2}{2} h$
	$\frac{bh^3}{12}$	$\frac{h}{2}$	$\frac{bh^2}{6}$	bh
	$\frac{b^4}{12}$	$\frac{b}{\sqrt{2}}$	$\frac{\sqrt{2}b^3}{12} = 0,118 b^3$	b^2
	$\frac{5\sqrt{3}}{16} b^4 = 0,5413 b^4$	$\frac{b\sqrt{3}}{4} = 0,866b$	$\frac{5}{8} b^3$	$\frac{5\sqrt{3}}{2} b^2 = 2,5\sqrt{3} b^2$
	$\frac{5\sqrt{3}}{16} b^4$	b	$\frac{5\sqrt{3}}{16} b^3$	$\frac{3\sqrt{3}}{2} b^2$

	I	N	$\frac{I}{N}$	Surface Ω
	$\frac{1+2\sqrt{2}}{6} b^4 = 0,658 b^4$	$0,924 b$	$0,677 b^3$	$0,828 b^2$
	$\frac{bh^3 - (b-b_1)h_1^3}{12}$	$\frac{h}{2}$	$\frac{bh^3 - (b-b_1)h_1^3}{6h}$	$bh - (b-b_1)h_1$
	$\frac{bh^3 + b_1h_1^3}{12}$	$\frac{h}{2}$	$\frac{bh^3 + b_1h_1^3}{6h}$	$bh + b_1h_1$
	$\frac{1}{3}[b(N_1^3 - f^3) + b_1(N_2^3 + f^3)]$	$N_1 = \frac{bh_2^2 + b_1h_1(h+h_2)}{2[bh - (b-b_1)h_1]}$ $N_2 = h - N_1$	$\frac{I}{N_1}$ $\frac{I}{N_2}$	$b_1h_1 + bh_2$
	$\frac{\pi bh^3}{64}$	$\frac{h}{2}$	$\frac{\pi bh^2}{32}$	$\frac{\pi bh}{4}$
	$0,110 r^4$	$N_1 = 0,5765 r$ $N_2 = 0,4234 r$	$0,19 r^3$ $0,26 r^3$	$\frac{\pi r^2}{2}$
 Segment parabolique.	$\frac{8}{175} bh^3$	$N_1 = 0,4 h$ $N_2 = 0,6 h$	$\frac{4}{35} bh^2$ $\frac{8}{105} bh^2$	$\frac{2}{3} bh$

RÉSISTANCE A LA TORSION

La formule de résistance à la torsion est : $M = R_t N$

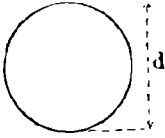
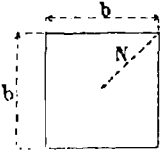
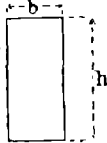
M étant le moment des forces de rotation ;

R_t le coefficient de résistance à la torsion, qui est les 0,8 du plus petit des deux modules de résistance de la matière ;

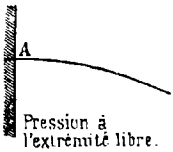
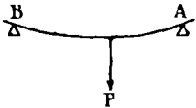
N la distance au centre de gravité de la section de l'élément le plus éloigné.

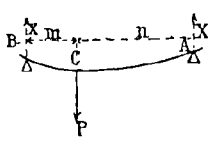
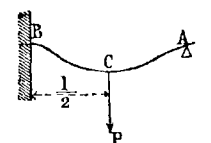
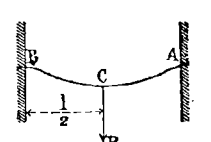
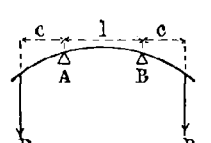
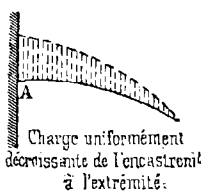
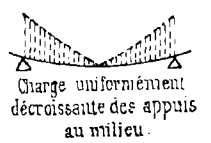

I_t le moment d'inertie de la section par rapport à un axe perpendiculaire au centre de la section passant par le centre de gravité, ce moment d'inertie est égal à la somme des deux moments principaux d'inertie dont les valeurs sont ci-dessus. Toutefois si la torsion peut déformer la section, il faut corriger le moment d'inertie.

Voici les valeurs de I_t et de $\frac{I_t}{N}$ pour les trois formes les plus usitées :

	I_t	$\frac{I_t}{N}$
	$\frac{\pi d^4}{32}$	$\frac{\pi d^3}{16}$
	$\frac{b^4}{6}$	$\frac{b^3}{3\sqrt{2}}$
	$\frac{1}{3} \frac{b^3 h^3}{b^2 + h^2}$	$\frac{b^2 h^2}{3\sqrt{b^2 + h^2}}$

PIÈCES SOUMISES A LA FLEXION

DISPOSITION DE LA PIÈCE.	PRESSIONS EN UN POINT DÉTERMINÉ.			PRESSION UNIFORMÉMENT RÉPARTIE $P = pl$		
	MAXIMUM DE μ	CHARGE à admettre.	SECTIONS dangereuses.	MAXIMUM DE μ	CHARGE à admettre.	SECTIONS dangereuses.
 Pression à l'extrémité libre.	P/l	$\frac{RI}{lN}$	A	$\frac{Pl}{2}$ ou $\frac{1}{2} pl^2$	$\frac{2RI}{lN}$	A
	$\frac{Pl}{2}$	$\frac{4RI}{lN}$	au milieu.	$\frac{Pl}{8}$ ou $\frac{pl^2}{8}$	$\frac{8RI}{lN}$	au milieu.

DISPOSITION DE LA PIÈCE.	PRESSIONS EN UN POINT DÉTERMINÉ.			PRESSION UNIFORMÉMENT RÉPARTIE $P = pl$		
	MAXIMUM DE μ .	CHARGE à admettre.	SECTIONS dangereuses.	MAXIMUM DE μ .	CHARGE à admettre.	SECTIONS dangereuses.
	$\frac{Pmn}{l}$	$\frac{l}{mn} \frac{RI}{N}$	en C	»	»	»
	$\frac{5Pl}{16}$	$\frac{16}{3} \frac{RI}{lN}$	en B	$\frac{Pl}{8}$ ou $\frac{pl^2}{8}$	$\frac{8RI}{7N}$	en B
	$\frac{Pl}{8}$	$\frac{8RI}{lN}$	en A et B	$\frac{Pl}{12}$ ou $\frac{pl^2}{12}$	$\frac{12RI}{7N}$	en A et B
	pour AB Pm	$\frac{RI}{mn}$	en un point quelconque entre A et B.	$P\left(c - \frac{l}{2}\right)$	$\frac{2RI}{(2c-l)N}$ le maximum a lieu pour $c = 0,207 l$ $\frac{47}{4} \frac{RI}{lN}$	aux appuis et au milieu.
	$\frac{Pl}{3}$	$\frac{3RI}{lN}$	A	»	»	»
	$\frac{Pl}{12}$	$\frac{12RI}{lN}$	au milieu.	»	»	»
	$\frac{Pl}{6}$	$\frac{6RI}{lN}$	au milieu.	»	»	»

POIDS, PAR MÈTRE CARRÉ, DES FEUILLES DE DIVERS MÉTAUX

ÉPAISSEUR EN MILLIM.	TOLE DE FER	FONTE	ACIER	CUIVRE	LAITON	PLOMB	ZINC
	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.
1	7,79	7,24	7,87	8,79	8,51	11,55	6,86
2	15,58	14,49	15,74	17,58	17,02	22,70	13,72
3	23,56	21,73	25,61	26,56	25,52	34,06	20,58
4	31,15	28,07	31,48	35,15	34,05	45,41	27,44
5	38,94	36,22	39,55	45,94	42,54	56,76	34,51
6	46,73	43,46	47,22	52,75	51,05	68,11	41,17
7	54,52	50,70	55,09	61,52	59,56	79,46	48,05
8	62,50	57,94	62,96	70,50	68,06	90,82	54,89
9	70,09	65,19	70,83	79,09	76,57	102,17	61,75
10	77,88	72,43	78,70	87,88	85,08	115,52	68,61
11	85,67	76,97	86,57	96,67	93,59	124,88	75,47
12	95,46	86,92	94,44	105,46	102,10	136,22	82,53
13	101,24	94,16	102,31	114,24	110,60	147,58	89,19
14	109,03	101,40	110,18	125,03	119,11	158,93	96,05
15	116,82	108,65	118,05	131,82	127,62	170,28	102,92
16	124,61	115,89	125,92	140,61	136,13	181,63	109,78
17	132,40	123,13	133,79	149,40	144,64	192,98	116,64
18	140,18	130,37	141,66	158,18	153,14	204,34	123,50
19	147,97	137,62	149,53	166,97	161,65	215,69	130,36
20	155,76	144,86	157,40	175,76	170,16	227,04	137,22
21	163,55	152,10	165,27	184,59	178,67	238,39	144,08
22	171,34	159,35	173,14	193,42	187,18	249,74	150,94
23	179,12	166,59	181,01	202,25	195,68	261,10	157,80
24	186,91	173,83	188,88	211,08	204,19	272,45	164,66
25	194,70	181,08	196,85	219,91	212,70	283,80	171,53

FERS PLATS

(Poids en kilogrammes par mètre courant.)

ÉPAISSEUR EN MILLIM.	LARGEUR EN MILLIMÈTRES																		
	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
4	0,512	0,467	0,625	0,779	0,935	1,091	1,249	1,402	1,558	1,714	1,870	2,025	2,181	2,337	2,493	2,649	2,804	2,960	3,116
5	0,590	0,584	1,169	1,469	1,769	2,069	2,369	2,669	2,969	3,269	3,569	3,869	4,169	4,469	4,769	5,069	5,369	5,669	5,969
6	0,467	0,701	0,935	1,169	1,402	1,636	1,870	2,104	2,337	2,571	2,804	3,038	3,272	3,506	3,740	3,974	4,208	4,442	4,676
7	0,545	0,815	1,091	1,365	1,636	1,909	2,181	2,454	2,727	2,999	3,272	3,544	3,817	4,090	4,362	4,635	4,908	5,180	5,453
8	0,625	0,935	1,246	1,558	1,870	2,181	2,493	2,804	3,116	3,428	3,739	4,051	4,362	4,674	4,986	5,298	5,610	5,922	6,234
9	0,701	1,051	1,402	1,753	2,104	2,454	2,804	3,155	3,506	3,856	4,207	4,557	4,908	5,258	5,609	5,959	6,310	6,660	7,011
10	0,779	1,169	1,558	1,948	2,337	2,727	3,116	3,506	3,895	4,285	4,674	5,064	5,455	5,845	6,234	6,624	7,014	7,404	7,794
11	0,857	1,285	1,714	2,142	2,571	2,999	3,428	3,856	4,285	4,713	5,141	5,570	5,998	6,427	6,855	7,284	7,712	8,141	8,569
12	0,935	1,402	1,870	2,337	2,804	3,272	3,739	4,207	4,674	5,141	5,609	6,076	6,544	7,011	7,478	7,946	8,414	8,881	9,348
13	1,013	1,519	2,025	2,532	3,038	3,544	4,051	4,557	5,064	5,570	6,076	6,583	7,089	7,595	8,102	8,608	9,114	9,621	10,128
14	1,090	1,636	2,181	2,727	3,272	3,817	4,362	4,908	5,453	5,998	6,544	7,089	7,634	8,179	8,725	9,270	9,815	10,360	10,905
15	1,169	1,753	2,337	2,921	3,506	4,090	4,674	5,258	5,843	6,428	7,013	7,598	8,183	8,768	9,352	9,937	10,522	11,107	11,692
16	1,246	1,870	2,493	3,116	3,739	4,362	4,986	5,609	6,232	6,855	7,478	8,102	8,725	9,348	9,971	10,594	11,217	11,840	12,463
17	1,324	1,986	2,649	3,311	3,973	4,635	5,297	5,959	6,622	7,284	7,946	8,608	9,270	9,932	10,594	11,256	11,918	12,580	13,242
18	1,402	2,103	2,804	3,506	4,207	4,908	5,609	6,310	7,011	7,712	8,414	9,114	9,815	10,516	11,217	11,918	12,619	13,320	14,021
19	1,480	2,220	2,960	3,700	4,440	5,180	5,920	6,660	7,401	8,141	8,880	9,620	10,360	11,100	11,840	12,580	13,320	14,060	14,800
20	1,558	2,357	3,116	3,895	4,674	5,453	6,232	7,011	7,790	8,569	9,348	10,128	10,907	11,686	12,465	13,244	14,023	14,802	15,581
21	1,636	2,454	3,272	4,090	4,907	5,726	6,544	7,362	8,180	8,997	9,814	10,633	11,452	12,271	13,090	13,909	14,728	15,547	16,366
22	1,714	2,571	3,428	4,285	5,141	5,998	6,855	7,712	8,569	9,426	10,283	11,140	12,000	12,857	13,714	14,571	15,428	16,285	17,142
23	1,792	2,688	3,583	4,479	5,375	6,271	7,167	8,063	8,959	9,854	10,750	11,646	12,542	13,438	14,334	15,230	16,126	17,022	17,918
24	1,870	2,804	3,739	4,674	5,609	6,544	7,478	8,413	9,348	10,283	11,217	12,152	13,087	14,022	14,957	15,892	16,827	17,762	18,697
25	1,948	2,931	3,895	4,869	5,843	6,816	7,790	8,764	9,738	10,711	11,685	12,659	13,633	14,607	15,581	16,555	17,529	18,503	19,477
26	2,025	3,058	4,051	5,044	6,036	7,029	8,021	9,014	10,007	11,000	11,993	12,986	13,979	14,972	15,965	16,958	17,951	18,944	19,937
27	2,103	3,155	4,207	5,238	6,270	7,302	8,334	9,365	10,397	11,428	12,459	13,490	14,521	15,552	16,583	17,614	18,645	19,676	20,707
28	2,181	3,272	4,362	5,425	6,444	7,463	8,482	9,501	10,520	11,539	12,558	13,577	14,596	15,615	16,634	17,653	18,672	19,691	20,710
29	2,259	3,389	4,518	5,648	6,717	7,786	8,855	9,924	10,993	12,062	13,131	14,200	15,269	16,338	17,407	18,476	19,545	20,614	21,683
30	2,337	3,506	4,674	5,843	7,011	8,180	9,348	10,517	11,686	12,854	14,023	15,192	16,361	17,530	18,699	19,868	21,037	22,206	23,375
31	2,415	3,624	4,833	6,042	7,251	8,460	9,669	10,878	12,087	13,296	14,505	15,714	16,923	18,132	19,341	20,550	21,759	22,968	24,177
32	2,493	3,742	4,990	6,238	7,486	8,734	9,982	11,230	12,478	13,726	14,974	16,222	17,470	18,718	19,966	21,214	22,462	23,710	24,958
33	2,571	3,861	5,109	6,357	7,605	8,853	10,101	11,349	12,597	13,845	15,093	16,341	17,589	18,837	20,085	21,333	22,581	23,829	25,077
34	2,649	3,940	5,188	6,436	7,684	8,932	10,180	11,428	12,676	13,924	15,172	16,420	17,668	18,916	20,164	21,412	22,660	23,908	25,156
35	2,727	4,019	5,266	6,514	7,762	9,010	10,258	11,506	12,754	14,002	15,250	16,498	17,746	18,994	20,242	21,490	22,738	23,986	25,234
36	2,804	4,100	5,347	6,595	7,843	9,091	10,339	11,587	12,835	14,083	15,331	16,579	17,827	19,075	20,323	21,571	22,819	24,067	25,315
37	2,882	4,181	5,424	6,674	7,922	9,170	10,418	11,666	12,914	14,162	15,410	16,658	17,906	19,154	20,402	21,650	22,898	24,146	25,394
38	2,960	4,262	5,502	6,752	8,000	9,248	10,496	11,744	12,992	14,240	15,488	16,736	17,984	19,232	20,480	21,728	22,976	24,224	25,472
39	3,038	4,343	5,581	6,831	8,079	9,327	10,575	11,823	13,071	14,319	15,567	16,815	18,063	19,311	20,559	21,807	23,055	24,303	25,551
40	3,116	4,424	5,660	6,910	8,158	9,406	10,654	11,902	13,150	14,398	15,646	16,894	18,142	19,390	20,638	21,886	23,134	24,382	25,630
41	3,194	4,505	5,743	7,033	8,281	9,529	10,777	12,025	13,273	14,521	15,769	17,017	18,265	19,513	20,761	22,009	23,257	24,505	25,753
42	3,272	4,586	5,824	7,114	8,362	9,610	10,858	12,106	13,354	14,602	15,850	17,098	18,346	19,594	20,842	22,090	23,338	24,586	25,834
43	3,350	4,667	5,905	7,195	8,443	9,691	10,939	12,187	13,435	14,683	15,931	17,179	18,427	19,675	20,923	22,171	23,419	24,667	25,915
44	3,428	4,748	5,986	7,276	8,524	9,772	11,018	12,266	13,514	14,762	16,010	17,258	18,506	19,754	21,002	22,250	23,498	24,746	25,994
45	3,506	4,829	6,067	7,357	8,605	9,853	11,100	12,348	13,596	14,844	16,092	17,340	18,588	19,836	21,084	22,332	23,580	24,828	26,076
46	3,584	4,910	6,148	7,438	8,686	9,934	11,181	12,429	13,677	14,925	16,173	17,421	18,669	19,917	21,165	22,413	23,661	24,909	26,157
47	3,662	4,991	6,229	7,519	8,767	10,015	11,263	12,511	13,759	15,007	16,255	17,503	18,751	20,000	21,248	22,496	23,744	24,992	26,238
48	3,740	5,072	6,310	7,600	8,848	10,098	11,346	12,594	13,842	15,090	16,338	17,586	18,834	20,082	21,330	22,578	23,826	25,074	26,322
49	3,818	5,153	6,391	7,681	8,929	10,179	11,427	12,675	13,923	15,171	16,419	17,667	18,915	20,163	21,411	22,659	23,907	25,155	26,403
50	3,896	5,234	6,472	7,762	9,010	10,258	11,506	12,754	14,002	15,250	16,498	17,746	18,994	20,242	21,490	22,738	23,986	25,234	26,482

POIDS, PAR MÈTRE COURANT, DES FERS CARRÉS OU RONDS

DIAMÈTRE DU CÔTÉ	FER		DIAMÈTRE DU CÔTÉ	FER		DIAMÈTRE DU CÔTÉ	FER		DIAMÈTRE DU CÔTÉ	FER	
	CARRÉ	ROND		CARRÉ	ROND		CARRÉ	ROND		CARRÉ	ROND
millim.	kilogr.	kilogr.	millim.	kilogr.	kilogr.	millim.	kilogr.	kilogr.	millim.	kilogr.	kilogr.
5	0,105	0,155	24	4,481	3,520	43	14,59	11,30	110	95,14	75,94
6	0,280	0,220	25	4,865	3,819	44	14,90	11,85	115	102,9	80,81
7	0,581	0,299	26	5,259	4,151	45	15,75	12,37	120	112,0	88,00
8	0,498	0,391	27	5,672	4,455	46	16,46	12,93	125	121,6	95,48
9	0,630	0,495	28	6,100	4,791	47	17,19	13,50	130	131,5	105,3
10	0,778	0,611	29	6,543	5,139	48	17,95	14,08	135	141,8	114,4
11	0,931	0,739	30	7,002	5,499	49	18,68	14,67	140	152,5	119,8
12	1,120	0,880	31	7,477	5,872	50	19,45	15,28	145	163,6	128,5
13	1,315	1,035	32	7,967	6,257	55	23,28	18,48	150	175,1	137,5
14	1,525	1,198	33	8,382	6,654	60	28,01	22,00	155	186,9	146,8
15	1,751	1,375	34	8,994	7,064	65	32,87	25,82	160	199,2	156,4
16	1,992	1,564	35	9,551	7,485	70	38,12	29,94	165	209,6	166,4
17	2,248	1,766	36	10,08	7,919	75	43,76	34,37	170	224,8	176,6
18	2,521	1,980	37	10,65	8,365	80	49,79	39,11	175	238,3	187,1
19	2,809	2,206	38	11,25	8,823	85	56,21	44,15	180	252,1	198,0
20	3,112	2,444	39	11,85	9,294	90	63,02	49,49	185	266,3	209,1
21	3,422	2,695	40	12,45	9,776	95	70,21	55,15	190	280,9	220,6
22	3,726	2,957	41	13,08	10,27	100	77,80	61,10	195	295,9	232,5
23	4,041	3,232	42	13,74	10,78	105	85,55	67,37	200	311,2	244,5

DIMENSIONS ET POIDS DES ÉCROUS, DES RONDELLES ET DES TÊTES DE BOULONS

CHARGE DE TRAVAIL (D'APRÈS REULEAUX)

(La hauteur de l'écrou est égale au diamètre du boulon, le diamètre de la tête au diamètre du cercle circonscrit à l'écrou.)

DIAMÈTRE DU BOULON	CHARGE A ADMETTRE	DIAMÈTRE DE L'ÉCROU		POIDS DE L'ÉCROU		HAUTEUR DE LA RONDELLE	DIAMÈTRE DE LA RONDELLE		POIDS DE LA RONDELLE		HAUTEUR DE LA TÊTE	POIDS DE LA TÊTE
		POLI	BRUT	POLI	BRUT		POLIE	BRUTE	POLIE	BRUTE		
millim.	kilogr.	millim.	millim.	gr.	gr.	millim.	millim.	millim.	gr.	gr.	millim.	gr.
6	37	13	17	6	10	2	17	21	3	5	4	6
8	77	16	19	11	16	2,5	21	25	5	8	6	11
10	150	19	22	18	26	5	25	29	9	12	7	20
12	199	22	25	27	40	3	29	33	12	15	8	31
15	327	26	30	48	70	4	34	40	20	28	10	56
18	488	30	34	75	104	4	40	45	27	38	13	89
21	681	34	38	107	147	4	45	51	36	46	15	154
24	907	39	43	161	222	4	52	57	45	57	17	201
27	1164	43	47	221	278	5	57	63	66	85	19	282
30	1453	47	52	281	381	5	63	69	79	101	21	365
34	1889	53	57	402	503	5	70	76	98	120	24	526
38	2581	58	64	528	709	6	77	85	142	181	27	710
42	2951	64	69	701	888	6	85	92	170	206	29	945
46	3528	69	75	874	1141	7	92	100	252	287	32	1202
50	4087	75	81	1122	1456	7	100	108	270	309	35	1544
55	5111	82	88	1469	1898	8	105	114	369	442	38	2055
60	6110	89	95	1868	2510	9	116	124	477	581	42	2609
65	7198	96	102	2544	2902	10	125	135	559	668	45	3557
70	8575	105	109	2925	3541	10	134	142	715	860	49	4073
75	9641	110	117	3572	4384	11	143	152	897	1052	52	4982

POIDS EN KILOGRAMMES, PAR MÈTRE COURANT, DES CORNIÈRES A BRANCHES ÉGALES

ÉPAIS- SEUR						ÉPAIS- SEUR					
	50×50	55×55	60×60	65×65	70×70		75×75	80×80	85×85	90×90	100×100
millim.	kil. g.	kil. g.	kil. g.	kil. g.	kil. g.	millim.	kil. g.	kil. g.	kil. g.	kil. g.	kil. g.
5	3,6	»	»	»	»	8,5	9,4	10,0	»	»	»
5,5	4,0	»	»	»	»	9	9,9	10,5	»	»	»
6	4,32	4,86	»	»	»	9,5	10,4	11,1	»	»	»
6,5	4,75	5,25	»	»	»	10	10,9	11,7	12,5	13,3	14,8
7	5,01	5,62	6,20	»	»	10,5	11,4	12,3	15,0	13,9	15,5
7,5	5,40	5,99	6,57	7,0	»	11	12,4	12,8	15,6	14,5	16,2
8	5,74	6,36	7,00	7,5	8,2	11,5	12,9	13,3	14,2	15,1	16,9
8,5	6,06	6,72	7,38	8,0	8,7	12	»	13,8	14,7	15,7	17,6
9	6,58	7,09	7,80	8,5	9,2	12,5	»	14,4	15,3	16,3	18,3
9,5	»	7,44	8,18	8,9	9,7	13	»	14,9	15,9	16,9	19,0
10	»	7,80	8,60	9,4	10,1	13,5	»	15,4	16,4	17,5	19,6
10,5	»	»	8,95	9,8	10,6	14	»	15,9	17,0	18,1	20,3
11	»	»	9,35	10,2	11,0	14,5	»	»	17,5	18,7	20,9
11,5	»	»	»	10,6	11,5	15	»	»	18,1	19,3	21,6
12	»	»	»	11,0	11,9	»	»	»	»	»	»

POIDS ET RÉSISTANCE DES PRINCIPAUX TYPES DE FERS A I



P, charge uniformément répartie exprimée en kilogrammes (le fer à I ayant 1 mètre).

p, charge par mètre de longueur exprimée en kilogrammes.

$\frac{I}{N}$, rapport du moment d'inertie I à la distance N de la fibre la plus allongée ou la plus raccourcie à la ligne des fibres invariables.

Les charges P et p ont été calculées pour des fers reposant librement sur deux appuis à leurs extrémités :

$$P = 8R \frac{I}{N} \times \frac{1}{l} \quad p = 8R \frac{I}{N} \frac{1}{l^2} \quad R \text{ coefficient de résistance.}$$

La charge uniformément répartie à admettre pour une longueur déterminée, exprimée en mètres, s'obtient en divisant par cette longueur les valeurs ci-dessous de P. — La charge par mètre courant, en divisant par le carré de la longueur.

a	b	c	d	POIDS MOYEN PAR MÈTRE	$\frac{I}{N}$	R	P
millim.	millim.	millim.	millim.	kilogr.			kilogr.
80	40	3,5	7	6,500	0,000 019 703	6	944
						8	1 260
						10	1 576
80	55	3,5	8	7,500	0,000 028 054	6	1 546
						8	1 794
						10	2 244
80	60	8,5	8	10,500	0,000 035 220	6	1 584
						8	2 126
						10	2 656

POIDS ET RÉSISTANCE DES PRINCIPAUX TYPES DE FERS A I (Suite)

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	POIDS MOYEN PAR MÈTRE	$\frac{I}{N}$	R	P
millim.	millim.	millim.	millim.	kilogr.			kilogr.
100	43	5	7	8,250	0,000 031 859	6	1 528
						8	2 058
						10	2 548
100	48	10	7	12,450	0,000 040 694	6	1 752
						8	2 604
						10	3 254
100	65	9	9	14,000	0,000 054 853	6	2 630
						8	3 506
						10	4 384
120	45	5	6	9,500	0,000 043 433	6	2 084
						8	2 778
						10	3 474
120	70	7	10	16,000	0,000 084 106	6	4 040
						8	5 388
						10	6 736
120	52,5	12,5	7	17,000	0,000 065 333	6	3 156
						8	4 180
						10	5 224
140	47	6	7	12,500	0,000 060 796	6	1 926
						8	3 902
						10	2 878
140	54,5	13,5	8	21,300	0,000 099 153	6	4 392
						8	5 956
						10	7 322
140	80	12	13	22,240	0,000 134 672	6	6 556
						8	8 742
						10	10 928
140	84	12	13	26,520	0,000 145 070	6	6 962
						8	9 284
						10	11 606
160	48	6,5	7	13,000	0,000 079 585	6	3 820
						8	5 092
						10	6 366
160	80	8	11	22,500	0,000 149 336	6	7 168
						8	9 556
						10	11 946
160	57,5	16	8	26,700	0,000 118 252	6	5 672
						8	7 568
						10	9 460
160	84	12	11	27,000	0,000 168 915	6	8 108
						8	10 810
						10	19 512
170	100	10	11	28,900	0,000 190 399	6	9 178
						8	12 184
						10	15 230
170	105	15	11	35,000	0,000 225 253	6	10 812
						8	14 416
						10	18 020

POIDS ET RÉSISTANCE DES PRINCIPAUX TYPES DE FERS A I (Suite)

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	POIDS MOYEN PAR MÈTRE	$\frac{I}{N}$	R	P
millim.	millim.	millim.	millim.	kilogr.			kilogr.
180	70	8	12	22,000	0,000 173 244	6	8 316
						8	11 088
						10	13 860
180	100	8	15	29,000	0,000 219 963	6	10 558
						8	14 078
						10	17 598
180	104	12	15	54,500	0,000 250 050	6	12 002
						8	16 004
						10	20 004
200	80	8	12	23,000	0,000 171 111	6	8 212
						8	10 950
						10	13 688
200	110	10	18	38,000	0,000 306 869	6	14 728
						8	19 038
						10	24 548
220	95	9	14	35,000	0,000 314 321	6	15 086
						8	20 116
						10	25 148
220	100	14	14	40,500	0,000 346 275	6	16 622
						8	22 162
						10	27 702
255	95	10	10,5	35,000	0,000 358 167	6	16 232
						8	21 641
						10	27 056
255	100	15	12	38,500	0,000 391 648	6	18 784
						8	25 064
						10	31 528
248	127	10	15	46,000	0,000 478 000	6	22 944
						8	50 512
						10	59 240
248	151	14	15	53,000	0,000 551 100	6	25 496
						8	33 990
						10	42 488
260	47	9	15	43,000	0,000 480 519	6	23 044
						8	30 752
						10	38 440
260	79	20	18	50,000	0,000 396 789	6	19 044
						8	25 594
						10	31 744
260	122	14	15	51,000	0,000 536 000	6	25 728
						8	54 504
						10	42 880
300	150	10	18	56,000	0,000 751	6	36 048
						8	48 064
						10	60 080
300	154	14	18	66,000	0,000 811	6	58 928
						8	51 924
						10	64 880

POIDS ET RÉSISTANCE DES PRINCIPAUX TYPES DE FERS A I (Suite)

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	POIDS MOYEN PAR MÈTRE	$\frac{I}{N}$	R	P
millim.	millim.	millim.	millim.	kilogr.			kilogr.
350	150	14	22	84,250	0,001 196	6 8 10	57 408 76 544 95 680
350	152	18	23	89,750	0,001 236 8	6 8 10	59 366 79 154 96 944

CHARGES ADMISSIBLES POUR COLONNES EN FONTE PLEINES $P = 1900 \frac{d^4}{l^2}$

<i>d</i> =	<i>h</i> =					
	2 ^m	3 ^m	4 ^m	5 ^m	6 ^m	7 ^m
millim.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.
30.	302	174	98	62	43	32
35.	726	322	182	116	81	59
40.	1 240	550	310	198	138	102
45.	1 986	883	496	318	220	162
50.	3 027	1 530	760	487	338	248
60.	6 278	2 802	1 576	1 009	701	514
70.	11 674	5 170	2 906	1 861	1 294	942
80.	19 850	8 791	4 960	3 174	2 209	1 618
90.	31 782	14 125	7 944	5 022	3 531	2 607
100.	74 120	21 488	12 110	7 750	5 403	3 962
120.	67 853	44 642	25 111	16 071	11 161	8 222
140.	92 353	81 100	46 521	29 774	20 718	15 190
160.	120 627	120 627	79 364	50 793	35 328	25 955
180.	152 669	152 669	127 176	81 361	49 215	41 536
200.	188 480	188 480	188 480	124 006	86 235	63 180

Pour des tiges en fer forgé la charge est double de celle que peuvent porter des colonnes de fonte de même diamètre et de même hauteur.

CHARGES ADMISSIBLES POUR COLONNES CREUSES EN FONTE A BASE ENCASTRÉE (LA PARTIE SUPÉRIEURE ÉTANT ASTREINTE A RESTER SUR LA VERTICALE DU PIED)

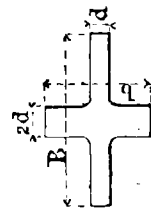
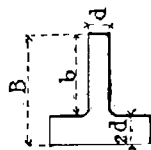
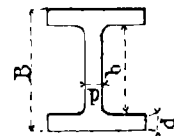
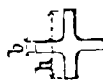
$$P = 20 \frac{EI}{L^2} \quad (\text{On prendra } E = 1\,000\,000 \text{ par centimètre carré}) \quad I = \frac{\pi}{4} (R^4 - r^4)$$

DIAMÈTRE EXTERIEUR		HAUTEURS EN MÈTRES												
ÉPAISSEUR DE LA PAROI		2,50	2,75	3,00	3,25	3,50	3,75	4,00	4,25	4,50	4,75	5,00	5,50	6,00
centimèt.	centimèt.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.
10	2	25 000	20 700	17 400	14 800	12 800	11 150	9 800	8 700	7 750	7 000	6 300	5 150	4 350
11	»	35 300	29 150	24 500	20 900	17 850	15 700	13 700	12 250	10 900	9 800	8 800	7 500	6 100
12	»	47 900	39 600	33 300	28 450	24 750	21 250	18 700	16 600	14 800	13 500	12 400	9 900	8 300
13	»	63 000	52 350	43 900	37 450	32 200	28 100	24 700	22 000	19 600	17 550	15 800	13 000	10 970
14	2,5	91 800	75 800	63 700	54 450	46 800	40 900	36 000	31 700	27 900	25 400	22 900	18 900	15 900
15	2,5	117 000	96 050	81 150	69 500	59 750	52 000	45 700	40 500	35 200	32 400	29 200	24 400	20 300
16	2,5	146 500	121 110	101 700	86 700	74 900	65 150	57 250	50 750	45 200	40 500	36 550	30 300	25 400
17	2,5	180 700	150 000	125 600	106 200	92 200	80 250	70 550	62 650	55 800	50 400	45 200	37 500	31 400
18	2,5	220 400	182 000	152 800	130 100	112 500	97 750	85 850	76 150	67 850	61 000	55 100	45 500	38 200
19	2,5	264 600	218 700	185 950	156 600	135 350	117 700	103 400	90 150	81 700	73 450	66 600	54 700	45 900
20	2,5	314 850	260 950	218 650	187 200	160 700	139 850	125 050	109 100	97 200	87 300	78 750	65 200	54 100
21	2,5	371 450	306 850	257 900	219 000	189 000	165 050	144 100	128 500	114 650	102 950	91 900	76 700	62 000

Les piliers à section en croix sont souvent plus commodes dans les bâtiments industriels. Ils sont moins exposés à des défauts de moulage et permettent de fixer des consoles non prévues dans la construction. On détermine leurs dimensions en calculant d'abord le diamètre d de la colonne pleine de même résistance, puis on règle le rapport de la hauteur des ailes à l'épaisseur par la formule $\frac{b}{d} = 0,59 \left(\frac{d}{h}\right)^3$.

Pour les petites hauteurs, on détermine la section du support par la formule $\Omega = \frac{P}{R}$.

Les piliers élancés déterminés d'après cette formule seraient exposés à se rompre transversalement; on les calcule d'après la formule $I = \frac{31P^2}{10\,000\,000}$ dans laquelle P est exprimé en kilogrammes et l en centimètres. Le tableau suivant, dans lequel B , b , d sont exprimés en centimètres, Ω en centimètres carrés, facilite le calcul de ces supports.



SECTIONS, MOMENTS D'INERTIE ET POIDS, AU MÈTRE COURANT, DES PILIERS NERVÉS CI-DESSUS

b	d	B = 25 CENTIMÈTRES			B = 30 CENTIMÈTRES			B = 35 CENTIMÈTRES			B = 40 CENTIMÈTRES		
		I	Ω	POIDS	I	Ω	POIDS	I	Ω	POIDS	I	Ω	POIDS
cent.	cent.		c. q.	kilogr.		c. q.	kilogr.		c. q.	kilogr.		c. q.	kilogr.
7	1	59,4	57	26,82	59,5	42	30,45	59,9	47	34,07	60,3	52	37,70
7	2	128,3	70	50,75	131,7	80	58,00	135,0	90	65,25	138,3	100	72,50
7	3	214,2	99	71,77	225,5	114	82,65	236,7	129	95,50	248,0	144	104,40
7	4	319,3	124	89,90	346,0	144	104,40	372,7	164	118,90	399,3	184	128,90
7	5	442,1	145	105,12	494,9	170	123,25	547,7	195	141,37	600,6	220	159,50
10	1	168,6	43	31,47	169,0	48	34,80	169,4	55	38,42	169,8	58	42,04
10	2	347,3	65	45,67	350,7	92	67,70	354,0	102	75,65	357,3	112	84,20
10	3	542,7	117	84,79	554,0	132	95,70	565,2	147	106,57	576,5	162	117,45
10	4	757,3	148	107,30	784,0	168	121,80	810,7	188	136,30	837,3	208	145,58
10	5	989,6	175	126,87	1042,4	200	145,00	1095,2	225	163,42	1148,1	250	181,25
12	1	289,9	47	34,07	290,3	52	37,70	290,7	57	41,52	291,2	62	44,95
12	2	580,0	90	65,25	589,3	100	72,50	596,7	110	79,75	600,0	120	87,00
12	3	906,7	129	95,50	918,0	144	104,40	929,2	159	113,28	940,6	174	126,15
12	4	1242,5	164	118,90	1269,3	184	128,90	1293,0	204	145,29	1322,7	224	169,40
12	5	1596,2	195	141,37	1649,1	220	159,50	1701,9	245	177,62	1754,7	270	195,75
15	2	1159,0	102	72,64	1142,5	112	81,20	1145,7	122	88,45	1149,0	132	96,70
15	3	1730,2	147	105,57	1741,5	162	117,45	1752,7	177	128,32	1764,0	192	140,20
15	4	2340,7	188	135,70	2367,5	208	145,58	2394,0	228	165,30	2420,7	248	179,80
15	5	2968,7	225	163,42	3021,6	250	181,25	3074,4	275	199,37	3127,2	300	217,50
17	2	1631,7	110	79,75	1635,0	120	87,00	1638,3	130	94,22	1661,7	140	101,50
17	3	2499,2	159	113,28	2510,5	174	126,15	2521,7	189	134,02	2533,0	204	145,28
17	4	3366,0	204	145,29	3392,7	224	176,90	3419,3	244	196,90	3446,0	264	191,40
17	5	4250,4	245	177,62	4303,2	270	195,75	4336,1	295	213,97	4408,9	330	252,00

DIMENSIONS DES TOURILLONS D'EXTRÉMITÉ D'ARBRES CHARGÉS.

DÉTERMINÉES POUR RÉSISTER A L'USURE ET ASSURER LE GRAISSAGE (D'APRÈS RECULEAUX).

VALEUR DE LA CHARGE P.							
DIAMÈTRE.	HAUTEUR DU COLLET.	FONTE		FER FORGÉ.			
		De 1 à 200 tours	De 1 à 200 tours	De 150 à 350 tours	De 250 à 500 tours	De 500 à 800 tours	De 800 à (200 tours)
		$\frac{l}{d} = 1,35$	$\frac{l}{d} = 1,5$	$\frac{l}{d} = 2$	$\frac{l}{d} = 2,5$	$\frac{l}{d} = 5$	$\frac{l}{d} = 4$
mm.	mm.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.
27	5	324	585	595	316	281	197
30	5	400	720	555	428	353	267
33	6	484	871	641	513	428	320
37	6	608	1095	806	645	558	406
40	6	711	1280	945	754	628	471
45	6	900	1620	1193	954	795	595
50	7	1111	2000	1475	1178	982	736
55	7	1544	2420	1781	1425	1185	890
60	8	1600	2880	2120	1695	1415	1060
65	8	1877	3380	2689	2151	1659	1544
70	8	2177	3920	2886	2509	1924	1443
75	8	2500	4500	3312	2650	2208	1656
80	9	2844	5120	3770	3016	2515	1885
85	9	3211	5780	4256	3405	2837	2128
90	10	3600	6480	4771	3817	3181	2325
95	10	4011	7220	5316	4255	3544	»
100	10	4444	8000	5891	4715	3927	»
105	10	4900	8820	6494	5195	4329	»
110	11	5377	9680	7127	5702	4751	»
115	11	5877	10580	7790	6252	5195	»
120	12	6400	11520	8485	6786	»	»
130	12	7511	13520	9955	7964	»	»
140	13	8953	15680	11546	9257	»	»
150	13	10000	18000	13253	10602	»	»
160	15	11577	20480	15080	12064	»	»
170	15	12844	23120	17022	»	»	»
180	16	14440	25920	19084	»	»	»
190	16	16044	28880	21223	»	»	»
200	17	17777	32000	23560	»	»	»

ARBRES EN FER FORGÉ

DIAMÈTRE.	CALCULÉS AU POINT DE VUE DE LA RÉSISTANCE.		CALCULÉS POUR NE SE TORDRE QUE DE 1/4 DE DEGRÉ PAR MÈTRE (arbres moteurs)	
	MOMENT DE TORSION PR	EFFORT EN CHEVAUX DIVISÉ PAR LE NOMBRE DE TOURS $\frac{N}{n}$	PR	$\frac{N}{n}$
millim.				
30	32968	0,046	2776	0,004
35	50511	0,071	5142	0,007
40	75598	0,105	8773	0,012
45	107354	0,150	14055	0,020
50	147263	0,206	21418	0,030
55	196096	0,274	31359	0,044
60	254470	0,355	44413	0,062
65	323536	0,432	61173	0,085
70	404088	0,564	82280	0,115
75	497012	0,694	108450	0,151
80	603197	0,842	140507	0,196
85	723501	1,010	178888	0,250
90	858835	1,199	224842	0,314
95	1010073	1,411	279126	0,390
100	1178100	1,645	342694	0,478
110	1568051	2,19	501738	0,71
120	2035756	2,84	710610	0,99
130	2588286	3,61	978768	1,37
140	3252706	4,51	1316495	1,84
150	3976086	5,55	1734888	2,42
160	4825498	6,74	2245879	3,14
170	5788005	8,08	2862215	4,00
180	6870679	9,59	3597465	5,02
190	8080588	11,28	4466022	6,24
200	9424800	13,26	5483104	7,66

Pour les arbres en fonte, on peut se servir de ce tableau en prenant pour le diamètre la valeur qui correspond au double de PR ou de $\frac{N}{n}$. Pour les arbres en acier on multipliera par 0,87 les diamètres du tableau.

Lorsque les arbres supportent une charge transversale considérable, on transforme les moments de torsion et de flexion en un moment fléchissant idéal $M_{f(t)} = 3/8 M_f + 5/8 \sqrt{M_f^2 + M_r^2}$ et on calcule l'arbre comme une pièce soumise à la flexion : on a donc $M_{f(t)} = R \frac{\sigma}{32} D^3$; on fait $R = 6$ pour le fer, $R = 3$ pour la fonte. Les tourillons intermédiaires se calculent d'après le tableau ci-dessus. — On donne souvent dans ce cas à l'arbre la forme de fuseau : on commence par déterminer le diamètre du tourillon d'extrémité, et on en déduit le diamètre de l'arbre en un point quelconque en s'appuyant sur ce que les diamètres en deux points sont proportionnels aux racines cubiques des moments fléchissants en ces points.

LARGEUR DES COURROIES SIMPLES EN CUIR

(N, nombre de chevaux à transmettre; R, rayon de la poulie; n, nombre de tours par minute.)

LARGEUR DE LA COURROIE <i>b</i> .	EFFORT A LA JANTE DE LA POULIE P.	$1000 \frac{N}{Rn}$	LARGEUR DE LA COURROIE <i>b</i> .	EFFORT A LA JANTE DE LA POULIE P.	$1000 \frac{N}{Rn}$
millim.	kilogr.		millim.	kilogr.	
50	7,72	0,011	180	100,00	0,159
60	11,11	0,015	190	111,42	0,155
70	15,12	0,021	200	123,45	0,172
80	19,75	0,027	210	136,11	0,192
90	25,00	0,035	220	149,38	0,208
100	30,86	0,043	230	163,27	0,227
110	37,34	0,052	240	177,76	0,248
120	44,44	0,062	250	192,90	0,269
130	52,15	0,073	260	208,64	0,291
140	60,49	0,084	270	225,00	0,315
150	69,44	0,097	280	242,00	0,337
160	79,00	0,110	290	259,56	0,362
170	89,19	0,124	»	»	»

RAPPORT DE LA TENSION DANS LE BRIN CONDUCTEUR

A LA RÉSISTANCE A LA CIRCONFÉRENCE DE LA POULIE MENÉE.

ANGLE D'ENROULEMENT		COEFFICIENT DE FROTTEMENT			
EN DEGRÉS	EN FRACTION DE CIRCONFÉRENCE	0,2	0,3	0,4	0,5
60	0,167	5,29	3,71	2,92	2,45
75	0,208	4,35	3,08	2,45	2,08
90	0,250	3,71	2,66	2,14	1,85
105	0,319	3,26	2,37	1,93	1,67
120	0,334	2,92	2,14	1,77	1,54
135	0,375	2,66	1,98	1,64	1,44
150	0,417	2,45	1,84	1,54	1,37
165	0,458	2,29	1,73	1,47	1,31
180	0,500	2,14	1,64	1,40	1,26
195	0,541	2,03	1,56	1,35	1,22
210	0,583	1,93	1,50	1,30	1,19

Pour les courroies en cuir on admet un coefficient de frottement compris entre 0,3 et 0,4
 — caoutchouc ou en coton 0,5

Pour les câbles en fil de fer placés dans des gorges garnies de cuir 0,25

Pour les courroies en cuir lacées il ne faut pas dépasser 22^k,000 par centimètre carré.

— — rivées — — 36 ,000 —

— — coton rivées — — 48 ,000 —

— — caoutchouc on admet 33^k par 10 centimètres de largeur et par toile.

TUYAUX DE FONTE ET ASSEMBLAGES DE TUYAUX

TUYAUX A MANCHONS														
DIAMÈTRE INTÉRIEUR D_1 .	ÉPAISSEUR δ .	DIAMÈTRE EXTÉRIEUR $D_1 = D + 2\delta$.	LONGUEUR ORDINAIRE.	MANCHON				BOURRELET.		RAGLE DE CENTRAGE.			DU MANCHON.	
				LONGUEUR du manchon.	ÉPAISSEUR du bourrage f .	DIAMÈTRE INTÉRIEUR du manchon $D_2 = D_1 + 2f$.	ÉPAISSEUR $y = 1,4\delta$.	DIAMÈTRE EXTÉRIEUR du manchon $D_3 = D_2 + 2y$.	ÉPAISSEUR et longueur $x = 7 + 2\delta$.	DIAMÈTRE $D_3 + 2x$.	GRAND DIAMÈTRE $D_1 + \frac{4}{5}f$.	PETIT DIAMÈTRE $D_1 + \frac{2}{5}f$.		ÉPAISSEUR $1,5\delta$.
mm	mm	mm	mèt.	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	kg
40	8	56	2	74	7	70	11	92	25	116	65	61	12	2,2
50	8	66	2	77	7,5	81	11	103	25	117	76	71	12	2,8
60	8,5	77	2	80	7,5	92	12	116	24	140	87	82	13	3,4
70	8,5	87	3	82	7,5	102	12	126	24	150	97	92	13	4
80	9	98	3	84	7,5	113	12,5	138	25	163	108	103	14	4,6
90	9	108	3	86	7,5	123	12,5	148	25	173	118	113	14	5,3
100	9	118	3	88	7,5	133	13	159	25	185	128	123	14	6
125	9,5	144	3	91	7,5	159	13,5	186	26	211	154	149	14	8,8
150	10	170	3	94	7,5	185	14	213	27	259	180	175	15	9,7
175	10,5	196	3	97	7,5	211	14,5	240	28	267	206	201	16	11,7
200	11	222	3	100	8	238	15	268	29	296	253	228	16	13,8
225	11,5	248	3	100	8	264	16	296	30	324	259	254	17	16
250	12	274	4	103	8,5	291	17	325	31	353	285	280	18	19
275	12,5	300	4	103	8,5	317	17,5	352	32	381	311	306	19	22
300	13	326	4	105	8,5	343	18	379	33	409	337	332	20	25
325	13,5	352	4	105	8,5	369	19	407	34	437	363	358	20	28
350	14	378	4	107	8,5	395	19,5	434	35	465	389	384	21	31
375	14	403	4	107	9	421	20	461	35	491	415	409	21	34
400	14,5	429	4	110	9,5	448	20,5	487	36	520	442	436	22	37
425	14,5	454	4	110	9,5	473	20,5	514	36	545	467	461	22	41
450	15	480	4	112	9,5	499	21	541	37	573	493	487	23	45
475	15,5	506	4	112	9,5	525	21,5	568	38	601	519	513	23	49
500	16	532	4	115	10	552	22,5	597	39	630	545	539	24	54
550	16,5	583	4	117	10	603	23	649	40	683	596	590	25	62
600	17	634	4	120	10,5	655	24	705	41	737	648	641	26	72
650	18	686	4	122	10,5	707	25	757	43	793	700	693	27	84
700	19	738	4	125	11	760	26,5	815	45	850	753	746	28	97
750	20	790	4	127	11	812	28	868	47	906	805	798	30	112
800	21	842	4	130	12	866	29,5	925	49	964	858	850	31	128
900	22,5	945	4	135	12,5	970	31,5	1053	52	1074	962	954	33	162
1000	24	1048	4	140	13	1074	33,5	1141	55	1184	1065	1057	36	197
1100	26	1152	4	145	13	1178	36,5	1251	59	1296	1169	1161	39	240
1200	28	1256	4	150	13	1282	39	1360	63	1408	1273	1215	42	295

Pour les conduites sous faible pression, on peut se rapprocher des épaisseurs indiquées dans la dernière colonne.
 Pour les conduites exposées à des changements de dilatation, ou à des influences extérieures nuisibles, il vaut mieux admettre une forte épaisseur.

FORMULES EMPIRIQUES POUR L'ÉPAISSEUR DES TUYAUX.

$$\text{Fontes conduites d'eau et de gaz } \delta = 8 + \frac{D}{80}.$$

$$\text{Conduite de vapeur, cylindres de pompe à air, } \delta = 12 + \frac{D}{50}.$$

$$\text{Cylindres à vapeur et corps de pompe alésés, } \delta = 20 + \frac{D}{100}.$$

$$\text{Fer étiré jusqu'au diamètre de 150 millim., } \delta = 2 + \frac{D}{12}.$$

POUR PRESSIONS DE 7 A 10 ATMOSPHÈRES

POIDS			TUYAUX A BRIDES												
PAR MÈTRE COURANT POSÉ			LONGUEUR ORDINAIRE.	BRIDES.			BOULONS.		LARGEUR de la garniture.	HAUTEUR de la garniture.	POIDS		LONGUEUR DES BRANCHES d'un coude ou d'une tubulure.	DIAMÈTRE INTÉRIEUR.	ÉPAISSEUR MINIMA pratique à la couée.
NOY COMPRIS le manchon.	MANÇON compris en chiffres ronds.	DE LA BAGÈE de plomb.		DIAMÈTRE.	ÉPAISSEUR.	Diamètre du cercle sur lequel vont les centres des trous de boulon.	NOMBRE.	DIAMÈTRE.			D'UNE BRIDE.	DU MÈTRE COURANT de tuyau posé.			
k	k	k	mèt.	mm	mm	mm		mm	mm	k	k	mm	mm	mm	
8,75	10	0,51	2	140	18	115	4	15	25	5	2	10,64	140	40	6,5
10,57	12	0,69	2	160	18	125	4	15,5	25	5	2,2	12,98	150	50	6,5
13,26	15	0,75	2	175	19	135	4	15,5	25	5	2,7	16,22	160	60	6,5
15,20	16,5	0,94	3	185	19	145	4	15,5	25	5	2,9	17,54	170	70	7,5
18,24	20	1,05	3	200	20	160	4	15,5	25	5	3,5	20,80	180	80	7,5
20,29	22	1,15	3	215	20	170	4	15,5	25	5	4	23,20	190	90	7,5
22,54	24	1,35	3	230	20	180	4	19	28	3	4,4	25,65	200	100	8
29,10	52	1,70	3	260	21	210	4	19	28	3	5,6	53,07	225	125	8,8
56,44	40	2,14	3	290	22	240	6	19	28	3	6,9	41,57	250	150	9,5
44,36	48	2,46	3	320	22	270	6	19	30	3	8	50,55	275	175	10
52,86	57	2,97	3	350	23	300	6	19	30	3	9,6	60	300	200	10,5
61,05	67	3,67	3	370	23	320	6	19	30	3	9,9	69,50	325	225	11
71,61	76	4,30	3	400	24	350	8	19	30	3	11,6	80,26	350	250	11,5
81,85	87	4,69	3	425	25	375	8	19	30	3	12,9	91,46	375	275	11,5
92,68	99	5,09	3	450	25	400	8	19	30	3	15,7	102,89	400	300	12
104,08	111	5,16	3	490	26	455	10	22,5	35	4	17,2	117,07	425	525	12,5
116,07	124	5,53	3	520	26	465	10	22,5	35	4	18,9	130,26	450	550	15
124,04	135	6,64	3	550	27	495	10	22,5	35	4	21,5	140,23	475	575	13
156,89	146	7,46	3	575	27	520	10	22,5	35	4	22,6	153,85	500	400	13,5
145,15	155	7,89	3	600	28	545	12	22,5	40	4	24,5	165,58	525	425	14
158,87	170	8,33	3	650	28	570	12	22,5	40	4	26,5	178,80	550	450	14,5
173,17	185	8,77	3	635	29	600	12	22,5	40	4	28,6	194,78	575	475	14,5
188,04	202	10,1	3	680	30	625	12	22,5	40	4	30,7	211,17	600	500	15
212,90	228	11,7	3	740	33	675	14	26	40	5	39	242,42	»	550	15,5
258,90	257	13,3	3	790	33	725	16	26	40	5	42	270,51	»	600	16
273,86	295	14,4	3	840	33	775	18	26	40	5	43	507,28	»	650	16
311,15	335	15,5	3	900	33	830	18	26	40	5	50	348,82	»	700	17
350,76	379	17,4	3	950	33	880	20	26	40	5	53	590,63	»	750	17,5
392,69	425	20,2	3	1020	36	940	20	29,5	45	5	68	452,33	»	800	18
472,76	513	24,7	3	1120	36	1040	22	29,5	45	5	74	532,56	»	900	19
559,76	609	29,2	3	1220	36	1140	24	29,5	45	5	96	624	»	1000	20
666,81	727	34	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1100	21
785,15	857	39	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1200	22

Cuivre et laiton, $\delta = 1 + \frac{D}{24}$.

Plomb non chauffé, $\delta = 3$ à 6 millim.

Pour les tuyaux soumis à une très forte pression intérieure, la formule de Lamé donne $\frac{D}{\delta} = \frac{1}{2} \left[\sqrt{\frac{R+p}{R-p}} - 1 \right]$, p étant la pression intérieure par millimètre carré, R le maximum de tension admissible pour la matière dans la paroi du tuyau, D le diamètre intérieur du tuyau en millimètres.

Pour les cylindres soumis à une forte pression extérieure, on peut adopter la formule : $p = 1092954 \frac{\delta^{2.35}}{20.9 \times D^{1.16}}$ p, pression en kilogr. par centimètre carré.

POIDS, PAR MÈTRE COURANT, DES TUYAUX

DIA MÈTRE INTÉRIEUR	ÉPAISSEUR EN MILLIMÈTRES								
	2	3	4	5	6	7	8	9	10
millim.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.
FER ÉTIRÉ									
10	0,59	0,95	1,37	1,82	2,34	2,90	3,50	4,16	4,87
15	0,85	1,32	1,85	2,44	3,07	3,75	4,48	5,26	6,09
20	1,07	1,68	2,34	3,05	3,80	4,60	5,45	6,35	7,30
25	1,32	2,05	2,83	3,65	4,53	5,45	6,43	7,45	8,52
50	1,56	2,41	3,31	4,26	5,26	6,30	7,40	8,55	9,74
40	2,05	3,14	4,29	5,48	6,72	8,01	9,35	10,73	12,18
50	2,55	3,87	5,26	6,70	8,18	9,72	11,30	12,93	14,61
60	3,02	4,59	6,23	7,92	9,64	11,42	13,25	15,12	17,05
70	3,50	5,33	7,20	9,13	11,10	13,12	15,20	17,31	19,48
80	4,00	6,06	8,18	10,35	12,57	14,85	17,14	19,50	21,92
CUIVRE									
5	0,40	0,68	1,02	1,42	1,87	2,38	2,94	3,57	4,24
10	0,68	1,11	1,59	2,12	2,72	3,37	4,07	4,84	5,66
15	0,96	1,53	2,15	2,83	3,57	4,36	5,21	6,11	7,07
20	1,25	1,95	2,72	3,54	4,41	5,35	6,34	7,38	8,48
25	1,55	2,38	3,28	4,24	5,26	6,34	7,47	8,65	9,90
30	1,81	2,80	3,85	4,95	6,11	7,33	8,60	9,93	11,31
40	2,58	3,65	4,98	6,36	7,81	9,31	10,86	12,47	14,14
50	2,94	4,50	6,11	7,78	9,50	11,28	13,12	15,02	16,96
60	3,50	5,35	7,24	9,19	11,19	13,26	15,38	17,56	19,79
70	4,07	6,19	8,37	10,60	12,89	15,24	17,65	20,11	22,62
PLOMB									
10	0,86	1,39	2,00	2,68	3,43	4,25	5,14	6,10	7,16
15	1,07	1,71	2,43	3,21	4,07	5,00	6,00	7,06	8,20
15	1,21	1,95	2,71	3,57	4,50	5,50	6,57	7,71	8,91
20	1,57	2,46	3,43	4,46	5,57	6,74	8,00	9,31	10,70
25	1,93	3,00	4,14	5,35	6,63	7,98	9,42	10,91	12,48
30	2,28	3,53	4,85	6,24	7,70	9,24	10,85	12,52	14,26
40	3,00	4,60	6,28	8,03	9,84	11,73	13,70	15,73	17,83
50	3,71	5,67	7,71	9,81	11,98	14,23	16,55	18,94	21,39
60	4,42	6,74	9,13	11,59	14,12	16,73	19,41	22,15	24,96
70	5,14	7,81	10,56	13,37	16,26	19,22	22,26	25,56	28,52

ÉCOULEMENT DES GAZ DANS LES CONDUITES HORIZONTALES SOUS FAIBLE PRESSION.

D'après Clegg, on a la relation suivante :

$$Q = 78600 \sqrt{\frac{hd^5}{\delta(l+50,9d)}}$$

Q débit en mètres cubes par heure ;

perte de charge en millimètres d'eau pour la longueur l ;

l longueur du tuyau en mètres ;

d diamètre du tuyau en mètres ;

δ densité du gaz par rapport à l'air supposé à 0° et à la pression de 760^{mm}.

Pour les conduites en plomb ou en tôle plombée neuve, la perte de charge n'est que les deux tiers de celle qui correspond aux conduites de fonte de même diamètre.

Perte de charge due à la contraction à l'entrée $P-p = 0,451 \frac{v^2}{2g}$.

Perte de charge due à un changement brusque de direction :

$$P-p = \left(0,9457 \sin^2 \frac{\alpha}{2} + 2,047 \sin^4 \frac{\alpha}{2} \right) \frac{v^2}{2g}$$

Perte de charge due à un coude arrondi $P-p = \left[0,151 + 1,847 \left(\frac{d}{2r} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \frac{v^2}{2g}$.

Perte de charge due à un élargissement brusque $P-p = \left[1 - B - \frac{d^4}{D^4} \right] \frac{v^2}{2g}$.

Les valeurs de ces coefficients sont pour les rapports suivants des diamètres .

$\frac{d}{D} = 0,1$	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
B	0,02	0,08	0,17	0,27	0,38	0,47	0,45	0,22
$\frac{d^4}{D^4} = 0,0001$	0,0016	0,0081	0,0256	0,0625	0,1296	0,2400	0,410	0,656

Perte de charge due à un accroissement continu de section $P-p = \left(1 - B - \frac{d^4}{D^4} \right) \frac{v^2}{2g}$.

Les valeurs de B pour différents ajutages sont :

Angles	B	Angles	B	Angles	B
1°	0,35	7°	0,83	20°	0,41
2°	0,54	8°	0,81	25°	0,37
3°	0,66	9°	0,67	30°	0,28
4°	0,74	10°	0,56	40°	0,14
5°	0,80	12°	0,49	50°	0,10
6°	0,83	16°	0,45		

Perte de charge due à un décroissement brusque de section $P-p = A \frac{v^2}{2g}$.

Rapport des diamètres	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
A	0,45	0,49	0,45	0,42	0,35	0,29	0,21	0,13	0,06

ÉCOULEMENT DES GAZ DANS LES CONDUITES HORIZONTALES SOUS FAIBLE PRESSION. (Suite.)

Perte de charge due à un décroissement continu de section $P-p = A' \frac{v^2}{2g}$.

Angles	10°	20°	30°	40°	60°	80°	100°	140°	180°
A'	0,13	0,18	0,23	0,29	0,52	0,55	0,58	0,42	0,45

Perte de charge due à une valve tournante faisant avec l'axe un angle α $P-p = C \frac{v^2}{2g}$.

Angle	10°	20°	30°	40°	45°	50°	60°	70°
C	0,52	1,54	3,91	10,3	18,7	32,6	118	751

Perte de charge pour des robinets vannes placés sur des tuyaux cylindriques et interceptant une fraction $\frac{s}{a}$ de la section totale $P-p = D \frac{v^2}{2g}$.

Valeurs de $\frac{s}{a}$	1/8	2/8	3/8	4/8	5/8	6/8	7/8
D	0,07	0,26	0,81	2,06	5,52	17,0	79,8

Si le gaz éprouve des variations de température dans une conduite horizontale, la vitesse d'écoulement à l'origine ne sera modifiée que par les variations de charge provenant des dilatations ou des contractions.

Pressions exercées par les gaz dans les tuyaux de conduite. — La pression longitudinale va en diminuant de l'origine à l'extrémité ouverte. A l'origine elle est égale à celle du réservoir.

Elle va en diminuant de l'axe du tuyau à la conférence.

D'après Pécelet, à l'extrémité ouverte, la pression longitudinale prise à une distance de la surface du tuyau égale au tiers du rayon est à peu près celle qui correspond à la vitesse d'écoulement.

La pression sur la paroi diminue de l'origine à l'extrémité libre où elle est nulle.

La différence entre la pression sur la paroi et la pression longitudinale prise à une distance de la surface du tuyau égale au tiers du rayon est constante, elle exprime la charge qui détermine l'écoulement.

Les mêmes relations existent si le mouvement se produit par appel.

DEBITS, PAR HEURE, CALCULÉS D'APRÈS LA FORMULE DE CLEGG, EN SUPPOSANT $\delta = 1$

DIAMÈTRES	PERTE DE CHARGE	LONGUEUR DU TUYAU						
		10 ^m	20 ^m	30 ^m	40 ^m	50 ^m	75 ^m	100 ^m
	millim.	m. c.	m. c.	m. c.	m. c.	m. c.	m. c.	m. c.
0 ^m ,40	0,125	505	429	392	361	335	286	255
	0,25	715	625	562	511	472	404	361
	0,50	1011	859	785	722	666	572	511
	1	1450	1250	1124	1022	945	809	735
	2	2022	1768	1589	1445	1353	1144	1022
	3	2476	2165	1947	1770	1653	1400	1252
0 ^m ,50	0,125	825	727	658	605	514	484	450
	0,25	1187	1050	951	855	797	691	625
	0,50	1650	1455	1317	1211	1128	968	859
	1	2354	2059	1865	1713	1595	1385	1250
	2	3500	2912	2655	2422	2255	1956	1768
	3	4041	3595	3226	3059	2762	2595	2165
0 ^m ,60	0,125	1217	1089	995	922	850	755	678
	0,25	1721	1540	1407	1305	1245	1165	959
	0,50	2434	2178	1990	1845	1761	1508	1356
	1	3443	3081	2814	2610	2491	2150	1918
	2	4869	4357	3979	3691	3522	3012	2712
	3	5965	5356	4872	4519	4313	3688	3522
0 ^m ,70	0,125	1875	1525	1406	1308	1251	1108	981
	0,25	2649	2157	1988	1851	1741	1568	1387
	0,50	3746	3051	2812	2616	2462	2217	1962
	1	5298	4315	3977	3702	3482	3156	2775
	2	7492	6102	5624	5255	4924	4455	3924
	3	9175	7741	6888	6408	6051	5431	4805
0 ^m ,80	0,125	2251	2036	1889	1767	1667	1478	1359
	0,25	3155	2880	2672	2507	2353	2090	1894
	0,50	4462	4073	3778	3535	3335	2956	2718
	1	6311	5761	5344	5014	4716	4181	3788
	2	8925	8147	7557	7091	6669	5915	5557
	3	10951	9977	9255	8685	8166	7259	6560
0 ^m ,90	0,125	2850	2651	2456	2305	2181	1942	1767
	0,25	4040	3722	3474	3258	3085	2747	2499
	0,50	5700	5263	4913	4607	4363	3885	3535
	1	8079	7443	6948	6516	6170	5494	4999
	2	»	10526	9826	9215	8725	7770	7071
	3	»	»	»	»	10686	9514	8659
1 ^m ,00	0,125	3555	3248	3087	2915	2765	2875	2267
	0,25	5034	4660	4566	4122	3910	3501	3199
	0,50	7071	6497	6174	5850	5530	4950	4524
	1	10068	9550	8732	8245	7821	7005	6598
	2	»	»	»	»	»	»	»
1 ^m ,25	0,125	5646	5505	5007	4760	4546	4115	3581
	0,25	7985	7502	7082	6752	6429	5820	5556
	0,50	»	»	10015	9520	9092	8231	7165
1 ^m ,50	0,125	8358	7903	7522	7191	6900	6502	5858
	0,25	»	»	10658	10170	9758	8915	8257

VITESSE, EN MÈTRES, DE L'AIR A 0° ET SOUS LA PRESSION DE 760 MILLIMÈTRES

CORRESPONDANT A UNE CHARGE h MESURÉE EN MILLIMÈTRES D'EAU

h	V	h	V	h	V	h	V	h	V	h	V
mill.	mèt.	mill.	mèt.	mill.	mèt.	mill.	mèt.	mill.	mèt.	mill.	mèt.
0,01	0,389	0,52	2,203	1,05	3,980	2,05	5,577	3,10	6,857	5,10	8,786
0,02	0,550	0,54	2,271	1,10	4,084	2,10	5,645	3,20	6,969	5,20	8,882
0,05	0,676	0,56	2,558	1,15	4,171	2,15	5,712	3,50	7,074	5,50	8,965
0,04	0,778	0,58	2,402	1,20	4,266	2,20	5,779	3,40	7,180	5,40	9,046
0,05	0,870	0,40	2,464	1,25	4,352	2,25	5,842	3,50	7,286	5,50	9,155
0,06	0,954	0,42	2,524	1,30	4,441	2,50	5,906	3,60	7,392	5,60	9,216
0,07	1,029	0,44	2,584	1,35	4,524	2,55	5,970	3,70	7,492	5,70	9,299
0,08	1,098	0,46	2,642	1,40	4,608	2,40	6,054	3,80	7,592	5,80	9,380
0,09	1,168	0,48	2,698	1,45	4,688	2,45	6,097	3,90	7,692	5,90	9,460
0,10	1,232	0,50	2,754	1,50	4,769	2,50	6,160	4,00	7,787	6,00	9,540
0,12	1,349	0,55	2,888	1,55	4,848	2,55	6,221	4,10	7,883	6,10	9,620
0,14	1,457	0,60	3,017	1,60	4,927	2,60	6,282	4,20	7,980	6,20	9,700
0,16	1,558	0,65	3,140	1,65	5,004	2,65	6,341	4,30	8,076	6,30	9,777
0,18	1,652	0,70	3,262	1,70	5,078	2,70	6,399	4,40	8,170	6,40	9,855
0,20	1,742	0,75	3,375	1,75	5,150	2,75	6,459	4,50	8,264	6,50	9,930
0,22	1,827	0,80	3,484	1,80	5,224	2,80	6,518	4,60	8,355	6,60	10,006
0,24	1,909	0,85	3,591	1,85	5,297	2,85	6,575	4,70	8,445		
0,26	1,986	0,90	3,694	1,90	5,370	2,90	6,652	4,80	8,554		
0,28	2,060	0,95	3,795	1,95	5,454	2,95	6,689	4,90	8,620		
0,30	2,135	1,00	3,895	2,00	5,509	3,00	6,746	5,00	8,704		

Si l'air est à une température t et à une pression h différente de 760, il faut multiplier la vitesse indiquée dans cette table par $\sqrt{1+\alpha t} \sqrt{\frac{760}{h}}$. Enfin, si le gaz a un poids spécifique p à 0°, le coefficient de correction est $\sqrt{\frac{1,29366}{p}} \sqrt{1+\alpha t} \sqrt{\frac{760}{h}}$.

TABLE DES VALEURS DU TERME $\sqrt{1+\alpha t}$ POUR DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

t	$\sqrt{1+\alpha t}$	t	$\sqrt{1+\alpha t}$	t	$\sqrt{1+\alpha t}$	t	$\sqrt{1+\alpha t}$	t	$\sqrt{1+\alpha t}$	t	$\sqrt{1+\alpha t}$
—5°	0,990	40°	1,071	85°	1,145	150°	1,214	200°	1,516	290°	1,456
0	1,000	45	1,079	90	1,155	155	1,221	210	1,550	500	1,448
5	1,009	50	1,088	95	1,160	140	1,228	220	1,544	525	1,481
10	1,018	55	1,096	100	1,168	145	1,255	250	1,558	550	1,515
15	1,026	60	1,104	105	1,176	150	1,242	240	1,571	575	1,541
20	1,056	65	1,112	110	1,184	160	1,257	250	1,584	400	1,569
25	1,044	70	1,119	115	1,192	170	1,272	260	1,597	425	1,598
30	1,055	75	1,126	120	1,199	180	1,287	270	1,410	450	1,627
35	1,062	80	1,157	125	1,207	190	1,302	280	1,425	475	1,655
										500	1,682

DISTRIBUTION DE VAPEUR.

DIAMÈTRE INTÉRIEUR du tuyau en millimètres	QUANTITÉ DE VAPEUR condensée par heure et par mètre de tuyau.	KILOGRAMMES DE VAPEUR A 5 ATMOSPHÈRES QUE PEUT DÉBITER LE TUYAU LORSQU'IL EST EMPLOYÉ			PERTE de pression en centièmes d'atmosphère correspondant à un débit de 10 kilogr. de vapeur par heure et à une longueur de 10 ^m de tuyau.
		COMME TUYAU DE VAPEUR.		COMME TUYAU de retour avec une perte de $\frac{1}{200}$ atmosph. par mètre.	
		Avec une perte de $\frac{1}{300}$ atmosph. par mètre.	Avec une perte de $\frac{1}{200}$ atmosph. par mètre.		
20	0,300	23	28	52	0,6250
25	0,360	41	50	92	0,2050
30	0,420	65	78	146	0,0825
35	0,480	93	114	209	0,0380
40	0,540	129	158	290	0,0195
45	0,600	175	217	393	0,0108
50	0,650	230	279	513	0,0064
55	0,700	291	355	657	0,0040
60	0,750	360	440	810	0,0024
65	0,800	437	535	1008	»
70	0,850	525	642	1170	»
75	0,900	624	763	»	»
80	0,950	734	897	»	»
85	1,000	855	1045	»	»
90	1,050	988	1208	»	»
95	1,100	1133	»	»	»
100	1,150	1290	»	»	»

ÉCOULEMENT DE LA VAPEUR SÈCHE ET SATURÉE DANS L'ATMOSPHÈRE (D'APRÈS ZEUNER).

PRESSION DANS LA chaudière en atmosphères.	VITESSE D'ÉCOULE- MENT en mètres.	QUANTITÉ SPÉCIFIQUE de vapeur dans la section de l'orifice.	VOLUME SPÉCIFIQUE dans la section de l'orifice.	POIDS EN KILOGR. DU FLUIDE ÉCOULÉ PAR SECONDE ET PAR MÈTRE CARRÉ DE L'ORIFICE.			DIAMÈTRE DE L'ORIFICE en centimèt.
				Mélange G.	Vapeur D.	Eau W.	
2	481,71	0,9597	1,5859	304,12	291,86	12,26	6,472 G
3	606,57	0,9369	1,5463	392,27	367,52	24,75	5,699
4	684,48	0,9210	1,5201	448,32	412,90	35,42	5,531
5	734,32	0,9091	1,5005	489,38	444,90	44,48	5,102
6	774,84	0,8995	1,4845	522,05	469,48	52,57	4,959
7	807,57	0,8915	1,4711	548,95	489,28	59,67	4,816
8	834,90	0,8844	1,4597	571,96	505,84	66,12	4,716
9	858,33	0,8784	1,4492	592,03	520,04	71,99	4,637
10	878,74	0,8750	1,4409	609,85	532,40	77,45	4,569
11	896,80	0,8685	1,4352	625,86	543,44	82,42	4,509
12	915,00	0,8640	1,4261	640,21	555,14	87,07	4,460
13	927,69	0,8601	1,4196	653,48	562,06	91,42	4,416
14	941,06	0,8565	1,4137	665,67	570,15	95,52	4,362

TROISIÈME SECTION

RÉSULTATS NUMÉRIQUES RELATIFS AUX DONNÉES PHYSIQUES

CORRESPONDANCE DES INDICATIONS DES TROIS PRINCIPAUX TYPES DE THERMOMÈTRES

1°C. = 0,8R. = 1,8F. 1°R. = 1,25C. = 2,25F. 1°F. = $\frac{5}{9}$ C. = $\frac{1}{9}$ R.

Centigr.	Réaumur	Fahrenh.	Centigr.	Réaumur	Fahrenh.	Centigr.	Réaumur	Fahrenh.	Centigr.	Réaumur	Fahrenh.
—40	—52	—40	0	0	52	40	52	104	80	64	176
—39	—51,2	—58,2	+1	0,8	55,8	41	52,8	105,8	81	64,8	177,8
—38	—50,4	—56,4	2	1,6	55,6	42	53,6	107,6	82	65,6	179,6
—37	—49,6	—54,6	5	2,4	57,4	45	54,4	109,4	85	66,4	181,4
—36	—48,8	—52,8	4	3,2	59,2	44	53,2	111,2	84	67,2	183,2
—35	—48	—51	5	4	41	45	56	115	85	68	185
—34	—47,2	—49,2	6	4,8	42,8	46	56,8	114,8	86	68,8	186,8
—33	—46,4	—47,4	7	5,6	44,6	47	57,6	116,6	87	69,6	188,6
—32	—45,6	—45,6	8	6,4	46,4	48	58,4	118,4	88	70,4	190,4
—31	—44,8	—43,8	9	7,2	48,2	49	59,2	120,2	89	71,2	192,2
—30	—44	—42	10	8	50	50	60	122	90	72	194
—29	—43,2	—40,2	11	8,8	51,8	51	60,8	123,8	91	72,8	195,8
—28	—42,4	—38,4	12	9,6	53,6	52	61,6	125,6	92	73,6	197,6
—27	—41,6	—36,6	15	10,4	55,4	55	62,4	127,4	95	74,4	199,4
—26	—40,8	—34,8	14	11,2	57,2	54	63,2	129,2	94	75,2	201,2
—25	—40	—33	15	12	59	55	64	131	95	76	205
—24	—39,2	—31,2	16	12,8	60,8	56	64,8	132,8	96	76,8	204,8
—23	—38,4	—29,4	17	13,6	62,6	57	65,6	134,6	97	77,6	206,6
—22	—37,6	—27,6	18	14,4	64,4	58	66,4	136,4	98	78,4	208,4
—21	—36,8	—25,8	19	15,2	66,2	59	67,2	138,2	99	79,2	210,2
—20	—36	—25	20	16	68	60	68	140	100	80	212
—19	—35,2	—23,2	21	16,8	69,8	61	68,8	141,8	125	100	257
—18	—34,4	—21,4	22	17,6	71,6	62	69,6	143,6	150	120	502
—17,77	—34,24	—21,24	23	18,4	73,4	63	70,4	145,4	175	140	547
—17	—34	—21	24	19,2	75,2	64	71,2	147,2	200	160	592
—16	—33,6	—20,4	25	20	77	65	72	149	225	180	637
—15	—33	—19,6	26	20,8	78,8	66	72,8	150,8	250	200	682
—14	—32,4	—18,8	27	21,6	80,6	67	73,6	152,6	275	220	627
—13	—31,8	—18	28	22,4	82,4	68	74,4	154,4	300	240	672
—12	—31,2	—17,2	29	23,2	84,2	69	75,2	156,2	375	300	767
—11	—30,6	—16,4	30	24	86	70	76	158	400	320	812
—10	—30	—15,6	31	24,8	87,8	71	76,8	159,8	425	340	857
—9	—29,4	—14,8	32	25,6	89,6	72	77,6	161,6	450	360	902
—8	—28,8	—14	33	26,4	91,4	75	78,4	163,4	475	380	947
—7	—28,2	—13,2	34	27,2	93,2	74	79,2	165,2	500	400	992
—6	—27,6	—12,4	35	28	95	75	80	167	550	440	1022
—5	—27	—11,6	36	28,8	96,8	76	80,8	168,8	600	480	1412
—4	—26,4	—10,8	37	29,6	98,6	77	81,6	170,6	650	520	1202
—3	—25,8	—10	38	30,4	100,4	78	82,4	172,4	700	560	1292
—2	—25,2	—9,2	39	31,2	102,2	79	83,2	174,2	750	600	1582
—1	—24,6	—8,4	40	32	104	80	84	176	800	640	1472
			41	32,8	105,8	81	84,8	177,8	850	680	1562
			42	33,6	107,6	82	85,6	179,6	900	720	1652
			43	34,4	109,4	83	86,4	181,4	950	760	1742
			44	35,2	111,2	84	87,2	183,2	1000	800	1832

RÉDUCTION EN DEGRÉS CENTIGRADES DES INDICATIONS LUES SUR LES ÉCHELLES
DES THERMOMÈTRES FAHRENHEIT OU RÉAUMUR.

Nombre lu.	Fahrenheit.	Réaumur.	Nombre lu.	Fahrenheit.	Réaumur.	Nombre lu.	Fahrenheit.	Réaumur.
-20	-28,89 C	»	+30	- 1,11 C	+37,50 C	+80	+26,67 C	+100,00 C
-19	-28,33	»	31	- 0,56	38,75	81	27,22	101,25
-18	-27,78	»	32	0	40,00	82	27,78	102,50
-17	-27,22	»	33	+ 0,56	41,25	83	28,33	103,75
-16	-26,67	»	34	1,11	42,50	84	28,89	105,00
-15	-26,11	»	35	1,67	43,75	85	29,44	106,25
-14	-25,56	»	36	2,22	45,00	86	30,00	107,50
-13	-25,00	»	37	2,78	46,25	87	30,56	108,75
-12	-24,44	»	38	3,33	47,50	88	31,11	110,00
-11	-23,89	»	39	3,84	48,75	89	31,67	111,25
-10	-23,33	»	40	4,44	50,00	90	32,22	112,50
-9	-22,78	»	41	5,00	51,25	91	32,78	113,75
-8	-22,22	»	42	5,56	52,50	92	33,33	115,00
-7	-21,67	»	43	6,11	53,75	93	33,89	116,25
-6	-21,11	»	44	6,67	55,00	94	34,44	117,50
-5	-20,56	»	45	7,22	56,25	95	35,00	118,75
-4	-20,00	»	46	7,78	57,50	96	35,56	120,00
-3	-19,44	»	47	8,33	58,75	97	36,11	121,25
-2	-18,89	»	48	8,89	60,00	98	36,67	122,50
-1	-18,33	»	49	9,44	61,25	99	37,22	123,75
0	-17,78	0 C	50	10,00	62,50	100	37,78	125,00
1	-17,22	+ 1,25	51	10,56	63,75			
2	-16,67	2,50	52	11,11	65,00			
3	-16,11	3,75	53	11,67	66,25			
4	-15,56	5,00	54	12,22	67,50			
5	-15,00	6,25	55	12,78	68,75			
6	-14,44	7,50	56	13,33	70,00			
7	-13,89	8,75	57	13,89	71,25			
8	-13,33	10,00	58	14,44	72,50			
9	-12,78	11,25	59	15,00	73,75			
10	-12,22	12,50	60	15,56	75,00			
11	-11,67	13,75	61	16,11	76,25			
12	-11,11	15,00	62	16,67	77,50			
13	-10,56	16,25	63	17,22	78,75			
14	-10,00	17,50	64	17,78	80,00			
15	-9,44	18,75	65	18,33	81,25			
16	-8,89	20,00	66	18,89	82,50			
17	-8,33	21,25	67	19,44	83,75			
18	-7,78	22,50	68	20,00	85,00			
19	-7,22	23,75	69	20,56	86,25			
20	-6,67	25,00	70	21,11	87,50			
21	-6,11	26,25	71	21,67	88,75			
22	-5,56	27,50	72	22,22	90,00			
23	-5,00	28,75	73	22,78	91,25			
24	-4,44	30,00	74	23,33	92,50			
25	-3,89	31,25	75	23,89	93,75			
26	-3,33	32,50	76	24,44	95,00			
27	-2,78	33,75	77	25,00	96,25			
28	-2,22	35,00	78	25,56	97,50			
29	-1,67	36,25	79	26,11	98,75			

FAHRENHEIT.		CENTIGRADES.
100		55,66
200		111,11
300		166,67
400		222,22
500		277,78
600		333,33
700		388,89
800		444,44
900		500,00
1000		555,56

Soit à convertir 1375° F. en degrés centigrades :

1375° = 1000 F. . 555,56 C.
 + 300 166,67
 + 75 25,89

 756,12

On lit le nombre de degrés inférieur à 100 dans le 1^{er} tableau, et le reste dans le second.

RÉDUCTION DES COLONNES D'EAU EN COLONNES MERCURIELLES DE PRESSION ÉGALE

COLONNE D'EAU	COLONNE MERCURIELLE	COLONNE D'EAU	COLONNE MERCURIELLE	COLONNE D'EAU	COLONNE MERCURIELLE	COLONNE D'EAU	COLONNE MERCURIELLE
millim.	millim.	millim.	millim.	millim.	millim.	millim.	millim.
1	0,07	29	2,14	57	4,21	85	6,27
2	0,15	30	2,21	58	4,28	86	6,35
3	0,22	31	2,29	59	4,35	87	6,42
4	0,30	32	2,36	60	4,43	88	6,49
5	0,37	33	2,44	61	4,50	89	6,57
6	0,44	34	2,51	62	4,58	90	6,64
7	0,52	35	2,58	63	4,65	91	6,72
8	0,59	36	2,66	64	4,72	92	6,79
9	0,66	37	2,73	65	4,80	93	6,86
10	0,74	38	2,80	66	4,87	94	6,94
11	0,81	39	2,88	67	4,94	95	7,01
12	0,89	40	2,95	68	5,02	96	7,08
13	0,96	41	3,03	69	5,09	97	7,16
14	1,03	42	3,10	70	5,17	98	7,23
15	1,12	43	3,17	71	5,24	99	7,31
16	1,18	44	3,25	72	5,31	100	7,38
17	1,26	45	3,32	73	5,39	200	14,76
18	1,33	46	3,39	74	5,46	300	22,14
19	1,40	47	3,47	75	5,54	400	29,52
20	1,48	48	3,54	76	5,61	500	36,90
21	1,55	49	3,62	77	5,68	600	44,28
22	1,62	50	3,69	78	5,76	700	51,66
23	1,70	51	3,76	79	5,83	800	59,04
24	1,77	52	3,84	80	5,90	900	66,42
25	1,84	53	3,91	81	5,98	1000	73,80
26	1,92	54	3,99	82	6,05	»	»
27	1,98	55	4,06	83	6,13	»	»
28	2,07	56	4,13	84	6,20	»	»

TABLE POUR LE CALCUL DU POIDS D'UN VOLUME DONNÉ DE GAZ mesuré à 0° et à la pression de 760mm.										CHALEUR SPÉCIFIQUE (d'après Regnault)	
	4000°c	2000°c	4000°c	3000°c	5000°c	6000°c	7000°c	8000°c	9000°c	en Poids.	en Volume.
Air.....	Gr. 1,29356	Gr. 2,58732	Gr. 3,88098	Gr. 5,17454	Gr. 6,46830	Gr. 7,76196	Gr. 9,05552	Gr. 10,34928	Gr. 11,64294	"	"
Acide carbonique.....	1,96694	3,93328	5,89992	7,86656	9,83320	11,79984	13,76648	15,73312	17,69976	0,2164	0,3308
— chlorhydrique.....	1,63153	3,26306	4,89459	6,52612	8,15765	9,78918	11,42071	13,05224	14,68377	0,1845	0,2302
— sulfureux.....	2,86056	5,72112	8,58168	11,44224	14,30280	17,16336	20,02392	22,88448	25,74504	0,1553	0,3189
Ammoniaque.....	0,76271	1,52542	2,28813	3,05084	3,81355	4,57626	5,33897	6,10168	6,86439	0,5080	0,2994
Azote.....	1,25658	2,51316	3,76974	5,02632	6,28290	7,53948	8,79606	10,05264	11,30922	0,2440	0,3700
Bioxyde d'azote.....	1,34343	2,68686	4,03029	5,37372	6,71615	8,05958	9,40301	10,74744	12,09087	0,2315	0,2406
Carbone.....	1,07272	2,14544	3,21816	4,29088	5,36360	6,43632	7,50904	8,58176	9,65448	"	"
Chlore.....	3,47344	6,94688	9,52032	12,69376	15,86720	19,04064	22,21408	25,38752	28,56096	0,1214	0,2092
Hydrogène.....	0,08961	0,17922	0,26883	0,35844	0,44805	0,53766	0,62727	0,71688	0,80649	3,4046	0,2356
— sulfuré.....	1,51991	3,03982	4,55973	6,07964	7,59955	9,11946	10,63937	12,15928	13,67919	0,2423	0,2886
Oxyde de carbone.....	1,25150	2,50300	3,75450	5,00600	6,25750	7,50900	8,76050	10,01200	11,26350	0,2479	0,2999
Oxygène.....	1,43028	2,86056	4,29084	5,72112	7,15140	8,58168	10,01196	11,44224	12,87252	0,2182	0,2412
Protoxyde d'azote.....	1,97172	3,94344	5,91516	7,88688	9,85860	11,83032	13,80204	15,77376	17,74548	0,2238	0,3413
Soufre.....	17,46336	34,92672	51,49008	68,05344	85,61680	102,18016	120,14352	137,30688	154,47024	"	"
Vapeur d'eau.....	0,80475	1,60950	2,41425	3,21900	4,02375	4,82850	5,63325	6,43800	7,24275	0,4750	0,2650

TABLE DES VALEURS DU COEFFICIENT $1 + 0,00366 f$

0		0		0		0	
- 2	0,99268	19	1,06954	40	1,14640	72	1,26352
1,5	0,99451	19,5	1,07137	40,5	1,14823	73	1,26716
1	0,99634	20	1,07320	41	1,15006	74	1,27084
0,5	0,99817	20,5	1,07503	41,5	1,15189	75	1,27450
0	1,00000	21	1,07686	42	1,15372	76	1,27816
+ 0,5	1,00183	21,5	1,07869	42,5	1,15555	77	1,28182
1	1,00366	22	1,08052	43	1,15738	78	1,28548
1,5	1,00549	22,5	1,08235	43,5	1,15921	79	1,28914
2	1,00732	23	1,08418	44	1,16104	80	1,29280
2,5	1,00915	23,5	1,08601	44,5	1,16287	81	1,29646
3	1,01098	24	1,08784	45	1,16470	82	1,30012
3,5	1,01281	24,5	1,08967	45,5	1,16653	83	1,30378
4	1,01464	25	1,09150	46	1,16836	84	1,30742
4,5	1,01647	25,5	1,09333	46,5	1,17019	85	1,31110
5	1,01830	26	1,09516	47	1,17202	86	1,31476
5,5	1,02013	26,5	1,09699	47,5	1,17385	87	1,31842
6	1,02196	27	1,09882	48	1,17568	88	1,32208
6,5	1,02379	27,5	1,10065	48,5	1,17751	89	1,32574
7	1,02562	28	1,10248	49	1,17934	90	1,32940
7,5	1,02745	28,5	1,10431	49,5	1,18117	91	1,33306
8	1,02928	29	1,10614	50	1,18300	92	1,33672
8,5	1,03111	29,5	1,10797	51	1,18483	93	1,34038
9	1,03294	30	1,10980	52	1,19032	94	1,34404
9,5	1,03477	30,5	1,11163	53	1,19398	95	1,34770
10	1,03660	31	1,11346	54	1,19764	96	1,35136
10,5	1,03843	31,5	1,11529	55	1,20130	97	1,35502
11	1,04026	32	1,11712	56	1,20496	98	1,35868
11,5	1,04209	32,5	1,11895	57	1,20862	99	1,36234
12	1,04392	33	1,12078	58	1,21228	100	1,36600
12,5	1,04575	33,5	1,12261	59	1,21594	125	1,45750
13	1,04758	34	1,12444	60	1,21960	150	1,54717
13,5	1,04941	34,5	1,12627	61	1,22326	175	1,64050
14	1,05124	35	1,12810	62	1,22692	200	1,73200
14,5	1,05307	35,5	1,12993	63	1,23058	250	1,91500
15	1,05490	36	1,13176	64	1,23424	300	2,09800
15,5	1,05673	36,5	1,13359	65	1,23790	350	2,28100
16	1,05856	37	1,13542	66	1,24156	400	2,46400
16,5	1,06039	37,5	1,13725	67	1,24522	450	2,64700
17	1,06222	38	1,13908	68	1,24888	500	2,83000
17,5	1,06405	38,5	1,14091	69	1,25254		
18	1,06588	39	1,14274	70	1,25620		
18,5	1,06771	39,5	1,14457	71	1,25986		

TABLEAU DES FORCES ÉLASTIQUES DE LA VAPEUR D'EAU D'APRES REGNAULT.

Température.	Tension.	Température.	Tension.	Température.	Tension.	Température.	Tension.
°	mm	°	mm	°	mm	°	mm
-2,0	3,955	15,5	13,112	33,0	37,410	66,0	195,496
1,5	4,109	16,0	13,536	33,5	38,473	67,0	204,376
1,0	4,267	16,5	13,972	34,0	39,565	68,0	213,596
0,5	4,430	17,0	14,421	34,5	40,680	69,0	223,165
0,0	4,600	17,5	14,882	35,0	41,827	70,0	233,093
+0,5	4,767	18,0	15,337	36,0	44,201	71,0	243,393
1,0	4,940	18,5	15,815	37,0	46,691	72,0	254,073
1,5	5,118	19,0	16,316	38,0	49,302	73,0	265,147
2,0	5,302	19,5	16,861	39,0	52,039	74,0	276,624
2,5	5,941	20,0	17,391	40,0	54,906	75,0	288,517
3,0	5,687	20,5	17,935	41,0	57,910	76,0	300,858
3,5	5,889	21,0	18,495	42,0	61,055	77,0	313,600
4,0	6,097	21,5	19,069	43,0	64,346	78,0	326,811
4,5	6,313	22,0	19,659	44,0	67,790	79,0	340,488
5,0	6,534	22,5	20,265	45,0	71,391	80,0	354,643
5,5	6,763	23,0	20,888	46,0	75,158	81,0	369,287
6,0	6,998	23,5	21,528	47,0	79,093	82,0	384,435
6,5	7,242	24,0	22,184	48,0	83,204	83,0	400,101
7,0	7,492	24,5	22,858	49,0	87,499	84,0	416,298
7,5	7,751	25,0	23,550	50,0	91,982	85,0	433,041
8,0	8,017	25,5	24,261	51,0	96,661	86,0	450,344
8,5	8,291	26,0	24,988	52,0	101,543	87,0	468,221
9,0	8,574	26,5	25,738	53,0	106,636	88,0	486,687
9,5	8,865	27,0	26,505	54,0	111,945	89,0	505,759
10,0	9,165	27,5	27,294	55,0	117,478	90,0	525,450
10,5	9,474	28,0	28,101	56,0	123,244	91,0	545,778
11,0	9,792	28,5	28,931	57,0	129,251	92,0	556,759
11,5	10,120	29,0	29,782	58,0	135,505	93,0	588,406
12,0	10,457	29,5	30,654	59,0	142,015	94,0	610,740
12,5	10,804	30,0	31,548	60,0	148,791	95,0	633,778
13,0	11,162	30,5	32,463	61,0	155,839	96,0	657,535
13,5	11,530	31,0	33,405	62,0	163,170	97,0	682,029
14,0	11,908	31,5	34,368	63,0	170,791	98,0	707,280
14,5	12,298	32,0	35,359	64,0	178,714	99,0	733,305
15,0	12,699	32,5	36,370	65,0	186,945	100,0	760,000

TABLE POUR LA RÉDUCTION D'UN VOLUME DE GAZ, A L.

	710	712	714	716	718	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738
1	0,934	0,937	0,940	0,942	0,945	0,947	0,950	0,953	0,955	0,958	0,961	0,963	0,966	0,968	0,97
2	1,868	1,874	1,879	1,884	1,890	1,895	1,900	1,905	1,911	1,916	1,921	1,926	1,932	1,937	1,94
3	2,803	2,810	2,818	2,826	2,834	2,842	2,850	2,858	2,866	2,874	2,882	2,889	2,898	2,905	2,91
4	3,738	3,747	3,758	3,768	3,779	3,789	3,800	3,810	3,821	3,832	3,842	3,852	3,864	3,874	3,88
5	4,672	4,685	4,697	4,711	4,724	4,736	4,750	4,763	4,777	4,790	4,803	4,816	4,830	4,842	4,85
6	5,607	5,621	5,637	5,653	5,669	5,684	5,700	5,716	5,732	5,747	5,763	5,779	5,796	5,810	5,82
7	6,540	6,558	6,577	6,595	6,614	6,631	6,650	6,668	6,687	6,705	6,724	6,742	6,762	6,779	6,79
8	7,474	7,494	7,516	7,537	7,558	7,578	7,600	7,621	7,642	7,663	7,684	7,705	7,728	7,747	7,76
9	8,409	8,431	8,456	8,479	8,503	8,526	8,550	8,573	8,598	8,621	8,645	8,668	8,693	8,716	8,73
10	9,34	9,37	9,40	9,42	9,45	9,47	9,50	9,53	9,55	9,58	9,61	9,63	9,66	9,68	9,7
11	10,28	10,31	10,34	10,36	10,39	10,42	10,45	10,48	10,51	10,54	10,57	10,59	10,62	10,65	10,68
12	11,21	11,24	11,27	11,30	11,34	11,37	11,40	11,43	11,46	11,50	11,53	11,56	11,59	11,62	11,65
13	12,14	12,18	12,21	12,24	12,28	12,31	12,35	12,38	12,41	12,45	12,49	12,52	12,55	12,59	12,62
14	13,08	13,12	13,16	13,19	13,23	13,26	13,30	13,34	13,37	13,41	13,45	13,48	13,52	13,56	13,59
15	14,02	14,06	14,10	14,13	14,17	14,21	14,25	14,29	14,33	14,37	14,41	14,44	14,48	14,52	14,55
16	14,95	14,99	15,03	15,07	15,11	15,15	15,20	15,24	15,28	15,33	15,37	15,41	15,45	15,49	15,52
17	15,88	15,93	15,98	16,02	16,06	16,10	16,15	16,19	16,23	16,28	16,33	16,37	16,41	16,46	16,49
18	16,82	16,87	16,92	16,96	17,01	17,05	17,10	17,15	17,19	17,24	17,29	17,33	17,38	17,43	17,47
19	17,76	17,81	17,86	17,90	17,95	18,00	18,05	18,10	18,15	18,21	18,25	18,29	18,35	18,40	18,44
20	18,68	18,74	18,79	18,84	18,90	18,95	19,00	19,05	19,11	19,16	19,21	19,26	19,32	19,37	19,42
21	19,62	19,68	19,73	19,78	19,84	19,90	19,95	20,00	20,06	20,12	20,17	20,22	20,28	20,34	20,39
22	20,55	20,61	20,67	20,72	20,78	20,84	20,90	20,96	21,01	21,07	21,13	21,19	21,25	21,31	21,37
23	21,49	21,55	21,61	21,66	21,73	21,79	21,85	21,91	21,97	22,03	22,09	22,15	22,21	22,27	22,33
24	22,43	22,49	22,55	22,61	22,68	22,74	22,80	22,86	22,92	22,99	23,05	23,11	23,18	23,24	23,30
25	23,35	23,42	23,49	23,55	23,62	23,69	23,75	23,81	23,88	23,95	24,01	24,07	24,14	24,21	24,27
26	24,29	24,36	24,43	24,50	24,57	24,64	24,70	24,77	24,83	24,90	24,97	25,04	25,11	25,18	25,24
27	25,23	25,30	25,37	25,44	25,51	25,58	25,65	25,72	25,79	25,86	25,93	26,00	26,07	26,14	26,21
28	26,16	26,23	26,30	26,37	26,45	26,53	26,60	26,67	26,74	26,82	26,89	26,96	27,04	27,12	27,19
29	27,10	27,17	27,24	27,31	27,40	27,48	27,55	27,62	27,70	27,78	27,85	27,92	28,00	28,08	28,15
30	28,03	28,10	28,18	28,26	28,34	28,42	28,50	28,58	28,66	28,74	28,82	28,89	28,97	29,05	29,13
31	28,97	29,04	29,12	29,20	29,29	29,37	29,45	29,53	29,62	29,70	29,78	29,86	29,94	30,02	30,10
32	29,90	29,98	30,06	30,14	30,23	30,32	30,40	30,48	30,57	30,66	30,74	30,82	30,91	30,99	31,07
33	30,83	30,91	31,00	31,08	31,17	31,26	31,35	31,43	31,52	31,61	31,70	31,78	31,87	31,96	32,04
34	31,77	31,85	31,94	32,03	32,12	32,21	32,30	32,39	32,48	32,57	32,66	32,75	32,84	32,93	33,01
35	32,71	32,79	32,88	32,97	33,07	33,16	33,25	33,34	33,44	33,53	33,62	33,71	33,80	33,89	33,97
36	33,64	33,73	33,82	33,91	34,01	34,10	34,20	34,29	34,39	34,49	34,58	34,67	34,77	34,86	34,95
37	34,57	34,66	34,76	34,86	34,96	35,05	35,15	35,25	35,35	35,45	35,54	35,63	35,73	35,83	35,92
38	35,50	35,60	35,70	35,80	35,90	36,00	36,10	36,20	36,30	36,40	36,50	36,60	36,70	36,80	36,90
39	36,44	36,54	36,64	36,74	36,85	36,95	37,05	37,15	37,26	37,37	37,47	37,57	37,67	37,77	37,87
40	37,38	37,48	37,58	37,68	37,79	37,89	38,00	38,10	38,21	38,32	38,42	38,52	38,64	38,74	38,84
41	38,31	38,41	38,52	38,62	38,74	38,84	38,95	39,05	39,17	39,28	39,38	39,48	39,60	39,71	39,81
42	39,23	39,35	39,46	39,57	39,69	39,79	39,90	40,01	40,12	40,23	40,34	40,44	40,56	40,68	40,78
43	40,18	40,29	40,40	40,51	40,62	40,73	40,85	40,96	41,08	41,19	41,30	41,41	41,53	41,64	41,75
44	41,11	41,22	41,34	41,44	41,56	41,68	41,80	41,91	42,03	42,16	42,27	42,38	42,50	42,62	42,73
45	42,05	42,16	42,28	42,39	42,52	42,63	42,75	42,87	42,99	43,11	43,22	43,34	43,46	43,58	43,69
46	42,98	43,10	43,22	43,34	43,46	43,58	43,70	43,82	43,94	44,06	44,18	44,30	44,42	44,54	44,65
47	43,91	44,03	44,15	44,27	44,40	44,52	44,65	44,77	44,90	45,03	45,15	45,26	45,39	45,52	45,63
48	44,84	44,96	45,09	45,22	45,35	45,47	45,60	45,72	45,85	45,98	46,10	46,23	46,36	46,49	46,61
49	45,78	45,91	46,04	46,17	46,30	46,42	46,55	46,67	46,80	46,94	47,06	47,19	47,32	47,44	47,56
50	46,72	46,85	46,97	47,11	47,24	47,36	47,50	47,63	47,77	47,90	48,03	48,16	48,30	48,42	48,54

PRESSION BAROMÉTRIQUE DE 760^{mm}, D'APRÈS LUNGE

740	742	744	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	
0,974	0,976	0,979	0,982	0,984	0,987	0,989	0,992	0,995	0,997	1	1,003	1,005	1,008	1,011	1,013	1
1,947	1,953	1,958	1,963	1,968	1,974	1,979	1,984	1,989	1,995	2	2,005	2,011	2,016	2,021	2,026	2
2,921	2,929	2,937	2,945	2,953	2,960	2,968	2,976	2,984	2,992	3	3,007	3,016	3,024	3,032	3,039	3
3,895	3,905	3,916	3,926	3,937	3,947	3,958	3,968	3,979	3,990	4	4,010	4,021	4,032	4,042	4,052	4
4,868	4,882	4,895	4,908	4,921	4,934	4,947	4,960	4,974	4,987	5	5,013	5,026	5,040	5,053	5,066	5
5,842	5,858	5,874	5,890	5,905	5,921	5,937	5,952	5,968	5,984	6	6,016	6,032	6,047	6,063	6,079	6
6,816	6,834	6,853	6,871	6,889	6,908	6,926	6,944	6,963	6,982	7	7,018	7,037	7,055	7,074	7,092	7
7,790	7,810	7,832	7,853	7,874	7,894	7,916	7,936	7,958	7,979	8	8,021	8,042	8,063	8,084	8,106	8
8,763	8,787	8,811	8,834	8,858	8,881	8,905	8,929	8,952	8,977	9	9,023	9,048	9,071	9,095	9,119	9
9,74	9,76	9,79	9,82	9,84	9,87	9,89	9,92	9,95	9,97	10	10,03	10,05	10,08	10,11	10,13	10
10,71	10,74	10,77	10,80	10,82	10,85	10,88	10,91	10,94	10,97	11	11,03	11,06	11,09	11,12	11,14	11
11,68	11,71	11,75	11,78	11,81	11,84	11,87	11,90	11,94	11,97	12	12,04	12,07	12,10	12,13	12,16	12
12,66	12,69	12,73	12,76	12,79	12,83	12,86	12,89	12,93	12,96	13	13,04	13,07	13,10	13,14	13,17	13
13,63	13,66	13,70	13,74	13,78	13,82	13,85	13,88	13,92	13,96	14	14,04	14,07	14,11	14,15	14,17	14
14,60	14,64	14,69	14,73	14,77	14,81	14,84	14,87	14,92	14,96	15	15,04	15,08	15,12	15,16	15,19	15
15,58	15,62	15,67	15,71	15,75	15,79	15,83	15,87	15,91	15,95	16	16,05	16,09	16,13	16,17	16,21	16
16,55	16,60	16,65	16,69	16,73	16,78	16,82	16,86	16,91	16,95	17	17,05	17,09	17,14	17,18	17,22	17
17,52	17,57	17,62	17,67	17,72	17,77	17,81	17,85	17,90	17,95	18	18,05	18,10	18,15	18,19	18,23	18
18,50	18,55	18,60	18,65	18,70	18,75	18,80	18,85	18,90	18,95	19	19,05	19,10	19,15	19,20	19,25	19
19,47	19,53	19,58	19,63	19,68	19,74	19,79	19,84	19,89	19,95	20	20,05	20,11	20,16	20,21	20,26	20
20,44	20,50	20,56	20,61	20,66	20,72	20,77	20,83	20,89	20,94	21	21,05	21,11	21,17	21,22	21,27	21
21,42	21,48	21,54	21,59	21,65	21,71	21,76	21,82	21,88	21,94	22	22,06	22,12	22,18	22,23	22,28	22
22,39	22,45	22,51	22,57	22,64	22,70	22,75	22,81	22,88	22,94	23	23,06	23,12	23,18	23,24	23,30	23
23,36	23,43	23,50	23,56	23,63	23,69	23,74	23,80	23,87	23,93	24	24,06	24,13	24,19	24,25	24,31	24
24,34	24,41	24,48	24,54	24,61	24,67	24,73	24,80	24,87	24,93	25	25,06	25,13	25,20	25,26	25,32	25
25,31	25,38	25,45	25,52	25,59	25,66	25,72	25,79	25,86	25,93	26	26,06	26,14	26,21	26,27	26,34	26
26,28	26,36	26,43	26,50	26,58	26,65	26,71	26,78	26,86	26,93	27	27,07	27,15	27,22	27,28	27,35	27
27,26	27,33	27,41	27,48	27,56	27,63	27,70	27,77	27,85	27,92	28	28,07	28,15	28,23	28,29	28,36	28
28,23	28,31	28,39	28,47	28,55	28,62	28,69	28,76	28,84	28,92	29	29,07	29,16	29,24	29,30	29,37	29
29,21	29,29	29,37	29,45	29,53	29,60	29,68	29,76	29,84	29,92	30	30,07	30,16	30,24	30,32	30,39	30
30,18	30,26	30,35	30,43	30,51	30,59	30,67	30,75	30,84	30,92	31	31,08	31,17	31,25	31,33	31,41	31
31,15	31,24	31,33	31,41	31,50	31,58	31,66	31,74	31,83	31,92	32	32,08	32,17	32,26	32,34	32,42	32
32,13	32,21	32,30	32,39	32,48	32,56	32,65	32,73	32,82	32,91	33	33,08	33,18	33,27	33,35	33,43	33
33,10	33,19	33,28	33,37	33,46	33,55	33,64	33,73	33,82	33,91	34	34,09	34,18	34,28	34,36	34,45	34
34,07	34,17	34,27	34,36	34,45	34,54	34,63	34,72	34,82	34,91	35	35,09	35,19	35,28	35,37	35,46	35
35,05	35,15	35,25	35,34	35,43	35,52	35,62	35,71	35,81	35,91	36	36,09	36,19	36,29	36,38	36,47	36
36,02	36,12	36,22	36,32	36,42	36,51	36,61	36,71	36,81	36,90	37	37,09	37,20	37,30	37,39	37,49	37
37,00	37,10	37,20	37,30	37,40	37,50	37,60	37,70	37,80	37,90	38	38,10	38,20	38,30	38,40	38,50	38
37,97	38,07	38,18	38,28	38,39	38,49	38,59	38,69	38,80	38,90	39	39,10	39,21	39,31	39,41	39,51	39
38,95	39,05	39,16	39,26	39,37	39,47	39,58	39,68	39,79	39,90	40	40,10	40,21	40,32	40,42	40,52	40
39,92	40,02	40,14	40,24	40,36	40,46	40,56	40,67	40,79	40,89	41	41,11	41,22	41,33	41,43	41,54	41
40,89	41,00	41,12	41,22	41,34	41,44	41,55	41,66	41,78	41,89	42	42,11	42,22	42,34	42,44	42,55	42
41,86	41,97	42,10	42,20	42,32	42,43	42,54	42,66	42,78	42,89	43	43,11	43,23	43,35	43,45	43,56	43
42,84	42,95	43,07	43,18	43,30	43,42	43,53	43,65	43,77	43,89	44	44,12	44,24	44,35	44,46	44,58	44
43,81	43,93	44,06	44,17	44,29	44,40	44,52	44,64	44,76	44,88	45	45,12	45,24	45,36	45,47	45,59	45
44,78	44,90	45,03	45,15	45,27	45,39	45,51	45,63	45,76	45,88	46	46,12	46,24	46,36	46,48	46,60	46
45,76	45,88	46,01	46,13	46,26	46,38	46,50	46,63	46,76	46,88	47	47,12	47,25	47,38	47,49	47,61	47
46,73	46,85	46,99	47,12	47,24	47,36	47,49	47,62	47,75	47,87	48	48,13	48,25	48,39	48,51	48,63	48
47,70	47,83	47,97	48,10	48,23	48,35	48,48	48,61	48,74	48,87	49	49,13	49,26	49,40	49,52	49,64	49
48,68	48,82	48,95	49,08	49,21	49,34	49,47	49,60	49,74	49,87	50	50,13	50,26	50,40	50,53	50,66	50

TABLE POUR LA RÉDUCTION D'UN VOLUME DE GAZ

	710	712	714	716	718	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738
51	47,65	47,79	47,92	48,05	48,18	48,31	48,45	48,59	48,73	48,86	48,99	49,12	49,26	49,39	49,53
52	48,58	48,72	48,85	48,99	49,13	49,26	49,40	49,54	49,68	49,82	49,96	50,08	50,22	50,36	50,49
53	49,52	49,66	49,79	49,93	50,07	50,21	50,35	50,48	50,64	50,78	50,91	51,05	51,19	51,33	51,46
54	50,45	50,59	50,73	50,87	51,01	51,15	51,30	51,44	51,59	51,73	51,87	52,01	52,16	52,30	52,44
55	51,38	51,53	51,67	51,82	51,96	52,10	52,25	52,39	52,54	52,69	52,83	52,98	53,13	53,27	53,41
56	52,32	52,47	52,61	52,76	52,91	53,05	53,20	53,35	53,50	53,65	53,79	53,94	54,09	54,23	54,37
57	53,25	53,41	53,55	53,70	53,85	54,00	54,15	54,30	54,45	54,60	54,75	54,90	55,05	55,20	55,34
58	54,19	54,34	54,49	54,64	54,79	54,94	55,10	55,25	55,41	55,56	55,71	55,86	56,02	56,17	56,32
59	55,13	55,28	55,43	55,59	55,74	55,89	56,05	56,21	56,37	56,52	56,67	56,83	56,99	57,14	57,29
60	56,07	56,22	56,37	56,53	56,69	56,84	57,00	57,16	57,32	57,47	57,63	57,79	57,95	58,10	58,25
61	57,00	57,15	57,31	57,47	57,63	57,79	57,95	58,11	58,27	58,43	58,59	58,75	58,91	59,07	59,22
62	57,93	58,09	58,25	58,41	58,57	58,74	58,90	59,06	59,23	59,39	59,55	59,72	59,88	60,04	60,20
63	58,87	59,03	59,19	59,35	59,52	59,68	59,85	60,01	60,18	60,35	60,51	60,68	60,85	61,01	61,17
64	59,80	59,96	60,13	60,30	60,47	60,63	60,80	60,97	61,14	61,30	61,47	61,64	61,81	61,98	62,15
65	60,74	60,90	61,07	61,24	61,41	61,58	61,75	61,92	62,09	62,26	62,43	62,60	62,77	62,94	63,11
66	61,67	61,84	62,01	62,18	62,35	62,52	62,70	62,87	63,05	63,22	63,39	63,57	63,74	63,91	64,08
67	62,60	62,77	62,95	63,12	63,30	63,47	63,65	63,82	64,00	64,18	64,35	64,53	64,71	64,88	65,06
68	63,54	63,71	63,89	64,06	64,24	64,42	64,60	64,78	64,96	65,13	65,31	65,50	65,68	65,85	66,03
69	64,47	64,65	64,83	65,01	65,19	65,37	65,55	65,73	65,91	66,09	66,27	66,45	66,64	66,82	67,00
70	65,40	65,58	65,77	65,95	66,14	66,32	66,50	66,68	66,87	67,05	67,24	67,42	67,61	67,79	67,97
71	66,34	66,52	66,71	66,89	67,08	67,26	67,45	67,63	67,82	68,01	68,20	68,39	68,58	68,76	68,94
72	67,27	67,46	67,65	67,83	68,02	68,21	68,40	68,59	68,78	68,97	69,16	69,35	69,54	69,73	69,92
73	68,20	68,39	68,58	68,77	68,97	69,16	69,35	69,54	69,73	69,92	70,12	70,31	70,51	70,69	70,88
74	69,14	69,33	69,53	69,72	69,92	70,11	70,30	70,49	70,69	70,88	71,08	71,28	71,48	71,66	71,85
75	70,07	70,27	70,47	70,66	70,86	71,05	71,25	71,44	71,64	71,84	72,04	72,24	72,44	72,63	72,82
76	71,01	71,21	71,41	71,60	71,80	72,00	72,20	72,40	72,60	72,80	73,00	73,20	73,40	73,60	73,80
77	71,94	72,14	72,34	72,54	72,75	72,95	73,15	73,35	73,55	73,75	73,96	74,17	74,37	74,57	74,77
78	72,87	73,07	73,28	73,48	73,69	73,89	74,10	74,30	74,51	74,71	74,92	75,12	75,33	75,53	75,74
79	73,80	74,01	74,22	74,42	74,63	74,84	75,05	75,25	75,46	75,67	75,88	76,09	76,30	76,50	76,71
80	74,74	74,94	75,16	75,37	75,58	75,78	76,00	76,21	76,42	76,63	76,84	77,05	77,27	77,47	77,68
81	75,67	75,88	76,10	76,31	76,53	76,74	76,95	77,16	77,37	77,58	77,80	78,02	78,23	78,44	78,65
82	76,60	76,82	77,04	77,25	77,47	77,68	77,90	78,11	78,33	78,54	78,76	78,98	79,20	79,41	79,62
83	77,54	77,76	77,98	78,19	78,41	78,63	78,85	79,07	79,28	79,50	79,72	79,94	80,16	80,38	80,60
84	78,47	78,69	78,91	79,13	79,35	79,57	79,80	80,02	80,24	80,46	80,68	80,90	81,12	81,34	81,56
85	79,41	79,63	79,86	80,08	80,31	80,53	80,75	80,97	81,19	81,41	81,64	81,87	82,10	82,31	82,53
86	80,34	80,57	80,80	81,02	81,25	81,47	81,70	81,92	82,15	82,37	82,60	82,83	83,06	83,28	83,50
87	81,28	81,50	81,74	81,96	82,19	82,42	82,65	82,87	83,10	83,33	83,56	83,79	84,02	84,25	84,48
88	82,21	82,44	82,68	82,90	83,13	83,36	83,60	83,83	84,06	84,29	84,52	84,76	85,00	85,22	85,45
89	83,15	83,38	83,62	83,85	84,08	84,31	84,55	84,78	85,02	85,25	85,48	85,72	85,96	86,19	86,42
90	84,09	84,31	84,56	84,79	85,03	85,26	85,50	85,73	85,98	86,21	86,45	86,68	86,93	87,16	87,39
91	85,02	85,25	85,50	85,73	85,98	86,21	86,45	86,69	86,93	87,17	87,41	87,65	87,89	88,12	88,35
92	85,95	86,19	86,44	86,68	86,92	87,16	87,40	87,64	87,89	88,13	88,37	88,61	88,86	89,09	89,33
93	86,89	87,12	87,38	87,62	87,87	88,11	88,35	88,59	88,84	89,08	89,33	89,57	89,82	90,06	90,30
94	87,82	88,06	88,32	88,56	88,81	89,05	89,30	89,54	89,80	90,04	90,29	90,54	90,79	91,03	91,27
95	88,76	89,01	89,26	89,50	89,75	90,00	90,25	90,50	90,75	91,00	91,25	91,50	91,75	92,00	92,25
96	89,69	89,94	90,20	90,45	90,70	90,95	91,20	91,45	91,70	91,95	92,21	92,46	92,72	92,97	93,22
97	90,62	90,87	91,13	91,38	91,64	91,89	92,15	92,40	92,66	92,91	93,17	93,43	93,68	93,93	94,19
98	91,56	91,82	92,07	92,33	92,59	92,84	93,10	93,35	93,62	93,87	94,13	94,39	94,65	94,90	95,16
99	92,49	92,75	93,01	93,26	93,53	93,79	94,05	94,31	94,57	94,83	95,09	95,35	95,61	95,87	96,13
100	93,42	93,68	93,95	94,21	94,47	94,74	95,00	95,26	95,53	95,79	96,05	96,32	96,58	96,84	97,11

A LA PRESSION BAROMÉTRIQUE DE 760^{mm}, D'APRÈS LUNGE

740	742	744	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	
49,65	49,79	49,93	50,06	50,19	50,33	50,46	50,60	50,74	50,87	51	51,14	51,27	51,41	51,54	51,67	51
50,63	50,77	50,91	51,04	51,18	51,32	51,45	51,59	51,73	51,87	52	52,14	52,28	52,42	52,55	52,68	52
51,60	51,75	51,89	52,02	52,16	52,30	52,44	52,58	52,73	52,87	53	53,14	53,28	53,42	53,56	53,70	53
52,58	52,72	52,87	53,01	53,15	53,29	53,43	53,57	53,72	53,86	54	54,14	54,28	54,43	54,57	54,72	54
53,55	53,70	53,85	53,99	54,14	54,28	54,42	54,56	54,71	54,86	55	55,15	55,29	55,44	55,58	55,73	55
54,52	54,68	54,83	54,97	55,11	55,26	55,41	55,56	55,71	55,86	56	56,15	56,29	56,45	56,59	56,74	56
55,50	55,65	55,80	55,95	56,10	56,25	56,40	56,55	56,70	56,85	57	57,15	57,30	57,45	57,60	57,76	57
56,47	56,63	56,78	56,93	57,08	57,24	57,39	57,54	57,69	57,85	58	58,15	58,30	58,46	58,61	58,77	58
57,44	57,60	57,76	57,92	58,07	58,22	58,38	58,53	58,69	58,85	59	59,16	59,31	59,47	59,62	59,78	59
58,42	58,58	58,74	58,90	59,05	59,21	59,37	59,52	59,68	59,84	60	60,16	60,32	60,47	60,63	60,79	60
60,39	60,55	60,72	60,88	61,04	61,20	61,36	61,51	61,67	61,84	62	62,16	62,33	62,49	62,65	62,82	62
61,34	61,51	61,68	61,84	62,00	62,17	62,34	62,50	62,67	62,83	63	63,17	63,33	63,50	63,67	63,84	63
62,32	62,49	62,66	62,82	62,99	63,16	63,33	63,49	63,66	63,83	64	64,17	64,34	64,51	64,68	64,85	64
63,28	63,46	63,64	63,81	63,98	64,15	64,32	64,49	64,66	64,83	65	65,17	65,34	65,51	65,69	65,86	65
64,26	64,44	64,62	64,79	64,96	65,13	65,31	65,48	65,65	65,82	66	66,17	66,35	66,52	66,70	66,88	66
65,23	65,41	65,59	65,77	65,94	66,12	66,30	66,47	66,64	66,82	67	67,18	67,35	67,53	67,71	67,89	67
66,20	66,38	66,56	66,74	66,92	67,10	67,29	67,46	67,64	67,82	68	68,18	68,36	68,54	68,72	68,90	68
67,18	67,37	67,55	67,73	67,91	68,09	68,28	68,45	68,63	68,82	69	69,18	69,36	69,54	69,73	69,91	69
68,16	68,34	68,53	68,71	68,89	69,08	69,26	69,44	69,63	69,82	70	70,18	70,37	70,55	70,74	70,92	70
70,13	70,32	70,51	70,69	70,88	71,07	71,25	71,43	71,62	71,81	72	72,19	72,38	72,57	72,76	72,95	72
71,08	71,27	71,47	71,66	71,85	72,04	72,23	72,42	72,61	72,81	73	73,19	73,38	73,57	73,77	73,97	73
72,05	72,25	72,45	72,64	72,83	73,03	73,22	73,41	73,61	73,80	74	74,19	74,39	74,58	74,78	74,98	74
73,02	73,22	73,42	73,62	73,82	74,01	74,21	74,40	74,60	74,80	75	75,20	75,39	75,59	75,79	75,99	75
74,00	74,20	74,40	74,60	74,80	75,00	75,20	75,40	75,60	75,80	76	76,20	76,40	76,60	76,80	77,01	76
74,97	75,18	75,39	75,59	75,79	75,99	76,19	76,39	76,59	76,79	77	77,20	77,40	77,60	77,81	78,02	77
75,95	76,16	76,37	76,57	76,77	76,97	77,18	77,38	77,58	77,79	78	78,20	78,41	78,61	78,82	79,03	78
76,92	77,13	77,34	77,55	77,75	77,96	78,17	78,37	78,58	78,79	79	79,21	79,41	79,62	79,83	80,04	79
77,90	78,10	78,32	78,53	78,74	78,94	79,16	79,36	79,58	79,79	80	80,21	80,42	80,63	80,84	81,06	80
80,87	81,08	81,29	81,50	81,71	81,92	82,13	82,34	82,55	82,76	83	83,17	83,38	83,59	83,80	84,01	83
81,79	82,01	82,24	82,46	82,68	82,90	83,12	83,34	83,56	83,78	84	84,22	84,44	84,66	84,89	85,11	84
82,76	82,99	83,22	83,44	83,66	83,88	84,11	84,33	84,55	84,78	85	85,22	85,45	85,67	85,90	86,13	85
83,73	83,97	84,20	84,42	84,64	84,87	85,10	85,32	85,55	85,78	86	86,22	86,46	86,67	86,91	87,14	86
84,71	84,94	85,17	85,40	85,62	85,85	86,08	86,31	86,54	86,77	87	87,23	87,46	87,68	87,92	88,15	87
85,68	85,92	86,15	86,38	86,61	86,84	87,07	87,30	87,53	87,77	88	88,23	88,47	88,69	88,93	89,17	88
86,66	86,89	87,13	87,36	87,59	87,82	88,06	88,29	88,53	88,77	89	89,23	89,47	89,70	89,94	90,18	89
87,63	87,87	88,11	88,34	88,58	88,81	89,05	89,29	89,52	89,77	90	90,23	90,48	90,71	90,95	91,19	90
91,16	91,41	91,66	91,91	92,16	92,41	92,66	92,91	93,16	93,41	94	93,87	94,13	94,39	94,65	94,91	94
94,16	94,43	94,70	94,97	95,24	95,51	95,78	96,05	96,32	96,59	97	96,87	97,15	97,43	97,71	97,99	97
97,26	97,55	97,84	98,13	98,42	98,71	99,00	99,29	99,58	99,87	100	99,87	100,16	100,45	100,74	101,03	100

TABLE POUR LA RÉDUCTION D'UN VOLUME DE GAZ

	0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°
1	1,000	0,996	0,993	0,989	0,986	0,982	0,978	0,975	0,972	0,968	0,965	0,961	0,958	0,955	0,951
2		1,993	1,985	1,978	1,971	1,964	1,957	1,950	1,943	1,936	1,929	1,923	1,916	1,909	1,903
3		2,989	2,978	2,967	2,957	2,946	2,936	2,925	2,915	2,904	2,894	2,884	2,874	2,864	2,854
4		3,985	3,971	3,956	3,942	3,928	3,914	3,900	3,886	3,872	3,859	3,845	3,832	3,818	3,805
5		4,982	4,964	4,946	4,928	4,910	4,893	4,875	4,858	4,841	4,824	4,807	4,790	4,773	4,757
6		5,978	5,956	5,935	5,913	5,892	5,871	5,850	5,830	5,809	5,788	5,768	5,747	5,728	5,708
7		6,974	6,949	6,924	6,899	6,874	6,850	6,825	6,801	6,777	6,753	6,729	6,705	6,682	6,659
8		7,970	7,942	7,913	7,885	7,856	7,828	7,800	7,773	7,745	7,718	7,690	7,663	7,637	7,610
9		8,967	8,934	8,902	8,870	8,838	8,807	8,775	8,744	8,713	8,682	8,652	8,621	8,591	8,562
10		9,963	9,927	9,891	9,856	9,820	9,785	9,750	9,716	9,681	9,647	9,613	9,579	9,546	9,513
11		10,96	10,92	10,88	10,84	10,80	10,76	10,73	10,69	10,65	10,61	10,57	10,53	10,50	10,46
12		11,96	11,91	11,87	11,83	11,78	11,74	11,70	11,66	11,62	11,57	11,53	11,49	11,45	11,42
13		12,95	12,91	12,86	12,81	12,76	12,72	12,68	12,63	12,59	12,54	12,49	12,45	12,41	12,36
14		13,95	13,90	13,85	13,80	13,75	13,70	13,65	13,60	13,55	13,50	13,45	13,41	13,36	13,31
15		14,95	14,89	14,84	14,78	14,73	14,68	14,63	14,57	14,52	14,47	14,42	14,37	14,32	14,27
16		15,94	15,88	15,83	15,77	15,71	15,66	15,60	15,55	15,49	15,43	15,38	15,32	15,27	15,22
17		16,94	16,87	16,82	16,75	16,69	16,64	16,58	16,52	16,46	16,40	16,34	16,28	16,23	16,17
18		17,93	17,87	17,81	17,74	17,67	17,61	17,55	17,49	17,43	17,36	17,30	17,24	17,18	17,12
19		18,93	18,86	18,79	18,72	18,65	18,59	18,53	18,46	18,39	18,33	18,26	18,20	18,14	18,07
20		19,93	19,85	19,78	19,71	19,64	19,57	19,50	19,43	19,36	19,29	19,23	19,16	19,09	19,03
21		20,93	20,84	20,77	20,69	20,62	20,55	20,48	20,40	20,33	20,26	20,19	20,12	20,04	19,98
22		21,92	21,84	21,76	21,68	21,60	21,53	21,45	21,37	21,30	21,22	21,15	21,08	21,00	20,93
23		22,92	22,83	22,75	22,66	22,58	22,51	22,43	22,35	22,26	22,18	22,11	22,03	21,95	21,88
24		23,92	23,82	23,74	23,65	23,56	23,48	23,40	23,32	23,23	23,15	23,07	22,99	22,91	22,83
25		24,91	24,81	24,73	24,64	24,55	24,46	24,38	24,29	24,20	24,11	24,03	23,95	23,86	23,78
26		25,91	25,81	25,72	25,62	25,53	25,44	25,35	25,26	25,17	25,08	25,00	24,91	24,81	24,73
27		26,90	26,80	26,71	26,61	26,52	26,42	26,33	26,23	26,13	26,04	25,96	25,87	25,77	25,69
28		27,90	27,79	27,69	27,59	27,50	27,40	27,30	27,20	27,10	27,01	26,92	26,82	26,72	26,64
29		28,90	28,78	28,68	28,58	28,48	28,38	28,28	28,17	28,07	27,97	27,88	27,78	27,68	27,59
30		29,89	29,78	29,67	29,57	29,46	29,36	29,25	29,15	29,04	28,94	28,84	28,74	28,64	28,54
31		30,89	30,77	30,66	30,55	30,44	30,34	30,23	30,12	30,01	29,91	29,80	29,70	29,59	29,49
32		31,88	31,76	31,65	31,54	31,42	31,32	31,20	31,09	30,98	30,87	30,76	30,66	30,55	30,44
33		32,88	32,76	32,64	32,52	32,40	32,30	32,18	32,06	31,94	31,84	31,72	31,61	31,50	31,39
34		33,88	33,75	33,63	33,51	33,38	33,27	33,15	33,03	32,91	32,80	32,68	32,57	32,46	32,34
35		34,87	34,74	34,62	34,50	34,37	34,25	34,13	34,01	33,88	33,77	33,65	33,53	33,41	33,30
36		35,87	35,74	35,61	35,48	35,35	35,23	35,10	34,98	34,85	34,73	34,61	34,49	34,37	34,25
37		36,87	36,73	36,60	36,47	36,33	36,21	36,08	35,95	35,82	35,70	35,57	35,45	35,32	35,20
38		37,86	37,72	37,59	37,45	37,32	37,19	37,05	36,92	36,79	36,66	36,53	36,40	36,28	36,15
39		38,86	38,71	38,58	38,44	38,30	38,16	38,03	37,89	37,75	37,62	37,49	37,36	37,23	37,10
40		39,85	39,71	39,56	39,42	39,28	39,14	39,00	38,86	38,72	38,59	38,45	38,32	38,18	38,05
41		40,85	40,70	40,55	40,41	40,26	40,12	39,98	39,83	39,69	39,55	39,41	39,28	39,14	39,00
42		41,85	41,69	41,54	41,39	41,24	41,10	40,95	40,80	40,66	40,52	40,37	40,24	40,09	39,95
43		42,84	42,68	42,53	42,38	42,22	42,08	41,93	41,78	41,62	41,48	41,33	41,19	41,05	40,90
44		43,84	43,68	43,52	43,37	43,20	43,05	42,90	42,75	42,59	42,45	42,30	42,15	42,00	41,86
45		44,84	44,67	44,51	44,35	44,19	44,03	43,88	43,72	43,56	43,41	43,26	43,11	42,95	42,81
46		45,83	45,66	45,50	45,34	45,17	45,01	44,85	44,69	44,53	44,38	44,22	44,07	43,91	43,76
47		46,83	46,65	46,48	46,32	46,15	45,99	45,83	45,66	45,50	45,34	45,18	45,03	44,86	44,71
48		47,83	47,65	47,48	47,31	47,13	46,97	46,80	46,63	46,47	46,31	46,14	45,98	45,82	45,66
49		48,82	48,64	48,47	48,29	48,12	47,95	47,78	47,60	47,44	47,27	47,10	46,94	46,77	46,61
50		49,82	49,64	49,46	49,28	49,10	48,93	48,75	48,58	48,41	48,24	48,07	47,90	47,73	47,57

1^{re} colonne verticale : Volumes observés.1^{re} colonne horizontale : Températures.Soit par exemple à réduire à zéro, le volume 213^{cc} 5 observé à + 0°.

On a :

A LA TEMPÉRATURE DE 0° D'APRÈS LUNGE.

15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	
0,948	0,945	0,941	0,938	0,935	0,932	0,929	0,926	0,922	0,919	0,916	0,913	0,910	0,907	0,904	1
1,896	1,889	1,883	1,876	1,869	1,864	1,857	1,851	1,845	1,839	1,832	1,826	1,820	1,814	1,808	2
2,844	2,834	2,824	2,815	2,805	2,795	2,786	2,777	2,767	2,758	2,749	2,739	2,730	2,721	2,712	3
3,792	3,779	3,766	3,753	3,740	3,727	3,714	3,702	3,690	3,677	3,665	3,652	3,640	3,628	3,616	4
4,740	4,724	4,707	4,691	4,675	4,659	4,643	4,628	4,612	4,597	4,581	4,566	4,551	4,535	4,520	5
5,688	5,668	5,648	5,629	5,609	5,591	5,572	5,553	5,534	5,516	5,497	5,479	5,461	5,442	5,424	6
6,636	6,613	6,590	6,567	6,544	6,523	6,500	6,479	6,457	6,435	6,413	6,392	6,371	6,349	6,328	7
7,584	7,558	7,531	7,506	7,479	7,454	7,429	7,404	7,379	7,354	7,330	7,305	7,281	7,256	7,232	8
8,532	8,502	8,472	8,444	8,414	8,386	8,357	8,330	8,302	8,274	8,246	8,218	8,191	8,163	8,136	9
9,480	9,447	9,414	9,382	9,349	9,318	9,286	9,255	9,224	9,193	9,162	9,131	9,101	9,070	9,040	10
10,43	10,39	10,35	10,32	10,28	10,25	10,21	10,18	10,15	10,11	10,07	10,04	10,01	9,98	9,94	11
11,38	11,33	11,30	11,26	11,21	11,18	11,14	11,11	11,07	11,03	10,99	10,96	10,92	10,88	10,85	12
12,32	12,28	12,24	12,20	12,15	12,11	12,07	12,03	11,99	11,95	11,91	11,87	11,83	11,79	11,75	13
13,27	13,22	13,17	13,13	13,08	13,04	13,00	12,96	12,91	12,87	12,83	12,79	12,74	12,70	12,66	14
14,22	14,17	14,12	14,07	14,02	13,97	13,93	13,88	13,84	13,79	13,74	13,70	13,65	13,61	13,56	15
15,17	15,11	15,06	15,01	14,96	14,91	14,86	14,81	14,76	14,71	14,66	14,61	14,56	14,51	14,46	16
16,12	16,06	16,00	15,95	15,89	15,84	15,79	15,73	15,68	15,63	15,58	15,52	15,47	15,42	15,37	17
17,06	17,00	16,94	16,89	16,82	16,76	16,71	16,66	16,60	16,55	16,49	16,44	16,38	16,33	16,27	18
18,01	17,95	17,89	17,83	17,76	17,70	17,64	17,58	17,53	17,47	17,41	17,35	17,29	17,23	17,18	19
18,96	18,89	18,83	18,76	18,69	18,64	18,57	18,51	18,45	18,39	18,32	18,26	18,20	18,14	18,08	20
19,91	19,84	19,77	19,70	19,62	19,57	19,50	19,43	19,37	19,31	19,24	19,17	19,11	19,05	18,98	21
20,86	20,78	20,71	20,64	20,56	20,50	20,43	20,36	20,29	20,23	20,15	20,09	20,02	19,95	19,89	22
21,80	21,73	21,65	21,58	21,50	21,43	21,36	21,29	21,21	21,15	21,07	21,00	20,93	20,86	20,79	23
22,75	22,67	22,59	22,51	22,43	22,37	22,28	22,21	22,14	22,07	21,99	21,91	21,84	21,77	21,70	24
23,70	23,61	23,54	23,45	23,37	23,30	23,21	23,14	23,06	22,99	22,90	22,83	22,75	22,68	22,60	25
24,65	24,56	24,48	24,39	24,30	24,23	24,14	24,06	23,98	23,91	23,82	23,74	23,66	23,58	23,50	26
25,60	25,50	25,42	25,33	25,23	25,16	25,07	24,99	24,90	24,83	24,73	24,65	24,57	24,49	24,41	27
26,54	26,45	26,36	26,27	26,17	26,09	26,00	25,91	25,82	25,74	25,65	25,57	25,48	25,40	25,31	28
27,49	27,39	27,30	27,20	27,10	27,02	26,93	26,84	26,75	26,67	26,57	26,48	26,39	26,30	26,22	29
28,44	28,34	28,24	28,15	28,05	27,95	27,86	27,77	27,67	27,58	27,49	27,39	27,30	27,21	27,12	30
29,39	29,28	29,18	29,09	28,99	28,87	28,79	28,70	28,59	28,50	28,41	28,30	28,21	28,12	28,02	31
30,34	30,23	30,12	30,03	29,92	29,81	29,72	29,62	29,51	29,42	29,32	29,22	29,12	29,02	28,93	32
31,28	31,17	31,06	30,97	30,86	30,74	30,65	30,55	30,44	30,34	30,24	30,13	30,03	29,93	29,83	33
32,23	32,12	32,01	31,90	31,79	31,68	31,57	31,47	31,36	31,26	31,16	31,04	30,94	30,84	30,74	34
33,18	33,06	32,95	32,84	32,73	32,61	32,50	32,40	32,28	32,18	32,07	31,96	31,85	31,75	31,64	35
34,13	34,01	33,89	33,78	33,66	33,54	33,43	33,32	33,20	33,10	32,99	32,87	32,76	32,65	32,54	36
35,08	34,95	34,83	34,72	34,59	34,47	34,36	34,25	34,12	34,02	33,90	33,78	33,67	33,56	33,45	37
36,02	35,90	35,77	35,66	35,53	35,40	35,29	35,17	35,05	34,93	34,82	34,70	34,58	34,47	34,35	38
36,97	36,84	36,71	36,59	36,46	36,34	36,22	36,10	35,97	35,85	35,74	35,61	35,49	35,37	35,26	39
37,92	37,79	37,66	37,53	37,40	37,27	37,14	37,02	36,90	36,77	36,65	36,52	36,40	36,28	36,16	40
38,87	38,73	38,60	38,47	38,34	38,20	38,07	37,95	37,82	37,69	37,57	37,43	37,31	37,19	37,06	41
39,82	39,68	39,54	39,41	39,27	39,13	39,00	38,87	38,74	38,61	38,48	38,35	38,22	38,09	37,97	42
40,76	40,62	40,48	40,35	40,21	40,07	39,93	39,80	39,66	39,53	39,40	39,26	39,13	39,00	38,87	43
41,71	41,57	41,43	41,28	41,14	41,00	40,85	40,72	40,59	40,45	40,32	40,17	40,04	39,91	39,78	44
42,66	42,51	42,37	42,22	42,08	41,93	41,78	41,65	41,51	41,37	41,23	41,09	40,95	40,82	40,68	45
43,61	43,46	43,31	43,16	43,01	42,86	42,71	42,57	42,43	42,29	42,15	42,00	41,86	41,72	41,58	46
44,56	44,40	44,25	44,10	43,94	43,79	43,64	43,50	43,35	43,21	43,06	42,91	42,77	42,63	42,49	47
45,50	45,35	45,19	45,04	44,88	44,72	44,57	44,42	44,27	44,12	43,98	43,83	43,68	43,54	43,39	48
46,45	46,29	46,13	45,97	45,81	45,65	45,50	45,35	45,19	45,04	44,89	44,74	44,59	44,44	44,30	49
47,40	47,24	47,07	46,91	46,75	46,59	46,43	46,28	46,12	45,97	45,81	45,66	45,51	45,35	45,20	50

Pour 210°c 205. 5
 « 3 2. 93
 « 0. 5 0. 48

208°c 91

TABLE POUR LA RÉDUCTION D'UN VOLUME DE GAZ

	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°
51	50,82	50,63	50,45	50,26	50,08	49,91	49,73	49,55	49,38	49,21	49,03	48,86	48,69	48,52
52	51,81	51,62	51,44	51,25	51,06	50,89	50,70	50,52	50,35	50,17	49,99	49,82	49,64	49,47
53	52,81	52,62	52,43	52,24	52,05	51,87	51,68	51,49	51,31	51,13	50,95	50,77	50,59	50,42
54	53,81	53,61	53,42	53,22	53,03	52,84	52,65	52,46	52,28	52,10	51,91	51,73	51,55	51,37
55	54,80	54,60	54,41	54,21	54,01	53,82	53,63	53,44	53,25	53,06	52,87	52,69	52,50	52,33
56	55,80	55,60	55,40	55,19	54,99	54,80	54,60	54,41	54,22	54,03	53,84	53,65	53,46	53,28
57	56,80	56,59	56,39	56,18	55,97	55,78	55,58	55,38	55,19	54,99	54,80	54,61	54,41	54,23
58	57,79	57,58	57,37	57,16	56,95	56,76	56,55	56,35	56,15	55,96	55,76	55,56	55,37	55,18
59	58,79	58,57	58,37	58,15	57,93	57,74	57,53	57,32	57,12	56,92	56,72	56,52	56,32	56,13
60	59,78	59,56	59,35	59,13	58,92	58,71	58,50	58,30	58,09	57,88	57,68	57,47	57,28	57,08
61	60,78	60,56	60,34	60,12	59,90	59,69	59,48	59,27	59,06	58,85	58,64	58,43	58,23	58,03
62	61,78	61,55	61,33	61,10	60,88	60,67	60,45	60,24	60,03	59,81	59,60	59,39	59,19	58,98
63	62,77	62,54	62,32	62,09	61,86	61,65	61,43	61,21	61,00	60,79	60,58	60,37	60,16	59,95
64	63,77	63,53	63,31	63,07	62,84	62,63	62,40	62,18	61,96	61,74	61,53	61,31	61,10	60,88
65	64,76	64,53	64,30	64,05	63,83	63,61	63,38	63,15	62,93	62,70	62,49	62,26	62,05	61,84
66	65,76	65,52	65,29	65,04	64,81	64,58	64,35	64,13	63,89	63,67	63,45	63,22	63,01	62,79
67	66,75	66,51	66,27	66,03	65,79	65,56	65,33	65,10	64,86	64,63	64,41	64,18	63,96	63,74
68	67,75	67,50	67,26	67,02	66,77	66,54	66,30	66,07	65,83	65,60	65,37	65,13	64,92	64,69
69	68,75	68,50	68,25	68,01	67,75	67,52	67,28	67,04	66,80	66,56	66,33	66,09	65,87	65,64
70	69,74	69,49	69,24	68,99	68,74	68,50	68,25	68,01	67,77	67,53	67,29	67,05	66,82	66,59
71	70,74	70,48	70,23	69,98	69,72	69,48	69,23	68,98	68,74	68,49	68,25	68,01	67,77	67,54
72	71,74	71,48	71,22	70,96	70,70	70,46	70,20	69,95	69,71	69,46	69,21	68,97	68,73	68,49
73	72,73	72,47	72,21	71,95	71,69	71,44	71,18	70,93	70,67	70,42	70,17	69,92	69,68	69,44
74	73,73	73,46	73,20	72,93	72,66	72,41	72,15	71,90	71,64	71,39	71,14	70,88	70,64	70,40
75	74,72	74,45	74,19	73,92	73,65	73,39	73,13	72,87	72,61	72,35	72,10	71,84	71,59	71,35
76	75,72	75,45	75,18	74,90	74,63	74,37	74,10	73,84	73,58	73,32	73,06	72,80	72,55	72,30
77	76,72	76,44	76,17	75,89	75,61	75,35	75,08	74,81	74,55	74,28	74,02	73,76	73,51	73,25
78	77,71	77,43	77,15	76,87	76,59	76,33	76,05	75,78	75,51	75,25	74,98	74,71	74,46	74,20
79	78,71	78,42	78,14	77,86	77,58	77,31	77,03	76,75	76,48	76,21	75,94	75,67	75,41	75,15
80	79,70	79,42	79,13	78,85	78,56	78,28	78,00	77,73	77,45	77,18	76,90	76,63	76,37	76,10
81	80,70	80,41	80,12	79,83	79,54	79,26	78,98	78,70	78,42	78,14	77,86	77,59	77,32	77,05
82	81,69	81,40	81,11	80,82	80,52	80,24	79,95	79,67	79,39	79,11	78,82	78,55	78,28	78,00
83	82,69	82,39	82,10	81,81	81,51	81,22	80,93	80,64	80,36	80,07	79,78	79,50	79,23	78,95
84	83,69	83,39	83,09	82,79	82,49	82,20	81,90	81,61	81,32	81,04	80,75	80,46	80,19	79,91
85	84,68	84,38	84,08	83,78	83,47	83,17	82,88	82,58	82,29	82,00	81,71	81,42	81,14	80,86
86	85,68	85,37	85,07	84,76	84,45	84,15	83,85	83,55	83,26	82,97	82,67	82,38	82,10	81,81
87	86,68	86,37	86,06	85,75	85,43	85,13	84,83	84,53	84,23	83,93	83,63	83,33	83,05	82,76
88	87,67	87,36	87,05	86,73	86,42	86,11	85,80	85,50	85,20	84,90	84,59	84,29	84,01	83,71
89	88,67	88,35	88,04	87,72	87,40	87,09	86,78	86,47	86,16	85,86	85,56	85,25	84,96	84,66
90	89,67	89,34	89,02	88,70	88,38	88,07	87,75	87,44	87,13	86,82	86,52	86,21	85,92	85,62
91	90,66	90,34	90,01	89,69	89,36	89,05	88,73	88,41	88,10	87,79	87,48	87,17	86,87	86,57
92	91,66	91,33	91,00	90,67	90,34	90,03	89,70	89,38	89,07	88,75	88,44	88,13	87,83	87,52
93	92,66	92,32	91,99	91,66	91,33	91,01	90,68	90,36	90,03	89,72	89,40	89,08	88,78	88,47
94	93,65	93,31	92,98	92,64	92,31	91,98	91,65	91,33	91,00	90,68	90,36	90,04	89,73	89,42
95	94,65	94,31	93,97	93,63	93,29	92,96	92,63	92,30	91,97	91,65	91,33	91,00	90,68	90,38
96	95,65	95,30	94,96	94,61	94,27	93,94	93,60	93,27	92,94	92,61	92,29	91,96	91,64	91,33
97	96,64	96,29	95,95	95,60	95,25	94,92	94,58	94,24	93,91	93,57	93,25	92,92	92,59	92,28
98	97,64	97,28	96,93	96,58	96,24	95,90	95,55	95,21	94,87	94,54	94,21	93,87	93,55	93,23
99	98,64	98,27	97,92	97,57	97,22	96,87	96,53	96,18	95,84	95,50	95,17	94,83	94,50	94,18
100	99,63	99,27	98,91	98,56	98,20	97,85	97,50	97,16	96,81	96,47	96,13	95,79	95,46	95,13

A LA TEMPÉRATURE DE 0° D'APRÈS LUNGE.

15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	
48,35	48,18	48,01	47,85	47,68	47,52	47,36	47,20	47,04	46,89	46,73	46,57	46,42	46,26	46,10	51
49,30	49,13	48,95	48,79	48,62	48,45	48,29	48,13	47,96	47,81	47,64	47,49	47,33	47,16	47,01	52
50,24	50,07	49,89	49,72	49,55	49,38	49,22	49,06	48,89	48,73	48,56	48,40	48,24	48,07	47,91	53
51,19	51,02	50,84	50,66	50,49	50,32	50,14	49,98	49,81	49,65	49,48	49,31	49,15	48,98	48,82	54
52,14	51,96	51,78	51,60	51,43	51,25	51,07	50,91	50,73	50,57	50,39	50,23	50,06	49,89	49,72	55
53,09	52,91	52,72	52,54	52,36	52,18	52,00	51,83	51,65	51,49	51,31	51,14	50,97	50,79	50,62	56
54,04	53,86	53,66	53,48	53,29	53,11	52,93	52,76	52,58	52,41	52,22	52,05	51,88	51,70	51,53	57
54,98	54,80	54,60	54,42	54,23	54,04	53,85	53,68	53,50	53,32	53,14	52,97	52,79	52,61	52,43	58
55,93	55,74	55,54	55,35	55,16	54,97	54,79	54,61	54,42	54,24	54,06	53,88	53,70	53,51	53,34	59
56,88	56,68	56,48	56,29	56,09	55,91	55,72	55,53	55,34	55,16	54,97	54,79	54,61	54,42	54,24	60
57,83	57,63	57,42	57,23	57,02	56,84	56,65	56,46	56,26	56,08	55,89	55,70	55,52	55,33	55,14	61
58,78	58,57	58,36	58,17	57,96	57,77	57,58	57,38	57,19	57,00	56,80	56,62	56,43	56,23	56,05	62
59,72	59,52	59,30	59,11	58,90	58,71	58,51	58,31	58,11	57,92	57,72	57,53	57,34	57,14	56,95	63
60,67	60,46	60,25	60,04	59,83	59,64	59,42	59,23	59,03	58,84	58,64	58,44	58,25	58,05	57,86	64
61,62	61,40	61,19	60,98	60,77	60,57	60,36	60,16	59,95	59,76	59,55	59,36	59,16	58,96	58,76	65
62,57	62,35	62,13	61,92	61,70	61,50	61,29	61,08	60,87	60,68	60,47	60,27	60,07	59,86	59,66	66
63,52	63,29	63,07	62,86	62,63	62,43	62,22	62,01	61,79	61,60	61,38	61,18	60,98	60,77	60,57	67
64,46	64,23	64,01	63,80	63,57	63,36	63,15	62,93	62,72	62,51	62,30	62,10	61,89	61,68	61,47	68
65,41	65,18	64,95	64,73	64,50	64,30	64,08	63,86	63,64	63,43	63,22	63,01	62,80	62,58	62,38	69
66,36	66,13	65,90	65,67	65,44	65,23	65,00	64,79	64,57	64,35	64,13	63,92	63,71	63,49	63,28	70
67,31	67,07	66,84	66,61	66,38	66,16	65,93	65,71	65,49	65,27	65,05	64,83	64,62	64,40	64,18	71
68,26	68,02	67,78	67,55	67,31	67,09	66,86	66,64	66,42	66,19	65,96	65,75	65,53	65,30	65,09	72
69,20	68,96	68,72	68,49	68,26	68,03	67,79	67,57	67,34	67,11	66,88	66,66	66,44	66,21	65,99	73
70,15	69,91	69,66	69,42	69,18	68,95	68,61	68,49	68,26	68,03	67,80	67,57	67,35	67,12	66,90	74
71,10	70,85	70,61	70,37	70,12	69,89	69,64	69,42	69,18	68,95	68,71	68,49	68,26	68,03	67,80	75
72,05	71,80	71,55	71,30	71,05	70,82	70,57	70,34	70,10	69,87	69,63	69,40	69,17	68,93	68,70	76
73,00	72,74	72,49	72,24	71,98	71,75	71,50	71,27	71,03	70,79	70,54	70,31	70,08	69,84	69,61	77
73,94	73,69	73,43	73,18	72,92	72,68	72,43	72,19	71,95	71,70	71,46	71,22	70,99	70,75	70,51	78
74,89	74,63	74,37	74,11	73,85	73,61	73,36	73,12	72,87	72,62	72,38	72,14	71,90	71,65	71,42	79
75,84	75,58	75,31	75,06	74,79	74,54	74,29	74,04	73,79	73,54	73,30	73,05	72,81	72,56	72,32	80
76,79	76,52	76,25	76,00	75,73	75,47	75,22	74,97	74,71	74,46	74,22	73,96	73,72	73,47	73,22	81
77,74	77,47	77,19	76,94	76,66	76,40	76,15	75,89	75,63	75,38	75,13	74,88	74,63	74,37	74,13	82
78,68	78,41	78,13	77,87	77,60	77,34	77,08	76,82	76,56	76,30	76,05	75,79	75,54	75,28	75,03	83
79,63	79,35	79,08	78,81	78,53	78,27	78,00	77,74	77,48	77,22	76,96	76,70	76,45	76,19	75,94	84
80,58	80,30	80,02	79,75	79,47	79,20	78,93	78,67	78,40	78,14	77,88	77,62	77,36	77,10	76,84	85
81,53	81,24	80,96	80,69	80,40	80,13	79,86	79,59	79,32	79,06	78,80	78,53	78,27	78,00	77,74	86
82,48	82,19	81,90	81,63	81,33	81,06	80,79	80,52	80,25	79,98	79,71	79,44	79,18	78,91	78,65	87
83,42	83,13	82,84	82,57	82,27	81,99	81,72	81,44	81,17	80,90	80,63	80,36	80,09	79,82	79,55	88
84,37	84,08	83,78	83,50	83,22	82,93	82,65	82,37	82,09	81,82	81,55	81,27	81,00	80,72	80,46	89
85,32	85,02	84,72	84,44	84,14	83,86	83,57	83,30	83,02	82,74	82,46	82,18	81,91	81,63	81,36	90
86,27	85,00	85,66	85,38	85,07	84,79	84,50	84,22	83,94	83,66	83,38	83,09	82,82	82,54	82,26	91
87,22	86,91	86,60	86,32	86,01	85,72	85,43	85,15	84,86	84,58	84,29	84,01	83,73	83,44	83,17	92
88,16	87,85	87,54	87,25	86,95	86,66	86,36	86,08	85,79	85,50	85,21	84,92	84,64	84,35	84,07	93
89,11	88,80	88,49	88,19	87,88	87,59	87,28	87,00	86,71	86,42	86,13	85,83	85,55	85,26	84,98	94
90,06	89,74	89,43	89,13	88,82	88,52	88,21	87,93	87,63	87,34	87,04	86,75	86,46	86,17	85,88	95
91,01	90,69	90,37	90,07	89,75	89,45	89,14	88,85	88,55	88,26	87,96	87,66	87,37	87,07	86,78	96
91,96	91,63	91,31	91,00	90,68	90,38	90,07	89,78	89,48	89,18	88,87	88,57	88,28	87,98	87,69	97
92,90	92,58	92,25	91,94	91,62	91,31	91,00	90,70	90,40	90,09	89,79	89,48	89,19	88,89	88,59	98
93,85	93,52	93,19	92,88	92,55	92,24	91,93	91,63	91,32	91,01	90,71	90,40	90,10	89,79	89,50	99
94,80	94,47	94,14	93,82	93,49	93,18	92,86	92,55	92,24	91,93	91,62	91,31	91,01	90,70	90,40	100

VAPEUR D'EAU SATURÉE (D'APRÈS ZEUNER)

P pression en kilogrammes par centimètre carré.

At pression en atmosphères.

F pression en mètres de mercure.

u différence entre le volume de 1 kilogramme d'eau à 0° et le volume de 1 kilogramme de vapeur saturée à la température t .

λ chaleur nécessaire pour transformer 1 kilogramme d'eau à 0° en vapeur à la température t .

q chaleur nécessaire pour porter 1 kilogramme d'eau de 0° à la température t^0 .

r chaleur nécessaire pour transformer 1 kilogramme d'eau à t^0 en vapeur saturée à t^0 .

Apu chaleur nécessaire pour produire le travail nécessaire à la dilatation de l'eau passant à l'état de vapeur.

$J = \lambda - Apu$ chaleur contenue dans 1 kilogramme de vapeur saturée, diminuée de la chaleur contenue dans 1 kilogramme d'eau à 0°.

$\rho = r - Apu$ excès de la chaleur contenue dans 1 kilogramme de vapeur saturée à t^0 sur la chaleur contenue dans 1 kilogramme d'eau à t^0 .

Tempér. centigrade	At	F (Regnault)	P	λ (Regnault)	q (Regnault)	r	Apu	J	ρ	u	POIDS DE 1 M. C.
		m.								m. c.	k.
0	0,0061	0,004600	0,006234	606,500	0,000	606,500	31,071	575,45	575,45	210,66	0,004747
5	0,0086	0,006354	0,0088836	608,025	5,000	605,025	31,475	576,55	571,55	150,25	0,006656
10	0,0121	0,009165	0,012461	609,550	10,002	599,548	31,892	577,66	567,66	108,51	0,009216
15	0,0167	0,012699	0,017265	611,075	15,005	596,070	32,318	578,76	565,75	79,346	0,012605
17,85	1/50	0,015200	0,020666	611,948	17,835	594,111	32,455	579,49	561,65	66,559	0,015924
20	0,0229	0,017591	0,023645	612,600	20,010	592,590	32,755	579,84	559,85	58,720	0,017029
25	0,0510	0,023550	0,052018	614,125	25,017	589,108	33,201	580,92	555,91	43,965	0,022748
29,57	1/25	0,030400	0,041352	615,452	29,552	586,100	33,597	581,85	552,50	34,465	0,029015
30	0,0415	0,031548	0,042895	615,650	30,026	585,624	33,656	581,99	551,97	33,266	0,030060
35,27	1/20	0,058000	0,051665	616,647	35,292	585,555	33,959	582,69	549,39	27,869	0,035882
35	0,0551	0,041827	0,053792	617,175	35,037	582,158	34,119	583,06	548,02	25,436	0,035514
40	0,0722	0,054906	0,074650	618,700	40,051	578,649	34,588	584,11	544,06	19,644	0,050990
45	0,0959	0,074391	0,097065	620,225	45,068	575,157	35,064	585,16	540,09	15,315	0,06529
46,21	1/10	0,076000	0,105529	620,594	46,282	574,308	35,464	585,15	538,85	14,551	0,0687
50	0,1210	0,091982	0,12506	621,750	50,087	571,665	35,844	586,21	536,12	12,049	0,0829
55	0,1546	0,117478	0,15970	623,275	55,110	568,665	36,927	587,25	532,14	9,561	0,1046
60	0,1958	0,148791	0,20229	624,800	60,137	564,665	36,512	588,29	528,15	7,655	0,1508
60,46	2/10	0,152000	0,20666	624,940	60,589	564,551	36,556	588,58	527,584	7,542	0,1526
65	0,2460	0,186945	0,25417	626,525	65,167	561,158	36,996	589,35	524,16	6,171	0,1620
69,49	3/10	0,028000	0,3100	627,694	69,687	558,007	37,574	590,12	520,455	5,139	0,1945
70	0,3067	0,253095	0,30999	627,850	70,201	557,649	37,478	590,57	520,17	5,0139	0,1992
75	0,3796	0,288547	0,39227	629,575	75,259	554,156	37,955	591,42	516,18	4,0124	0,2491
76,25	4/10	0,304000	0,41552	629,755	76,499	553,256	38,171	591,58	515,086	3,9154	0,2553
80	0,4666	0,354643	0,48217	630,900	80,282	550,618	38,425	592,47	512,19	3,3789	0,2959
81,71	5/10	0,380000	0,51665	631,421	82,017	549,404	38,667	592,78	510,767	3,1705	0,3155
85	0,5696	0,453041	0,58876	632,425	85,529	547,096	38,885	593,54	508,21	2,8005	0,3570
86,52	6/10	0,485000	0,61861	632,827	86,662	546,165	39,045	593,78	507,121	2,670	0,3744
90	0,6914	0,525450	0,71440	635,950	90,581	543,569	39,532	594,62	504,24	2,5344	0,4286
90,52	7/10	0,532000	0,72530	634,047	90,704	543,343	39,887	594,16	505,957	2,5086	0,4350
95,88	8/10	0,608000	0,82663	635,118	94,304	540,814	39,688	595,45	501,141	2,0555	0,4910
95	0,8359	0,655778	0,86168	635,475	95,458	540,057	39,762	595,71	500,27	1,9566	0,5109
97,08	9/10	0,684000	0,92996	636,109	97,545	538,566	39,957	595,45	498,610	1,8216	0,5487
100	1	0,760	1,0335	637,000	100,500	536,500	40,205	596,79	496,500	1,6496	0,6059

VAPEUR D'EAU SATURÉE (D'APRÈS ZEUNER) (suite)

Tempér. centigrée	M	F (Regnault)	p	λ (Regnault)	q (Regnault)	r	Apu	J	ρ	α	POIDS	
											m. c.	k.
105	1,1926	0,96641	1,2525	658,525	105,568	532,957	40,651	597,89	492,53	1,3978	0,7148	
105,17	1,2	0,912	1,2400	658,629	105,740	532,837	40,646	597,78	492,210	1,3891	0,7194	
109,68	1,4	1,064	1,4467	639,922	110,516	529,606	40,993	598,92	488,643	1,2014	0,8317	
110	1,415	1,075	1,4621	640,050	110,641	529,409	41,048	599,00	488,56	1,1903	0,8396	
115,69	1,6	1,216	1,6554	641,175	114,589	526,786	41,545	599,86	485,471	1,0595	0,9450	
115	1,670	1,569	1,7259	641,575	115,721	525,854	41,457	600,12	484,40	1,0184	0,9815	
117,50	1,8	1,568	1,8601	642,276	118,059	524,217	41,602	600,67	482,616	0,9485	1,0534	
120	1,062	1,491	2,0275	643,100	120,806	522,294	41,858	601,24	480,440	0,8752	1,1401	
120,60	2	1,520	2,0666	643,285	121,417	521,866	41,861	601,42	480,005	0,8588	1,1631	
125,64	2,2	1,672	2,2755	644,210	124,515	519,697	42,096	602,11	477,601	0,7851	1,2721	
125	2,2946	1,744	2,3710	644,625	125,898	518,727	42,250	602,57	476,48	0,7555	1,3219	
126,46	2,4	1,824	2,4801	645,070	127,386	517,684	42,314	602,75	475,570	0,7234	1,3805	
129,10	2,6	1,976	2,6868	645,875	130,079	515,796	42,515	603,36	473,282	0,6709	1,4885	
130	2,6714	2,050	2,7604	646,150	130,997	515,155	42,654	603,52	472,52	0,6548	1,5248	
131,57	2,8	2,128	2,8955	646,629	132,599	514,050	42,702	603,92	471,528	0,6257	1,5956	
133,91	5	2,280	3,1002	647,542	134,989	512,355	42,826	604,46	469,477	0,5864	1,7024	
135	5,0970	2,554	3,2001	647,675	153,105	511,572	43,010	604,66	468,56	0,5698	1,7519	
139,25	5,5	2,660	3,6165	648,941	140,458	508,503	43,269	605,67	465,261	0,5072	1,9676	
140	5,5758	2,717	3,6949	649,200	144,215	507,985	43,377	605,82	464,61	0,4977	2,0052	
145	4,1126	3,12555	4,2495	650,725	146,534	504,591	43,755	606,99	460,66	0,4563	2,2867	
148,29	4,5	3,42000	4,6498	651,728	149,708	502,020	43,918	607,81	458,10	0,4004	2,4911	
150	4,7121	3,58125	4,8609	652,250	151,462	500,788	44,086	608,16	456,70	0,3859	2,5980	
152,22	5	5,80000	5,1665	652,927	153,741	499,186	44,192	608,73	454,99	0,3626	2,7500	
155	5,5797	4,08856	5,5588	653,775	156,598	497,177	44,428	609,35	452,75	0,3388	2,9426	
155,85	5,5	4,18000	5,6851	654,034	157,471	496,583	44,441	609,59	452,12	0,3315	3,0073	
159,22	6,0	4,56000	6,1997	655,062	160,958	494,124	44,667	610,59	449,45	0,3054	3,2652	
160	6,1206	4,65162	6,5245	655,500	161,741	493,559	44,761	610,54	448,80	0,3001	3,3211	
162,57	6,5	4,94000	6,7164	656,021	164,181	492,840	44,876	611,14	446,96	0,2883	3,5178	
165	6,9402	5,27454	7,1712	656,825	166,892	489,935	45,086	611,74	444,85	0,2665	3,7385	
165,54	7	5,52000	7,2350	656,907	167,245	488,664	45,107	611,80	444,62	0,2642	3,7711	
168,15	7,5	5,70000	7,7497	657,785	170,142	487,645	45,250	612,53	442,59	0,2475	4,0254	
170	7,8445	5,96166	8,1054	658,550	172,052	486,298	45,405	612,95	440,89	0,2375	4,2542	
170,81	8	6,08000	8,2655	658,594	172,888	485,706	45,420	613,17	440,29	0,2329	4,2745	
175,35	8,5	6,46000	8,7850	659,571	175,514	483,857	45,578	615,79	458,28	0,2200	4,5248	
175	8,8587	6,71745	9,1550	659,875	177,220	482,655	45,711	614,16	456,94	0,2122	4,7549	
175,77	9	6,84000	9,2996	660,109	178,017	482,092	45,727	614,38	456,56	0,2085	4,7741	
178,08	9,5	1,22000	9,8165	660,814	180,408	480,406	45,868	614,94	454,54	0,1981	5,0226	
180	9,9295	7,54659	10,2600	661,400	182,598	479,002	46,012	615,39	452,99	0,1901	5,2627	
180,51	10	7,60000	10,3529	661,494	182,719	478,775	46,051	615,46	452,77	0,1887	5,2704	
184,50	11	8,56000	11,566	662,772	187,065	475,707	46,247	616,42	429,46	0,1725	5,7656	
185	11,1226	8,45325	11,495	662,925	187,584	475,541	46,504	616,62	429,04	0,1708	6,1443	
188,41	12	9,12000	12,599	665,965	191,126	472,859	46,471	617,49	426,568	0,1589	6,2545	
190	12,4246	9,44270	12,858	666,450	192,780	471,670	46,589	617,86	425,08	0,1558	6,7415	
192,08	15	9,88000	13,453	665,084	194,944	470,140	46,676	618,41	423,46	0,1473	6,7424	
195	15,8416	10,51965	14,302	665,975	197,985	467,990	46,864	619,11	421,15	0,1389	7,2155	
195,55	14	10,64000	14,466	666,127	198,557	467,590	46,890	619,24	420,75	0,1375	7,2285	

AIR SATURÉ DE VAPEUR D'EAU SOUS LA PRESSION DE 760 MILLIMÈTRES

Température t t	TENSION		POIDS PAR MÈTRE CUBE			CHALEUR			POIDS D'AIR POUR 1 K ² DE VAPEUR Q ₁	POIDS D'AIR 1 M. C. D'AIR SEC. Q ₂
	DE LA VAPEUR H	DE L'AIR 0,760 - H	DE LA VAPEUR q	DE L'AIR q'	DU MÉLANGE q+q'	DE LA VAPEUR C	DE L'AIR c	DU MÉLANGE C+c	kilogr.	kilogr.
	mèt.	mèt.	kilogr.	kilogr.	kilogr.					
0	0,0046	0,7554	0,0049	1,2854	1,2903	2,9528	0,0000	2,9528	264,02	1,2952
1	0,0049	0,7551	0,0052	1,2801	1,2855	3,1610	0,5043	3,4655	245,73	1,2885
2	0,0053	0,7547	0,0056	1,2748	1,2804	3,3820	0,6061	3,9881	228,85	1,2858
3	0,0057	0,7543	0,0060	1,2695	1,2755	3,6162	0,9055	4,5215	213,24	1,2791
4	0,0061	0,7539	0,0064	1,2654	1,2718	3,8648	1,2032	5,0680	198,98	1,2745
5	0,0065	0,7535	0,0068	1,2589	1,2657	4,1290	1,4965	5,6255	185,59	1,2699
6	0,0070	0,7530	0,0072	1,2557	1,2609	4,4085	1,7880	6,1965	173,00	1,2653
7	0,0075	0,7525	0,0077	1,2486	1,2565	4,7065	2,0776	6,7859	161,48	1,2611
8	0,0080	0,7520	0,0082	1,2431	1,2513	5,0195	2,3658	7,3853	150,80	1,2565
9	0,0086	0,7514	0,0088	1,2377	1,2465	5,3518	2,6488	8,0006	140,90	1,2518
10	0,0092	0,7508	0,0094	1,2324	1,2418	5,7053	2,9295	8,6526	131,71	1,2474
11	0,0098	0,7502	0,0100	1,2270	1,2370	6,0750	3,2082	9,3432	123,17	1,2430
12	0,0105	0,7495	0,0106	1,2216	1,2322	6,4680	3,4845	10,0625	115,24	1,2386
13	0,0112	0,7488	0,0113	1,2162	1,2275	6,8853	3,7581	10,8144	107,86	1,2343
14	0,0119	0,7481	0,0120	1,2107	1,2227	7,3214	4,0290	11,5904	101,00	1,2300
15	0,0127	0,7473	0,0127	1,2052	1,2179	7,7845	4,2975	12,3948	94,610	1,2257
16	0,0135	0,7465	0,0135	1,1997	1,2132	8,2729	4,5627	13,2356	88,660	1,2215
17	0,0144	0,7456	0,0144	1,1941	1,2085	8,7898	4,8254	14,1152	83,120	1,2172
18	0,0154	0,7448	0,0152	1,1885	1,2037	9,3306	5,0853	15,0359	77,956	1,2131
19	0,0163	0,7437	0,0162	1,1829	1,1991	9,9025	5,3423	16,0046	73,142	1,2089
20	0,0174	0,7426	0,0171	1,1772	1,1943	10,5046	5,5964	17,0210	68,651	1,2047
21	0,0185	0,7415	0,0182	1,1725	1,1907	11,149	5,8529	17,002	64,457	1,2018
22	0,0197	0,7403	0,0195	1,1666	1,1849	11,805	6,0955	17,902	60,545	1,1966
23	0,0209	0,7391	0,0204	1,1598	1,1802	12,507	6,3405	18,848	56,888	1,1925
24	0,0222	0,7378	0,0216	1,1538	1,1754	13,245	6,5823	19,827	53,471	1,1885
25	0,0236	0,7364	0,0228	1,1478	1,1706	14,020	6,8208	20,841	50,276	1,1845
26	0,0250	0,7350	0,0241	1,1417	1,1658	14,834	7,0561	21,890	47,290	1,1805
27	0,0265	0,7335	0,0255	1,1356	1,1611	15,690	7,2879	22,978	44,492	1,1766
28	0,0281	0,7319	0,0270	1,1293	1,1563	16,587	7,5163	24,103	41,873	1,1727
29	0,0298	0,7302	0,0285	1,1230	1,1515	17,550	7,7411	25,271	39,419	1,1689
30	0,0315	0,7285	0,0301	1,1166	1,1467	18,517	7,9623	26,479	37,123	1,1649
31	0,0334	0,7266	0,0317	1,1101	1,1418	19,555	8,1797	27,733	34,968	1,1611
32	0,0354	0,7246	0,0335	1,1034	1,1369	20,658	8,3932	29,031	32,948	1,1575
33	0,0374	0,7226	0,0353	1,0967	1,1320	21,775	8,6027	30,378	31,055	1,1539
34	0,0396	0,7204	0,0372	1,0899	1,1271	22,965	8,8081	31,773	29,275	1,1497
35	0,0418	0,7182	0,0393	1,0829	1,1222	24,246	9,0095	33,255	27,565	1,1460
36	0,0442	0,7158	0,0413	1,0758	1,1171	25,515	9,2061	34,721	26,036	1,1425
37	0,0467	0,7133	0,0435	1,0686	1,1121	26,876	9,3985	36,278	24,561	1,1386
38	0,0493	0,7107	0,0458	1,0613	1,1071	28,304	9,5862	37,890	23,176	1,1349
39	0,0520	0,7080	0,0482	1,0538	1,1020	29,795	9,7691	39,564	21,872	1,1315
40	0,0549	0,7051	0,0507	1,0462	1,0969	31,351	9,9471	41,298	20,646	1,1276
41	0,0579	0,7021	0,0533	1,0384	1,0917	32,977	10,1199	43,097	19,492	1,1241
42	0,0611	0,6989	0,0560	1,0305	1,0865	34,674	10,2875	44,962	18,405	1,1205

AIR SATURÉ DE VAPEUR D'EAU SOUS LA PRESSION DE 760 MILLIMÈTRES (Suite)

Tempéra- ture t	TENSION		POIDS PAR MÈTRE CUBE			CHALEUR			POIDS D'AIR	POIDS DE
	DE LA VAPEUR H	DE L'AIR 0,760 - H	DE LA VAPEUR q	DE L'AIR q'	DU MÉLANGE q+q'	DE LA VAPEUR C	DE L'AIR c	DU MÉLANGE C+c	POUR 1 M ³ DE VAPEUR Q ₁	1 M. C. D'AIR SEC Q ₂
deg. C.	mèt.	mèt.	kilogr.	kilogr.	kilogr.				kilogr.	kilogr.
43	0,0645	0,6957	0,0588	1,0224	1,0812	56,446	10,4497	46,896	17,581	1,1169
44	0,0678	0,6922	0,0617	1,0141	1,0759	58,294	10,6061	48,900	16,417	1,1154
45	0,5714	0,6886	0,0648	1,0056	1,0704	40,221	10,7577	50,979	15,507	1,1099
46	0,0752	0,6848	0,0681	0,9970	1,0651	42,251	10,901	55,152	14,649	1,1064
47	0,0791	0,6809	0,0714	0,9882	1,0596	44,524	11,040	55,564	13,841	1,1029
48	0,0852	0,6768	0,0749	0,9791	1,0540	46,506	11,172	57,678	13,077	1,0995
49	0,0875	0,6725	0,0785	0,9699	1,0484	48,778	11,297	60,075	12,557	1,0961
50	0,0920	0,6680	0,0825	0,9604	1,0427	51,143	11,415	62,558	11,676	1,0927
51	0,0967	0,6635	0,0862	0,9507	1,0369	53,605	11,526	65,151	11,033	1,0895
52	0,1015	0,6585	0,0902	0,9409	1,0311	56,166	11,629	67,795	10,425	1,0859
53	0,1066	0,6554	0,0945	0,9307	1,0252	58,851	11,725	70,556	9,8505	1,0826
54	0,1119	0,6481	0,0989	0,9203	1,0192	61,601	11,815	73,214	9,5071	1,0795
55	0,1175	0,6425	0,1034	0,9097	1,0131	64,480	11,895	76,575	8,7951	1,0760
56	0,1232	0,6368	0,1082	0,8988	1,0070	67,472	11,964	79,456	8,5065	1,0727
57	0,1293	0,6307	0,1131	0,8876	1,0007	70,580	12,026	82,606	7,8457	1,0695
58	0,1355	0,6245	0,1183	0,8761	0,9944	73,807	12,079	85,886	7,4094	1,0662
59	0,1420	0,6180	0,1235	0,8644	0,9879	77,157	12,122	89,279	6,9961	1,0630
60	0,1488	0,6112	0,1291	0,8524	0,9815	80,642	12,157	92,799	6,6042	1,0599
61	0,1558	0,6042	0,1348	0,8400	0,9748	84,243	12,179	96,422	6,2528	1,0566
62	0,1632	0,5968	0,1407	0,8273	0,9680	87,985	12,192	100,177	5,8806	1,0535
63	0,1708	0,5892	0,1468	0,8143	0,9611	91,864	12,194	104,058	5,5464	1,0505
64	0,1787	0,5813	0,1532	0,8010	0,9541	95,887	12,184	108,072	5,2295	1,0472
65	0,1869	0,5751	0,1597	0,7875	0,9470	100,05	12,164	112,22	4,9284	1,0441
66	0,1955	0,5685	0,1666	0,7732	0,9398	104,37	12,151	116,50	4,6424	1,0410
67	0,2044	0,5556	0,1756	0,7588	0,9325	108,84	12,085	120,93	4,3708	1,0380
68	0,2136	0,5464	0,1809	0,7441	0,9250	113,48	12,037	125,51	4,1127	1,0349
69	0,2232	0,5368	0,1885	0,7289	0,9174	118,27	11,955	150,25	3,8074	1,0319
70	0,2331	0,5269	0,1963	0,7135	0,9096	123,23	11,869	155,10	3,5342	1,0289
71	0,2434	0,5166	0,2044	0,6975	0,9017	128,37	11,769	140,14	3,4124	1,0259
72	0,2541	0,5059	0,2127	0,6809	0,8936	133,67	11,654	145,52	3,2014	1,0229
73	0,2651	0,4949	0,2213	0,6641	0,8854	139,16	11,524	150,78	3,0005	1,0199
74	0,2766	0,4834	0,2302	0,6468	0,8771	144,84	11,378	156,22	2,8093	1,0170
75	0,2885	0,4715	0,2393	0,6291	0,8681	150,70	11,215	161,92	2,6273	1,0141
76	0,3008	0,4592	0,2490	0,6109	0,8599	156,76	11,036	167,80	2,4558	1,0112
77	0,3136	0,4464	0,2588	0,5922	0,8510	163,05	10,859	173,87	2,2885	1,0083
78	0,3268	0,4332	0,2689	0,5731	0,8420	169,49	10,625	180,11	2,1510	1,0054
79	0,3405	0,4195	0,2794	0,5534	0,8328	176,17	10,391	186,56	1,9809	1,0025
80	0,3546	0,4054	0,2901	0,5332	0,8233	183,06	10,159	193,20	1,8576	1,9997
81	0,3695	0,3907	0,3015	0,5125	0,8138	190,17	9,867	200,04	1,7010	0,9968
82	0,3844	0,3756	0,3128	0,4912	0,8040	197,96	9,575	207,55	1,5706	0,9940
83	0,4001	0,3599	0,3246	0,4694	0,7940	205,08	9,261	214,54	1,4462	0,9912
84	0,4165	0,3437	0,3368	0,4470	0,7838	221,88	8,925	221,81	1,3274	0,9885
85	0,4350	0,3270	0,3495	0,4241	0,7734	229,95	8,568	229,50	1,2159	0,9857

AIR SATURÉ DE VAPEUR D'EAU SOUS LA PRESSION DE 760 MILLIMÈTRES (Suite)

Température <i>t</i> deg. C.	TENSION		POIDS PAR MÈTRE CUBE			CHALEUR			POIDS D'AIR	POIDS DE
	DE LA VAPEUR	DE L'AIR	DE LA VAPEUR	DE L'AIR	DU MÉLANGE	DE LA VAPEUR	DE L'AIR	DU MÉLANGE	POUR 1 M ³ DE VAPEUR	1 M. C. D'AIR SEC
	H	0,730—H	<i>q</i>	<i>q'</i>	<i>q+q'</i>	<i>C</i>	<i>c</i>	<i>C+c</i>	<i>Q</i> ₁	<i>Q</i> ₂
	mèt.	mèt.	kilogr.	kilogr.	kilogr.				kilogr.	kilogr.
86	0,4503	0,3097	0,5625	0,4005	0,7628	229,23	8,187	237,42	1,1055	0,9829
87	0,4682	0,3018	0,3756	0,3763	0,7519	237,78	7,782	245,56	1,0119	0,9802
88	0,4867	0,2735	0,3894	0,3515	0,7409	246,59	7,553	253,94	0,9029	0,9775
89	0,5058	0,2542	0,4055	0,3261	0,7396	255,67	6,898	262,57	0,8082	0,9748
90	0,5255	0,2435	0,4180	0,3000	0,7180	265,02	6,418	271,44	0,7176	0,9721
91	0,5458	0,2142	0,4350	0,2733	0,7065	274,65	5,911	280,56	0,6310	0,9694
92	0,5668	0,1932	0,4484	0,2458	0,6942	284,56	5,575	289,04	0,5482	0,9694
93	0,5884	0,1616	0,4643	0,2177	0,6820	294,76	4,812	299,57	0,4688	0,9641
94	0,6107	0,1493	0,4806	0,1888	0,6694	305,26	4,219	309,48	0,3929	0,9615
95	0,6358	0,1262	0,4974	0,1592	0,6561	316,06	3,596	319,66	0,3202	0,9589
96	0,66375	0,1025	0,5146	0,1289	0,6455	327,18	2,942	330,12	0,2505	0,9565
97	0,6820	0,0780	0,5325	0,0978	0,6302	338,61	2,256	340,87	0,1858	0,9537
98	0,7073	0,0527	0,5505	0,0660	0,6165	350,37	1,537	351,91	0,1198	0,9511
99	0,7355	0,0267	0,5695	0,0355	0,6026	362,45	0,715	363,17	0,0585	0,9485
100	0,7600	0,0000	0,5884	0,0000	0,5884	374,82	0,000	374,82	0,0000	0,9460

PRESSION DE LA VAPEUR DE MERCURE SATURÉE, D'APRÈS REGNAULT

(Cette table est employée pour la mesure de températures élevées)

TEMPÉRATURE EN DEGRÉS CENTIGR.	PRESSION EN MILLIMÈTRES DE MERCURE	PRESSION EN KILOGRAMMES PAR CENT. CARRÉ	TEMPÉRATURE EN DEGRÉS CENTIGR.	PRESSION EN MILLIMÈTRES DE MERCURE	PRESSION EN KILOGRAMMES PAR CENT. CARRÉ
140	0,004158	3,059	340	548,35	0,745536
160	0,008022	5,900	360	797,74	1,0846
180	0,014955	11,00	380	1159,63	1,5495
200	0,027056	19,90	400	1587,96	2,1590
220	0,047178	34,70	420	2177,53	2,9606
240	0,079961	58,82	440	2933,99	3,9890
260	0,131514	96,75	460	3888,14	5,286
280	0,210969	155,17	480	5072,43	6,896
300	0,329227	242,15	500	6520,25	8,864
320	0,501324	368,73	520	8264,96	11,237

CORRESPONDANCE DES DENSITÉS AVEC LES DEGRÉS DES ARÉOMÈTRES LES PLUS USITÉS

Degré de l'instrument.	DENSITÉ CORRESPONDANTE.					Degré de l'instrument.	DENSITÉ CORRESPONDANTE.				
	Aréom. centigrade Gay-Lussac à 15°.	Aréom. Brix à 15°.	Aréom. Twaddle.	Aréom. Baumé.			Aréom. centigrade Gay-Lussac à 15°.	Aréom. Brix à 15°.	Aréom. Twaddle.	Aréom. Baumé.	
				d'après Gerlach à 17,5	d'après Gay-Lussac à 15°.					d'après Gerlach à 17,5	d'après Gay-Lussac à 15°.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	44	1,7857	1,4256	1,220	1,4281	1,4586
1	1,0101	1,0025	1,0050	1,0068	1,0069	45	1,8182	1,4268	1,225	1,4421	1,4531
2	1,0204	1,0050	1,010	1,0158	1,0140	46	1,8519	1,4299	1,230	1,4564	1,4678
3	1,0309	1,0076	1,015	1,0208	1,0212	47	1,8868	1,4351	1,235	1,4710	1,4828
4	1,0417	1,0101	1,020	1,0280	1,0285	48	1,9251	1,4364	1,240	1,4860	1,4984
5	1,0526	1,0127	1,025	1,0355	1,0358	49	1,9608	1,4396	1,245	1,5012	1,5141
6	1,0658	1,0152	1,050	1,0426	1,0434	50	1,2000	1,4429	1,250	1,5167	1,5301
7	1,0755	1,0178	1,035	1,0501	1,0509	51	»	1,4451	1,255	1,5325	1,5466
8	1,0870	1,0204	1,040	1,0576	1,0587	52	»	1,4494	1,260	1,5487	1,5655
9	1,0989	1,0230	1,045	1,0655	1,0665	53	»	1,4527	1,265	1,5652	1,5804
10	1,1111	1,0256	1,050	1,0731	1,0744	54	»	1,4561	1,270	1,5820	1,5978
11	1,1256	1,0285	1,055	1,0810	1,0825	55	»	1,4594	1,275	1,5995	1,6158
12	1,1564	1,0509	1,060	1,0890	1,0907	56	»	1,4628	1,280	1,6169	1,6342
15	1,1494	1,0536	1,065	1,0972	1,0990	57	»	1,4662	1,285	1,6349	1,6529
14	1,1628	1,0563	1,070	1,1054	1,1074	58	»	1,4696	1,290	1,6555	1,6720
15	1,1765	1,0590	1,075	1,1158	1,1160	59	»	1,4750	1,295	1,6721	1,6916
16	1,1905	1,0617	1,080	1,1224	1,1247	60	»	1,4765	1,300	1,6914	1,7116
17	1,2048	1,0644	1,085	1,1310	1,1355	61	»	1,4799	1,305	1,7111	1,7322
18	1,2195	1,0671	1,090	1,1398	1,1425	62	»	1,4854	1,310	1,7315	1,7552
19	1,2346	1,0699	1,095	1,1487	1,1516	63	»	1,1869	1,315	1,7520	1,7748
20	1,2500	1,0726	1,100	1,1578	1,1608	64	»	1,4905	1,320	1,7731	1,7969
21	1,2658	1,0754	1,105	1,1670	1,1702	65	»	1,1940	1,325	1,7948	1,8195
22	1,2821	1,0782	1,110	1,1765	1,1798	66	»	1,1976	1,330	1,8171	1,8427
25	1,2987	1,0810	1,115	1,1858	1,1896	67	»	1,2012	1,335	1,8398	1,8667
24	1,3158	1,0838	1,120	1,1955	1,1994	68	»	1,2048	1,340	1,8632	1,8912
25	1,3333	1,0867	1,125	1,2055	1,2095	69	»	1,2085	1,345	1,8871	1,9165
26	1,3514	1,0895	1,130	1,2155	1,2198	70	»	1,2121	1,350	1,9117	1,9421
27	1,3699	1,0924	1,135	1,2254	1,2501	71	»	1,2158	1,355	1,9370	1,9686
28	1,3889	1,0953	1,140	1,2357	1,2407	72	»	1,2195	1,360	1,9629	1,995
29	1,4085	1,0982	1,145	1,2462	1,2515	73	»	1,2232	1,365	1,9825	2,0258
30	1,4286	1,0811	1,150	1,2569	1,2624	74	»	1,2270	1,370	2,0167	»
31	1,4495	1,0840	1,155	1,2677	1,2736	75	»	1,2508	1,375	»	»
32	1,4706	1,0870	1,160	1,2788	1,2849	76	»	1,2546	1,380	»	»
33	1,4925	1,0899	1,165	1,2901	1,2965	77	»	1,2584	1,385	»	»
34	1,5152	1,0929	1,170	1,3015	1,3082	78	»	1,2622	1,390	»	»
35	1,5385	1,0959	1,175	1,3131	1,3202	79	»	1,2661	1,395	»	»
36	1,5625	1,0989	1,180	1,3250	1,3324	80	»	1,2700	1,400	»	»
37	1,5875	1,1019	1,185	1,3370	1,3447	81	»	1,2759	1,405	»	»
38	1,6179	1,1050	1,190	1,3494	1,3574	82	»	1,2799	1,410	»	»
39	1,6395	1,1080	1,195	1,3619	1,3705	83	»	1,2818	1,415	»	»
40	1,6667	1,1111	1,200	1,3746	1,3834	84	»	1,2858	1,420	»	»
41	1,6949	1,1142	1,205	1,3876	1,3968	85	»	1,2898	1,425	»	»
42	1,7241	1,1175	1,210	1,4009	1,4105	86	»	1,2750	1,430	»	»
43	1,7544	1,1204	1,215	1,4145	1,4244	87	»	1,2780	1,435	»	»

CORRESPONDANCE DES DENSITÉS AVEC LES DEGRÉS DES ARÉOMÈTRES LES PLUS USITÉS

Degré de l'aréomètre.	DENSITÉ CORRESPONDANTE.		Degré de l'aréomètre.	DENSITÉ CORRESPONDANTE.		Degré de l'aréomètre.	DENSITÉ CORRESPONDANTE.		Degré de l'aréomètre.	DENSITÉ CORRESPONDANTE.	
	Aréom. de Brx à 15°.	Aréomètre de Twaddle.		Aréom. de Brx à 15°.	Aréomètre de Twaddle.		Aréom. de Brx à 15°.	Aréomètre de Twaddle.		Aréom. de Brx à 15°.	Aréomètre de Twaddle.
88	1,2821	1,440	117	1,4134	1,585	146	1,5748	1,750	175	1,7778	1,875
89	1,2862	1,445	118	1,4184	1,590	147	1,5810	1,755	176	1,7857	1,880
90	1,2905	1,450	119	1,4255	1,595	148	1,5875	1,760	177	1,7957	1,885
91	1,2945	1,455	120	1,4286	1,600	149	1,5956	1,765	178	1,8018	1,890
92	1,2987	1,460	121	1,4357	1,605	150	1,6000	1,750	179	1,8100	1,895
93	1,3020	1,465	122	1,4388	1,610	151	1,6064	1,755	180	1,8182	1,900
94	1,3072	1,470	123	1,4440	1,615	152	1,6129	1,760	181	1,8265	1,905
95	1,3115	1,475	124	1,4495	1,620	153	1,6194	1,765	182	1,8549	1,910
96	1,3158	1,480	125	1,4545	1,625	154	1,6260	1,770	183	1,8435	1,915
97	1,3201	1,485	126	1,4599	1,630	155	1,6526	1,775	184	1,8519	1,920
98	1,3245	1,490	127	1,4652	1,635	156	1,6595	1,780	185	1,8605	1,925
99	1,3289	1,495	128	1,4706	1,640	157	1,6461	1,785	186	1,8692	1,950
100	1,3355	1,500	129	1,4760	1,645	158	1,6529	1,790	187	1,8779	1,955
101	1,3378	1,505	150	1,4815	1,650	159	1,6598	1,795	188	1,8868	1,940
102	1,3425	1,510	151	1,4870	1,655	160	1,6667	1,800	189	1,8957	1,945
103	1,3468	1,515	152	1,4925	1,660	161	1,6756	1,805	190	1,9048	1,950
104	1,3514	1,520	153	1,4981	1,665	162	1,6807	1,810	191	1,9159	1,955
105	1,3559	1,525	154	1,5058	1,670	163	1,6878	1,815	192	1,9251	1,960
106	1,3605	1,550	155	1,5094	1,675	164	1,6949	1,820	193	1,9524	1,965
107	1,3652	1,555	156	1,5152	1,680	165	1,7021	1,825	194	1,9417	1,970
108	1,3699	1,540	157	1,5209	1,685	166	1,7094	1,850	195	1,9512	1,975
109	1,3746	1,545	158	1,5267	1,690	167	1,7167	1,855	196	1,9608	1,980
110	1,3795	1,550	159	1,5326	1,695	168	1,7241	1,840	197	1,9704	1,985
111	1,3841	1,555	140	1,5385	1,700	169	1,7316	1,845	198	1,9802	1,990
112	1,3889	1,560	141	1,5444	1,705	170	1,7351	1,850	199	1,9900	1,995
113	1,3937	1,565	142	1,5504	1,710	171	1,7467	1,855	200	2,0000	2,000
114	1,3986	1,570	143	1,5564	1,715	172	1,7544	1,860			
115	1,4055	1,575	144	1,5625	1,720	173	1,7621	1,865			
116	1,4085	1,580	145	1,5686	1,725	174	1,7699	1,870			

QUATRIÈME SECTION

RÉSULTATS NUMÉRIQUES (PARTIE CHIMIQUE)

POIDS SPÉCIFIQUE DE L'ACIDE SULFURIQUE PUR

DANS LE VOISINAGE DU MAXIMUM DE CONCENTRATION A 15° (PAR LUNGE ET NAEF)

Les densités sont rapportées à l'eau à 4° dans le vide.

Les nombres marqués d'un astérisque ont été déterminés par expérience, les autres par interpolation.

TAUX % DE SO ³ ,H ₂ O	POIDS SPÉCIFIQUE	DEGRÉS BAUMÉ	TAUX % DE SO ² ,H ₂ O	POIDS SPÉCIFIQUE	DEGRÉS BAUMÉ
90	1,8185	65,1	*95,97	1,8406	66,0
*90,20	1,8195	»	96	1,8406	»
91	1,8241	65,4	97	1,8410	»
*91,48	1,8271	»	*97,70	1,8415	»
92	1,8294	65,6	98	1,8412	»
*92,85	1,8534	»	*98,59 ¹	1,8406	»
95	1,8539	65,8	*98,66 ²	1,8409	»
94	1,8572	65,9	99	1,8403	»
*94,84	1,8587	»	*99,47	1,8595	»
95	1,8590	66,0	*100,00	1,8384	»

¹ Obtenu en mélangeant de l'acide à 95 % avec de l'acide fumant.

² Obtenu en concentrant de l'acide à 95 % jusqu'au tiers de son volume.

TABLE DES COEFFICIENTS CHIMIQUES

SUBSTANCE CHERCHÉE	SUBSTANCE TROUVÉE	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Acide carbonique CO ²	CaO, CO ²	0,44000	0,8800	1,5200	1,7600	2,2900	2,6400	3,0800	3,5200	3,9600
— chlorhydrique HCl	BaO, CO ²	0,22356	0,4467	0,6701	0,8934	1,1168	1,3401	1,5635	1,7869	2,0102
— nitrique AzO ³	SO ³	0,91250	1,8250	2,7375	3,6500	4,5625	5,4750	6,3875	7,3000	8,2125
	AgCl	0,25435	0,5087	0,7630	1,0174	1,2717	1,5261	1,7804	2,0348	2,2891
	SO ³	1,55000	2,7000	4,0500	5,4000	6,7500	8,1000	9,4500	10,8000	12,1500
	Az	3,85714	7,7143	11,5714	15,4286	19,2857	23,1428	27,0000	30,8572	34,7143
	AzO ³	1,42105	2,8421	4,2635	5,6842	7,1055	8,5263	9,9473	11,3684	12,7894
	Fe ² O ³ , PhO ⁵	0,47019	0,9403	1,3807	1,8614	2,2825	2,6844	3,0915	3,4945	3,8975
	Al ² O ³ , PhO ⁵	0,58007	1,1601	1,7402	2,3203	2,9005	3,4804	4,0605	4,6405	5,2206
	3CaO, PhO ⁵	0,46806	0,9161	1,3742	1,8222	2,2703	2,7183	3,1664	3,6145	4,0625
	2MgO, PhO ⁵	0,65964	1,2793	1,9189	2,5585	3,1982	3,8378	4,4775	5,1171	5,7567
	BaO, SO ³	0,27408	0,5482	0,8224	1,0967	1,3734	1,6491	1,9227	2,1974	2,4721
	2MgO, SO ³	0,34335	0,6867	1,0300	1,3734	1,7167	2,0601	2,4034	2,7468	3,0901
	BaO, SO ³	1,21429	2,4285	3,6429	4,8571	6,0714	7,2857	8,4999	9,7143	10,9286
	Az	0,42500	0,8500	1,2750	1,7000	2,1250	2,5500	2,9750	3,4000	3,8250
	SO ³	0,75204	1,5052	2,2579	2,9104	3,7630	4,5156	5,2683	6,0209	6,7735
Argent Ag	AgCl	0,60976	1,2195	1,8292	2,4390	3,0487	3,6585	4,2682	4,8780	5,4877
Arsenic As	As ³	0,82335	1,6467	2,4700	3,2934	4,1167	4,9401	5,7634	6,5868	7,4102
	AzH ³	0,35000	0,7000	1,0500	1,4000	1,7500	2,1000	2,4500	2,8000	3,1500
Azote Az	SO ³	0,16470	0,3294	0,4941	0,6588	0,8235	0,9882	1,1529	1,3176	1,4823
	NaO, AzO ⁵	0,65666	1,3133	1,9699	2,6266	3,2835	3,9399	4,5965	5,2532	5,9098
Barvte BaO	BaO, SO ³	0,71425	1,4285	2,1427	2,8570	3,5712	4,2855	5,0017	5,7140	6,4282
	CaO	0,29442	0,5888	0,8825	1,1765	1,4706	1,7657	2,0588	2,3529	2,6481
Calcium Ca	CaO, SO ³	0,50000	1,0000	1,5000	2,0000	2,5000	3,0000	3,5000	4,0000	4,5000
	SO ³	0,27273	0,5454	0,8182	1,0909	1,3636	1,6364	1,9091	2,1818	2,4546
Carbone C	CO ²	1,25000	2,5000	3,7500	5,0000	6,2500	7,5000	8,7500	10,0000	11,2500
	SO ³	2,27272	4,5454	6,8181	9,0909	11,3636	13,6364	15,9091	18,1818	20,4546
Carbonate de chaux CaO, CO ²	CO ²	1,78591	3,5718	5,3571	7,1428	8,9286	10,7143	12,5000	14,2857	16,0714
	CO ²	1,90903	3,8181	5,7273	7,6365	9,5454	11,4545	13,3636	15,2727	17,1818
Carbonate de magnésie { MgO, CO ²	CO ²	0,75676	1,5135	2,2702	3,0270	3,7838	4,5405	5,2973	6,0541	6,8108
	MgO	2,40000	4,8000	6,5000	8,4000	10,5000	12,6000	14,7000	16,8000	18,9000

Carbonate de potasse KO,CO ³ .	CO ³	3,14691	6,2818	9,4227	12,5656	15,7045	18,8455	21,9864	25,1273	28,2682
	SO ³	1,72750	3,4550	5,1825	6,9100	8,6375	10,3650	12,0925	13,8200	15,5475
Carbonate de soude NaO,CO ³ .	CO ³	2,40909	4,8182	7,2273	9,6364	12,0454	14,4545	16,8636	19,2727	21,6818
	SO ³	1,52300	2,6500	3,7750	5,3000	6,6250	7,9500	9,2750	10,6000	11,9250
Chaux CaO.	CO ³	1,27272	2,5454	3,8182	5,0909	6,3636	7,6363	8,9090	10,1817	11,4545
	CaO,SO ³	0,56000	1,1200	1,6800	2,2400	2,8000	3,3600	3,9200	4,4800	5,0400
Chlore Cl.	AgCl	0,44176	0,8835	1,2553	1,6470	2,0588	2,4705	2,8816	3,2934	3,7058
	Cl	0,24739	0,4948	0,7422	0,9895	1,2369	1,4843	1,7317	1,9791	2,2265
Chlorure de sodium NaCl.	AgCl	1,64788	3,2958	4,9456	6,5915	8,2394	9,8873	11,5351	13,1830	14,8309
	Cl	0,40767	0,8153	1,2230	1,6307	2,0383	2,4460	2,8537	3,2614	3,6690
Chlorure de potassium KCl.	KCl,PrCl ²	2,10140	4,2028	6,3042	8,4056	10,5070	12,6084	14,7098	16,8112	18,9126
	KO,ClO ⁷	0,50556	0,6107	0,9161	1,2214	1,5268	1,8321	2,1375	2,4429	2,7482
Cuivre	Pt	0,55825	1,1165	1,6747	2,2329	2,7911	3,3494	3,9076	4,4658	5,0241
	CuO	0,75362	1,5072	2,2608	3,0144	3,7680	4,5216	5,2752	6,0288	6,7824
Fer	Cu ²	0,79874	1,5975	2,3962	3,1950	3,9937	4,7924	5,5912	6,3899	7,1887
	2Fe	0,79874	1,5975	2,3962	3,1950	3,9937	4,7924	5,5912	6,3899	7,1887
Magnésie MgO.	Fe ² O ³	0,70900	1,4180	2,1270	2,8360	3,5450	4,2540	4,9630	5,6720	6,3810
	2FeO	1,41111	2,8222	4,2333	5,6444	7,0555	8,4666	9,8777	11,2888	12,6999
Nitrate de soude NaO,AzO ⁵ .	2MgO,PrO ⁵	0,52914	1,0583	1,5874	2,1166	2,6457	3,1748	3,7039	4,2330	4,7621
	MgO,SO ³	0,55555	0,6666	0,9999	1,3333	1,6666	1,9999	2,3332	2,6665	3,0000
Potasse KO.	AzO ⁵	2,25384	4,5077	6,7615	9,0154	11,2692	13,5231	15,7770	18,0308	20,2847
	KCl	0,63087	1,2617	1,8926	2,5235	3,1543	3,7852	4,4161	5,0469	5,6778
Plomb Pb.	KO,SO ³	0,54025	1,0805	1,6207	2,1609	2,7011	3,2414	3,7816	4,3218	4,8621
	SO ³	0,33983	0,6796	1,0194	1,3593	1,6991	2,0389	2,3788	2,7186	3,0585
Sulfure de cuivre CuS.	KCl,PrCl ²	0,19255	0,3851	0,5776	0,7702	0,9627	1,1553	1,3478	1,5404	1,7329
	Pt	0,47720	0,9544	1,4316	1,9088	2,3860	2,8632	3,3404	3,8176	4,2948
Sulfure (Bi) de fer FeS ³ .	PbO,SO ³	0,68317	1,3663	2,0495	2,7327	3,4158	4,0990	4,7822	5,4654	6,1485
	NaO,SO ³	0,45666	0,9133	1,3700	1,8267	2,2834	2,7401	3,1968	3,6535	4,1102
Sulfure de plomb PbS.	BaO,SO ³	0,15734	0,3147	0,4720	0,6293	0,7866	0,9439	1,1012	1,2585	1,4158
	SO ³	1,20151	2,4030	3,6045	4,8060	6,0075	7,2091	8,4106	9,6121	10,8136
Sulfure de zinc ZnS.	BaO,SO ³	0,40944	0,8189	1,2283	1,6377	2,0472	2,4566	2,8661	3,2755	3,6849
	Fe ² O ³	1,50000	3,0000	4,5000	6,0000	7,5000	9,0000	10,5000	12,0000	13,5000
Zinc Zn.	BaO,SO ³	0,51502	1,0300	1,5450	2,0600	2,5750	3,0900	3,6050	4,1200	4,6350
	SO ³	0,84452	1,6890	2,5335	3,3781	4,2226	5,0671	5,9116	6,7561	7,6006
	ZnO	1,149704	2,2994	3,4491	4,5987	5,7484	6,8980	8,0476	9,1973	10,3469
	ZnS	0,80295	1,6059	2,4088	3,2118	4,0147	4,8177	5,6206	6,4236	7,2265
	ZnS	0,61078	1,2215	1,8323	2,4431	3,0539	3,6647	4,2755	4,8863	5,4971

0° C.	5° C.	10° C.	15° C.		20° C.	25° C.	30° C.	35° C.	40° C.	45° C.
			DENSITÉ	DÉGRÉ						
66,6	66,4	66,2	1,840	65,9	65,7	65,5	65,3	65,1	64,9	64,7
66,2	66,0	65,7	1,850	65,5	65,3	65,1	64,8	64,6	64,4	64,2
65,8	65,5	65,3	1,820	65,1	64,8	64,6	64,5	64,1	63,9	63,7
65,4	65,1	64,8	1,810	64,6	64,4	64,1	63,9	63,7	63,4	63,2
64,9	64,7	64,4	1,800	64,2	63,9	63,7	63,4	63,2	62,9	62,6
64,5	64,2	64,0	1,790	63,7	63,5	63,2	63,0	62,7	62,4	62,2
64,1	63,8	63,6	1,780	63,3	63,0	62,7	62,5	62,2	62,0	61,7
63,6	63,3	63,1	1,770	62,8	62,6	62,3	62,1	61,8	61,5	61,3
63,1	62,8	62,6	1,760	62,3	62,1	61,8	61,6	61,3	61,1	60,8
62,6	62,4	62,1	1,750	61,9	61,6	61,4	61,2	60,9	60,7	60,4
62,1	61,9	61,6	1,740	61,4	61,2	60,9	60,7	60,5	60,3	60,0
61,6	61,4	61,2	1,730	60,9	60,7	60,4	60,3	60,0	59,8	59,5
61,1	60,9	60,7	1,720	60,4	60,2	60,0	59,8	59,5	59,3	59,0
60,6	60,4	60,2	1,710	60,0	59,7	59,5	59,3	59,0	58,8	58,5
60,2	60,0	59,7	1,700	59,5	59,2	59,0	58,8	58,5	58,3	58,0
59,7	59,5	59,2	1,690	59,0	58,7	58,5	58,3	58,0	57,8	57,4
59,2	59,0	58,7	1,680	58,5	58,2	58,0	57,8	57,5	57,2	57,0
58,7	58,5	58,2	1,670	58,0	57,7	57,4	57,2	57,0	56,7	56,4
58,2	58,0	57,7	1,660	57,4	57,2	56,9	56,7	56,4	56,1	55,9
57,7	57,4	57,2	1,650	56,9	56,6	56,4	56,1	55,9	55,7	55,4
57,1	56,9	56,6	1,640	56,5	56,1	55,8	55,6	55,4	55,1	54,9
56,6	56,4	56,1	1,630	56,1	55,8	55,5	55,3	55,1	54,9	54,6
56,0	55,8	55,5	1,620	55,7	55,4	55,0	54,8	54,5	54,3	54,0
55,5	55,3	55,0	1,610	54,7	54,5	54,2	54,0	53,7	53,4	53,1
55,0	54,7	54,5	1,600	54,2	53,9	53,6	53,4	53,1	52,8	52,5
54,4	54,2	53,9	1,590	53,6	53,3	53,0	52,8	52,5	52,3	52,0
53,8	53,5	53,3	1,580	53,0	52,7	52,4	52,2	52,0	51,7	51,4
53,3	53,0	52,7	1,570	52,4	52,2	51,9	51,6	51,4	51,1	50,8
52,7	52,4	52,1	1,560	51,8	51,6	51,4	51,1	50,8	50,6	50,3
52,0	51,7	51,5	1,550	51,2	51,0	50,8	50,5	50,3	50,0	49,7
51,4	51,1	50,9	1,540	50,6	50,4	50,1	49,9	49,6	49,4	49,1
50,8	50,5	50,3	1,530	50,0	49,8	49,5	49,3	49,0	48,8	48,5
50,1	49,9	49,6	1,520	49,4	49,1	48,9	48,6	48,4	48,1	47,9
49,5	49,3	49,0	1,510	48,8	48,5	48,3	48,0	47,7	47,5	47,2
48,9	48,6	48,4	1,500	48,1	47,9	47,6	47,5	47,1	46,8	46,5
48,5	48,0	47,7	1,490	47,5	47,2	46,9	46,7	46,4	46,1	45,9
47,6	47,3	47,1	1,480	46,8	46,5	46,3	46,0	45,8	45,5	45,3
46,9	46,7	46,4	1,470	46,1	45,9	45,6	45,3	45,1	44,9	44,6
46,3	46,0	45,7	1,460	45,5	45,2	44,9	44,7	44,5	44,3	44,0
45,6	45,3	45,1	1,450	44,8	44,5	44,3	44,0	43,8	43,6	43,4
44,9	44,7	44,4	1,440	44,1	43,9	43,6	43,4	43,2	42,9	42,7
44,3	44,0	43,7	1,430	43,4	43,2	42,9	42,7	42,4	42,2	41,9
43,6	43,3	43,0	1,420	42,7	42,4	42,2	42,0	41,7	41,4	41,1
42,9	42,6	42,3	1,410	42,0	41,7	41,5	41,2	40,9	40,7	40,4
42,2	41,9	41,5	1,400	41,2	40,9	40,7	40,4	40,2	39,9	39,6

50° C.	55° C.	60° C.	65° C.	70° C.	75° C.	80° C.	85° C.	90° C.	95° C.	100° C.
64,4	64,2	64,0	63,8	63,6	63,4	63,2	63,0	62,8	62,6	62,4
64,0	63,7	63,5	63,3	63,1	62,8	62,6	62,4	62,2	62,0	61,8
63,5	63,2	63,0	62,8	62,5	62,5	62,1	61,8	61,6	61,4	61,1
63,0	62,7	62,4	62,2	62,0	61,7	61,4	61,2	61,0	60,7	60,5
62,4	62,1	61,9	61,6	61,4	61,1	60,9	60,6	60,4	60,2	59,9
61,9	61,7	61,4	61,2	60,9	60,7	60,4	60,2	60,0	59,7	59,5
61,4	61,2	61,0	60,7	60,5	60,5	60,1	59,8	59,6	59,5	59,1
61,0	60,8	60,5	60,3	60,1	59,8	59,6	59,3	59,1	58,9	58,6
60,6	60,4	60,1	59,9	59,6	59,4	59,1	58,9	58,7	58,4	58,2
60,2	60,0	59,7	59,4	59,2	59,0	58,7	58,5	58,5	58,0	57,8
59,8	59,6	59,3	59,1	58,9	58,6	58,4	58,2	57,9	57,7	57,4
59,5	59,1	58,8	58,6	58,4	58,1	57,9	57,7	57,4	57,1	56,9
58,8	58,6	58,3	58,0	57,9	57,6	57,4	57,1	56,9	56,6	56,4
58,8	58,0	57,8	57,6	57,3	57,1	56,9	56,6	56,3	56,1	55,8
57,8	57,5	57,3	57,1	56,8	56,6	56,3	56,0	55,8	55,5	55,3
57,2	57,0	56,7	56,5	56,2	56,0	55,8	55,5	55,3	55,0	54,7
56,7	56,5	56,2	55,9	55,7	55,5	55,3	55,0	54,8	54,5	54,3
56,2	56,0	55,7	55,4	55,2	55,0	54,8	54,5	54,3	54,0	53,8
55,7	55,4	55,2	55,0	54,7	54,5	54,3	54,0	53,8	53,5	53,3
55,2	55,0	54,7	54,5	54,2	54,0	53,7	53,5	53,2	53,0	52,7
54,6	54,4	54,2	53,9	53,7	53,4	53,1	52,9	52,7	52,4	52,1
54,1	53,8	53,6	53,3	53,1	52,8	52,6	52,4	52,1	51,9	51,6
53,5	53,3	53,0	52,8	52,5	52,3	52,1	51,8	51,6	51,4	51,1
52,9	52,7	52,4	52,2	52,0	51,7	51,5	51,3	51,0	50,8	50,5
52,3	52,1	51,8	51,6	51,4	51,1	50,9	50,6	50,4	50,1	49,8
51,7	51,5	51,3	51,0	50,7	50,5	50,2	50,0	49,7	49,5	49,1
51,1	50,9	50,6	50,3	50,1	49,8	49,6	49,3	49,1	48,8	48,5
50,6	50,3	50,1	49,8	49,5	49,3	49,0	48,7	48,5	48,2	47,9
50,0	49,8	49,5	49,2	49,0	48,7	48,4	48,1	47,9	47,6	47,3
49,5	49,2	49,0	48,7	48,4	48,1	47,8	47,5	47,3	47,0	46,7
48,9	48,6	48,4	48,1	47,8	47,5	47,2	46,9	46,7	46,5	46,1
48,3	48,0	47,7	47,5	47,1	46,9	46,5	46,3	46,0	45,7	45,4
47,6	47,3	47,1	46,8	46,5	46,3	45,9	45,6	45,3	45,0	44,7
46,9	46,7	46,4	46,1	45,9	45,6	45,3	45,0	44,7	44,3	44,0
46,5	46,0	45,7	45,5	45,1	44,9	44,5	44,3	44,0	43,7	43,3
45,6	45,3	45,1	44,8	44,5	44,2	43,9	43,7	43,4	43,0	42,7
45,0	44,7	44,5	44,2	43,9	43,6	43,3	43,0	42,7	42,3	42,0
44,3	44,1	43,8	43,5	43,2	42,9	42,6	42,3	41,9	41,6	41,3
43,7	43,4	43,2	42,9	42,6	42,2	41,9	41,6	41,2	40,9	40,7
43,1	42,8	42,5	42,2	41,9	41,5	41,2	40,9	40,6	40,3	40,0
42,4	42,1	41,8	41,5	41,2	40,9	40,6	40,2	39,9	39,6	39,3
41,6	41,3	41,0	40,7	40,4	40,2	39,8	39,5	39,2	38,9	38,5
40,8	40,5	40,2	39,9	39,6	39,3	39,0	38,7	38,4	38,1	37,7
40,1	39,8	39,5	39,2	38,9	38,5	38,2	37,9	37,6	37,3	36,9
39,3	39,0	38,7	38,4	38,1	37,8	37,4	37,1	36,8	36,5	36,1

RELATION ENTRE LE POIDS SPÉCIFIQUE ET LA RICHESSE DES DISSOLUTIONS D'ACIDE SULFURIQUE à 45° C. (d'après Kolb)

POIDS SPÉCIFIQUE	DEGRÉ BAUMÉ	RICHESSE CENTÉSIMALE				1 LITRE CONTIENT EN KILOGRAMMES			
		EN SO ³	EN SO ³ .HO	EN ACIDE à 60° B.	EN ACIDE à 50° B.	SO ³	SO ³ .HO	ACIDE à 60° B.	ACIDE à 50° B.
1,007	1	1,5	1,9	2,4	3,0	0,015	0,049	0,024	0,050
1,014	2	2,3	2,8	3,6	4,5	0,025	0,028	0,036	0,045
1,022	3	3,1	3,8	4,9	6,1	0,052	0,059	0,050	0,062
1,029	4	3,9	4,8	6,1	7,7	0,040	0,049	0,063	0,078
1,057	5	4,7	5,8	7,4	9,5	0,049	0,060	0,077	0,096
1,045	6	5,6	6,8	8,7	10,9	0,059	0,071	0,091	0,114
1,052	7	6,4	7,8	10,0	12,5	0,067	0,082	0,105	0,131
1,062	8	7,2	8,8	11,5	14,0	0,076	0,095	0,121	0,149
1,067	9	8,0	9,8	12,6	15,7	0,085	0,105	0,154	0,168
1,075	10	8,8	10,8	15,8	17,3	0,095	0,126	0,148	0,186
1,085	11	9,7	11,9	15,5	19,0	0,105	0,129	0,165	0,206
1,091	12	10,6	13,0	16,7	20,8	0,116	0,142	0,182	0,227
1,100	13	11,5	14,1	18,1	22,6	0,126	0,155	0,199	0,248
1,108	14	12,4	15,2	19,5	24,3	0,137	0,168	0,216	0,268
1,116	15	13,2	16,2	20,7	25,9	0,147	0,181	0,251	0,290
1,125	16	14,1	17,5	22,2	27,1	0,159	0,195	0,250	0,312
1,134	17	15,1	18,5	23,7	29,6	0,172	0,210	0,269	0,356
1,142	18	16,0	19,6	25,1	31,4	0,185	0,224	0,287	0,359
1,152	19	17,0	20,8	26,6	33,5	0,196	0,239	0,306	0,385
1,162	20	18,0	22,2	28,4	35,3	0,209	0,258	0,330	0,413
1,171	21	19,0	23,5	29,8	37,5	0,222	0,275	0,349	0,437
1,180	22	20,0	24,5	31,4	39,5	0,236	0,289	0,370	0,465
1,190	23	21,1	25,8	33,0	41,3	0,251	0,307	0,395	0,491
1,200	24	22,1	27,1	34,7	43,4	0,265	0,325	0,416	0,520
1,210	25	23,2	28,4	36,4	45,4	0,281	0,344	0,440	0,550
1,220	26	24,2	29,6	37,9	47,4	0,295	0,361	0,465	0,579
1,231	27	25,3	31,0	39,7	49,5	0,311	0,382	0,489	0,610
1,241	28	26,3	32,2	41,2	51,5	0,326	0,400	0,511	0,639
1,252	29	27,5	33,4	42,8	53,5	0,342	0,418	0,536	0,670
1,263	30	28,5	34,7	44,4	55,5	0,357	0,438	0,561	0,702
1,274	31	29,4	36,0	46,1	57,6	0,374	0,459	0,587	0,735
1,285	32	30,5	37,4	47,6	59,9	0,392	0,481	0,616	0,769
1,297	33	31,7	38,8	49,7	62,1	0,411	0,505	0,645	0,805
1,308	34	32,8	40,2	51,5	64,3	0,429	0,526	0,674	0,841
1,320	35	33,9	41,6	53,5	66,6	0,447	0,549	0,704	0,878
1,332	36	35,1	43,0	55,1	68,8	0,468	0,573	0,734	0,917
1,345	37	36,2	44,4	56,9	71,0	0,487	0,597	0,765	0,955
1,357	38	37,2	45,5	58,5	72,8	0,505	0,617	0,791	0,987
1,370	39	38,5	46,9	60,0	75,0	0,525	0,642	0,822	1,027
1,385	40	39,5	48,5	61,9	77,3	0,546	0,668	0,856	1,069
1,397	41	40,7	49,8	63,8	79,7	0,569	0,696	0,891	1,117
1,410	42	41,8	51,2	65,6	82,0	0,589	0,722	0,925	1,155
1,424	43	42,9	52,6	67,4	84,2	0,611	0,749	0,960	1,198
1,438	44	44,1	54,0	69,1	86,4	0,634	0,777	0,994	1,243
1,455	45	45,2	55,4	70,9	88,5	0,657	0,805	1,030	1,288
1,468	46	46,4	56,9	72,9	91,0	0,681	0,835	1,070	1,336
1,485	47	47,6	58,5	74,7	93,3	0,706	0,864	1,108	1,382
1,498	48	48,7	59,6	76,3	95,4	0,730	0,893	1,143	1,429
1,514	49	49,8	61,0	78,1	97,6	0,754	0,925	1,182	1,477
1,530	50	51,0	62,5	80,0	100,0	0,780	0,956	1,224	1,530
1,540	51	52,2	64,0	82,0	102,4	0,807	0,990	1,268	1,584
1,563	52	53,5	65,5	85,9	104,8	0,835	1,024	1,311	1,638
1,580	53	54,9	67,0	85,8	107,2	0,867	1,059	1,355	1,694
1,597	54	56,0	68,6	87,8	109,7	0,894	1,095	1,402	1,752
1,615	55	57,1	70,0	89,6	112,0	0,922	1,131	1,447	1,809
1,634	56	58,4	71,6	91,7	114,6	0,954	1,170	1,499	1,872
1,652	57	59,7	73,2	93,7	117,1	0,986	1,210	1,548	1,936
1,671	58	61,9	74,7	95,7	119,5	1,019	1,248	1,599	1,997
1,691	59	62,4	76,4	97,8	122,2	1,055	1,292	1,654	2,067
1,711	60	65,8	78,1	100,0	125,0	1,092	1,336	1,711	2,138
1,732	61	65,2	79,9	102,3	127,8	1,129	1,384	1,772	2,214
1,753	62	66,7	81,7	104,6	130,7	1,169	1,434	1,838	2,294
1,774	63	68,7	84,1	107,7	134,0	1,219	1,492	1,911	2,387
1,798	64	70,6	86,5	110,8	138,0	1,268	1,554	1,990	2,486
1,819	65	72,2	89,7	114,8	143,5	1,332	1,632	2,088	2,611

ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ

RÉDUCTION A LA TEMPÉRATURE DE 15° DES INDICATIONS DE L'ARÉOMÈTRE BAUMÉ

Le chiffre corrigé se trouve à la rencontre de la colonne verticale correspondant à la température observée, et de la ligne horizontale correspondant au degré corrigé lu dans la colonne de 15° (d'après Lunge).

10° C.	11° C.	12° C.	13° C.	14° C.	15° C.	16° C.	17° C.	18° C.	19° C.	20° C.	21° C.	22° C.	23° C.	24° C.	25° C.	26° C.	27° C.	28° C.	29° C.	30° C.
61,80	64,84	64,88	64,92	64,95	65,00	65,04	65,08	65,12	65,16	65,20	65,24	65,28	65,32	65,36	65,40	65,44	65,48	65,52	65,56	65,60
64,90	64,94	64,98	65,02	65,05	65,10	65,14	65,18	65,22	65,26	65,30	65,34	65,38	65,42	65,46	65,50	65,54	65,58	65,62	65,66	65,70
65,00	65,04	65,08	65,12	65,15	65,20	65,24	65,28	65,32	65,36	65,40	65,44	65,48	65,52	65,56	65,60	65,64	65,68	65,72	65,76	65,80
65,10	65,14	65,18	65,22	65,25	65,30	65,34	65,38	65,42	65,46	65,50	65,54	65,58	65,62	65,66	65,70	65,74	65,78	65,82	65,86	65,90
65,20	65,24	65,28	65,32	65,35	65,40	65,44	65,48	65,52	65,56	65,60	65,64	65,68	65,72	65,76	65,80	65,84	65,88	65,92	65,96	66,00
65,30	65,34	65,38	65,42	65,45	65,50	65,54	65,58	65,62	65,66	65,70	65,74	65,78	65,82	65,86	65,90	65,94	65,98	»	»	»
65,40	65,44	65,48	65,52	65,55	65,60	65,64	65,68	65,72	65,76	65,80	65,84	65,88	65,92	65,96	66,00	»	»	»	»	»
65,50	65,54	65,58	65,62	65,65	65,70	65,74	65,78	65,82	65,86	65,90	65,94	65,98	»	»	»	»	»	»	»	»
65,60	65,64	65,68	65,72	65,75	65,80	65,84	65,88	65,92	65,96	66,00	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
65,70	65,74	65,78	65,82	65,85	65,90	65,94	65,98	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
65,80	65,84	65,88	65,92	65,95	66,00	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
65,90	65,94	66,00	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

TABLE D'ANTHON

a , POIDS D'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ A AJOUTER A 100 PARTIES D'EAU POUR OBTENIR UN ACIDE DE LA DENSITÉ INDIQUÉE DANS LA COLONNE b .

a	b	a	b	a	b
1	1,009	150	1,456	570	1,723
2	1,015	140	1,473	580	1,727
5	1,035	150	1,490	590	1,750
10	1,060	160	1,510	400	1,733
15	1,090	170	1,530	410	1,737
20	1,113	180	1,543	420	1,740
25	1,140	190	1,556	450	1,743
50	1,165	200	1,568	440	1,746
35	1,187	210	1,580	450	1,750
40	1,210	220	1,593	460	1,754
45	1,229	230	1,606	470	1,757
50	1,248	240	1,620	480	1,760
55	1,265	250	1,630	490	1,763
60	1,280	260	1,640	500	1,766
65	1,297	270	1,649	510	1,768
70	1,312	280	1,658	520	1,770
75	1,326	290	1,667	530	1,772
80	1,340	500	1,678	540	1,774
85	1,357	310	1,689	560	1,776
90	1,372	520	1,700	570	1,777
95	1,386	330	1,705	580	1,778
100	1,398	340	1,710	590	1,780
110	1,420	350	1,714	600	1,782
120	1,438	360	1,719		

TABLEAU COMPARATIF DES TENSIONS DE VAPEUR AQUEUSES DONNÉES PAR L'EAU PURE ET PAR DES MÉLANGES D'ACIDE SULFURIQUE ET D'EAU (PAR M. REGNAULT)

Température	SO ⁵ + 2HO		SO ⁵ + 3HO		SO ⁵ + 4HO		SO ⁵ + 5HO		SO ⁵ + 6HO		SO ⁵ + 8HO		SO ⁵ + 10HO		SO ⁵ + 12HO		SO ⁵ + 14HO		
	Tensions	Rapports	Tensions	Rapports	Tensions	Rapports	Tensions	Rapports	Tensions	Rapports	Tensions	Rapports	Tensions	Rapports	Tensions	Rapports	Tensions	Rapports	
Deg.	mill.	mill.	mill.	mill.	mill.	mill.	mill.	mill.	mill.	mill.	mill.	mill.	mill.	mill.	mill.	mill.	mill.	mill.	
5	6,534	0,105	0,0161	0,588	0,0594	0,861	0,1518	1,294	0,1980	2,137	0,3271	3,168	0,4848	4,120	0,6505	4,428	0,6777	5,478	0,8384
6	6,998	0,106	0,0154	0,409	0,0584	0,922	0,1317	1,399	0,1919	2,206	0,3281	3,398	0,4836	4,416	0,6310	4,787	0,6841	5,879	0,8401
7	7,492	0,108	0,0147	0,450	0,0575	0,985	0,1515	1,510	0,2015	2,404	0,3289	3,643	0,4862	4,718	0,6511	5,164	0,6892	6,500	0,8409
8	8,017	0,110	0,0140	0,492	0,0564	1,053	0,1513	1,628	0,2031	2,611	0,3294	3,902	0,4867	5,059	0,6309	5,562	0,6955	6,745	0,8415
9	8,574	0,112	0,0133	0,476	0,0555	1,125	0,1512	1,755	0,2045	2,829	0,3299	4,176	0,4870	5,408	0,6507	5,980	0,6744	7,216	0,8416
10	9,165	0,115	0,0126	0,501	0,0546	1,200	0,1509	1,885	0,2067	3,039	0,3305	4,466	0,4875	5,777	0,6305	6,420	0,7005	7,712	0,8414
11	9,792	0,118	0,0121	0,527	0,0538	1,280	0,1507	2,025	0,2088	3,240	0,3309	4,773	0,4874	6,166	0,6297	6,885	0,7029	8,237	0,8412
12	10,457	0,121	0,0116	0,556	0,0531	1,364	0,1504	2,175	0,2078	3,463	0,3312	5,098	0,4875	6,578	0,6290	7,371	0,7049	8,790	0,8406
13	11,162	0,124	0,0112	0,586	0,0525	1,454	0,1503	2,351	0,2068	3,699	0,3314	5,443	0,4876	7,015	0,6283	7,885	0,7064	9,374	0,8398
14	11,908	0,127	0,0107	0,617	0,0518	1,548	0,1500	2,498	0,2068	3,930	0,3317	5,808	0,4877	7,475	0,6276	8,425	0,7075	9,991	0,8390
15	12,699	0,131	0,0103	0,651	0,0513	1,648	0,1498	2,674	0,2103	4,215	0,3319	6,104	0,4877	7,958	0,6268	8,995	0,7085	10,641	0,8379
16	13,536	0,135	0,0100	0,687	0,0507	1,755	0,1495	2,861	0,2114	4,495	0,3324	6,603	0,4878	8,471	0,6257	9,592	0,7086	11,329	0,8370
17	14,421	0,139	0,0097	0,725	0,0503	1,865	0,1493	3,059	0,2121	4,793	0,3324	7,056	0,4879	9,014	0,6248	10,322	0,7088	12,054	0,8359
18	15,357	0,144	0,0094	0,765	0,0498	1,985	0,1491	3,270	0,2129	5,107	0,3328	7,465	0,4880	9,586	0,6238	10,885	0,7088	12,820	0,8348
19	16,346	0,149	0,0091	0,808	0,0494	2,108	0,1489	3,492	0,2135	5,440	0,3328	7,980	0,4881	10,191	0,6234	11,585	0,7080	13,628	0,8357
20	17,391	0,154	0,0088	0,853	0,0491	2,241	0,1488	3,728	0,2143	5,792	0,3329	8,494	0,4882	10,851	0,6227	12,317	0,7082	14,482	0,8347
21	18,495	0,159	0,0086	0,901	0,0487	2,380	0,1487	3,977	0,2152	6,166	0,3331	9,039	0,4882	11,506	0,6223	13,090	0,7078	15,385	0,8317
22	19,659	0,165	0,0084	0,952	0,0484	2,528	0,1486	4,243	0,2157	6,561	0,3337	9,615	0,4888	12,220	0,6216	13,904	0,7073	16,354	0,8309
23	20,888	0,171	0,0082	1,005	0,0482	2,684	0,1485	4,525	0,2164	6,979	0,3342	10,226	0,4894	12,974	0,6209	14,760	0,7066	17,358	0,8300
24	22,184	0,177	0,0080	1,064	0,0479	2,849	0,1484	4,820	0,2175	7,422	0,3345	10,872	0,4900	13,771	0,6204	15,661	0,7059	18,397	0,8293
25	23,550	0,184	0,0078	1,125	0,0478	3,024	0,1483	5,135	0,2180	7,892	0,3345	11,557	0,4904	14,615	0,6204	16,610	0,7055	19,516	0,8287
26	24,988	0,191	0,0076	1,190	0,0476	3,209	0,1484	5,469	0,2189	8,388	0,3357	12,282	0,4915	15,503	0,6204	17,608	0,7047	20,697	0,8283
27	26,505	0,199	0,0074	1,258	0,0475	3,405	0,1484	5,822	0,2196	8,914	0,3363	13,070	0,4923	16,445	0,6203	18,659	0,7040	21,944	0,8279
28	28,101	0,207	0,0073	1,331	0,0474	3,611	0,1483	6,197	0,2205	9,471	0,3370	13,962	0,4934	17,435	0,6203	19,765	0,7034	23,260	0,8277
29	29,782	0,216	0,0072	1,408	0,0473	3,830	0,1483	6,594	0,2214	10,040	0,3378	14,793	0,4944	18,485	0,6202	20,929	0,7027	24,650	0,8277
30	31,548	0,225	0,0071	1,490	0,0472	4,061	0,1487	7,014	0,2225	10,684	0,3387	15,635	0,4956	19,594	0,6211	22,454	0,7022	26,117	0,8278
31	33,406	0,235	0,0070	1,577	0,0472	4,305	0,1489	7,459	0,2232	11,345	0,3396	16,660	0,4969	20,765	0,6216	23,443	0,7018	27,066	0,8282
32	35,359	0,245	0,0069	1,670	0,0472	4,564	0,1491	7,935	0,2243	12,045	0,3406	17,692	0,4984	22,003	0,6225	24,800	0,7014	29,590	0,8286
33	37,411	0,256	0,0068	1,767	0,0472	4,838	0,1493	8,452	0,2254	12,785	0,3417	18,704	0,4999	23,511	0,6231	26,228	0,7011	31,025	0,8295
34	39,565	0,268	0,0067	1,871	0,0475	5,127	0,1497	8,962	0,2265	13,569	0,3429	19,850	0,5017	24,692	0,6241	27,732	0,7009	32,847	0,8302
35	41,827	0,280	0,0067	1,981	0,0474	5,432	0,1499	9,524	0,2277	14,400	0,3445	21,063	0,5036	26,152	0,6252	29,314	0,7008	34,770	0,8315

TABLEAU DONNANT LA TENSION T ET LE POIDS P DU MÈTRE CUBE DE LA VAPEUR D'EAU ÉMISE PAR L'ACIDE SULFURIQUE ÉTENDU
entre 10° et 50° centigrades.

TAUX DE SO ₃ H ₂ O DANS L'ACIDE	TEMPÉRATURES																	
	10°		15°		20°		25°		30°		35°		40°		45°		50°	
	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P
44 0/10	mill. 4,4	gr. 4,495	mill. 6,1	gr. 6,100	mill. 8,5	gr. 8,564	mill. 11,5	gr. 11,110	mill. 15,5	gr. 14,810	mill. 20,9	gr. 19,630	mill. 28,1	gr. 25,950	mill. 37,4	gr. 35,940	mill. 48,5	gr. 43,210
46	4,0	4,087	5,5	5,500	7,7	7,577	10,5	10,144	14,5	13,855	19,7	18,522	26,5	24,288	35,6	30,492	44,4	39,720
48	3,7	3,780	5,0	5,000	7,1	6,986	9,6	9,274	13,4	12,804	17,1	17,017	25,9	22,072	30,5	27,700	40,1	35,873
50	3,3	3,371	4,5	4,500	6,5	6,396	8,8	8,592	12,0	11,466	16,4	15,419	21,4	19,772	27,4	24,865	35,0	32,116
52	3,0	3,065	4,0	4,000	5,8	5,707	7,9	7,632	10,9	10,255	14,5	13,653	18,9	17,454	24,1	21,871	31,5	28,178
54	2,6	2,656	3,6	3,600	5,0	4,920	7,0	6,763	9,5	9,076	12,5	11,752	16,5	15,258	21,5	19,550	27,8	24,870
56	2,2	2,247	3,1	3,100	4,3	4,250	6,0	5,797	8,1	7,759	11,0	10,542	14,2	13,114	18,5	16,808	24,1	21,560
58	1,9	1,940	2,6	2,600	3,5	3,454	5,1	4,977	7,2	6,876	9,1	8,556	12,0	11,082	15,8	14,558	20,4	18,250
60	1,6	1,635	2,1	2,100	3,0	2,942	4,3	4,154	6,1	5,825	7,5	7,036	10,0	9,255	13,0	11,797	16,9	15,210
62	1,4	1,430	1,8	1,800	2,6	2,538	3,6	3,478	5,0	4,777	6,5	6,111	8,1	7,480	10,5	9,529	13,9	12,456
64	1,2	1,226	1,6	1,600	2,2	2,165	3,0	2,898	4,0	5,822	5,5	5,471	6,5	6,005	8,2	7,441	10,9	9,751
66	1,1	1,124	1,4	1,400	1,8	1,771	2,5	2,415	3,5	3,544	4,5	4,231	5,4	4,987	6,5	5,918	8,9	7,962
68	0,9	0,919	1,2	1,200	1,5	1,476	2,1	2,029	3,0	2,866	3,8	3,575	4,5	4,156	5,4	5,100	7,2	6,441
70	0,8	0,817	1,0	1,000	1,3	1,278	1,8	1,729	2,5	2,589	3,3	3,102	3,8	3,509	4,4	3,995	5,9	5,278
72	0,7	0,715	0,8	0,800	1,0	0,984	1,4	1,552	2,0	1,911	2,8	2,632	3,2	2,955	3,6	3,267	4,8	4,594
74	0,5	0,510	0,6	0,600	0,6	0,590	1,2	1,159	1,7	1,635	2,1	1,974	2,6	2,401	3,1	2,815	3,9	3,490
76	0,4	0,408	0,4	0,400	0,5	0,492	1,0	0,966	1,4	1,557	1,8	1,692	2,1	1,959	2,5	2,266	3,0	2,684
78	0,3	0,306	0,3	0,300	0,4	0,394	0,8	0,765	1,1	1,050	1,4	1,356	1,7	1,570	2,1	1,905	2,4	2,147
80	0,2	0,204	0,2	0,200	0,3	0,294	0,6	0,579	0,8	0,761	1,1	1,034	1,3	1,200	1,6	1,452	1,9	1,700
82	0,1	0,102	0,1	0,100	0,2	0,198	0,4	0,386	0,5	0,478	0,7	0,678	0,9	0,851	1,1	1,000	1,4	1,245

TABLEAU DONNANT LA TENSION T ET LE POIDS P DU MÈTRE CUBE DE LA VAPEUR D'EAU ÉMISE PAR L'ACIDE SULFURIQUE ÉTENDU entre 55° et 95° centigrades.

TAUX DE SO ³ HO DANS L'ACIDE	TEMPÉRATURES																	
	55°		60°		65°		70°		75°		80°		85°		90°		95°	
	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P
44 0/10	mill.	gr.	mill.	gr.	mill.	gr.	mill.	gr.	mill.	gr.	mill.	gr.	mill.	gr.	mill.	gr.	mill.	gr.
45	59,6	52,448	76,5	66,571	96,4	82,564	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
48	53,5	47,080	69,0	59,864	86,8	74,162	107,2	90,275	132,1	109,689	»	»	»	»	»	»	»	»
50	47,4	41,712	61,3	53,184	77,0	65,790	95,6	80,495	118,1	98,045	152,0	124,351	192,6	155,813	236,7	188,271	»	»
52	41,5	36,520	54,0	46,850	67,9	58,014	84,5	71,457	104,5	86,755	131,2	107,335	166,5	134,698	207,9	165,364	231,5	197,400
54	36,2	31,856	47,2	40,951	59,9	51,200	74,8	62,990	92,6	76,876	116,1	94,981	146,8	118,761	185,5	145,956	222,0	174,356
56	31,0	27,280	41,6	36,092	51,6	44,087	65,0	53,656	80,6	66,314	100,9	81,885	128,2	103,714	160,0	127,264	195,0	153,433
58	26,1	22,908	34,5	29,932	44,0	37,594	55,4	46,652	68,4	56,785	86,2	70,520	110,6	89,475	138,5	110,165	169,5	135,100
60	21,6	19,008	28,7	25,900	36,7	31,356	46,1	38,720	56,7	46,732	72,5	59,148	94,0	76,046	118,7	94,414	146,0	114,650
62	17,7	15,576	23,9	20,735	30,0	25,632	37,7	31,207	46,2	38,315	59,7	48,840	78,2	63,264	100,7	79,595	125,0	98,162
64	14,0	12,320	18,7	16,224	23,9	20,420	30,5	24,970	37,4	31,049	48,0	59,269	67,8	51,614	83,7	66,575	105,0	82,456
66	11,5	10,120	15,2	13,187	19,1	16,519	24,2	20,015	26,3	25,145	39,0	31,906	52,5	42,472	70,0	55,678	88,0	69,100
68	9,5	8,360	12,5	10,671	15,4	13,158	19,4	15,987	24,4	20,256	31,4	25,688	42,5	34,582	56,0	44,542	72,0	56,541
70	7,5	6,600	9,5	8,242	12,1	10,338	15,5	12,872	19,8	16,457	25,5	20,861	33,9	27,425	44,4	35,511	57,0	44,762
72	6,0	5,280	7,5	6,507	9,5	8,115	12,0	9,890	15,4	12,785	20,0	16,592	26,2	21,265	33,7	26,805	43,4	34,080
74	4,9	4,312	6,0	5,205	7,5	6,408	9,5	7,838	12,1	10,047	15,4	12,599	19,5	15,775	24,5	19,487	31,5	24,730
76	4,0	3,520	4,8	4,164	5,9	5,041	7,5	6,315	9,5	7,886	11,8	9,655	15,0	12,155	18,5	14,715	22,0	17,220
78	3,0	2,640	3,5	3,057	4,0	3,417	5,7	4,800	7,0	5,811	8,5	6,954	10,5	8,494	13,0	10,540	15,6	12,250
80	2,4	2,016	2,9	2,516	3,3	2,821	4,1	3,452	5,0	4,131	6,2	5,072	7,5	6,067	9,5	7,397	11,0	8,038
82	1,7	1,516	2,0	1,755	2,3	1,965	2,7	2,273	3,2	2,636	3,9	3,190	4,7	3,802	5,6	4,455	6,8	5,340

VOLUMES OCCUPÉS PAR UN MÈTRE CUBE DE GAZ PRIMITIVEMENT SEC A 0° ET SOUS LA PRESSION DE 760 MILLIMÈTRES

APRÈS SA MISE EN ÉQUILIBRE DE TEMPÉRATURE ET DE TENSION DE VAPEUR AQUEUSE AVEC L'ACIDE SULFURIQUE ÉTENDU
LA PRESSION DU MÉLANGE DE GAZ ET DE VAPEUR RESTANT CONSTANTE.

TAUX DE SO ₂ H ₂ O DANS L'ACIDE.	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°
44 0/0	1,042	1,063	1,085	1,108	1,133	1,160	1,192	1,225	1,263	»	»	»	»	»	»	»	»	»
45	1,042	1,062	1,084	1,107	1,151	1,157	1,188	1,218	1,256	1,305	1,356	1,427	»	»	»	»	»	»
48	1,042	1,062	1,083	1,105	1,129	1,155	1,185	1,212	1,249	1,292	1,341	1,397	1,478	»	»	»	»	»
50	1,041	1,061	1,082	1,104	1,128	1,152	1,180	1,207	1,241	1,281	1,327	1,377	1,452	1,509	1,589	1,756	1,911	»
52	1,041	1,060	1,081	1,103	1,125	1,150	1,177	1,202	1,234	1,270	1,313	1,359	1,429	1,478	1,562	1,662	1,850	2,014
54	1,040	1,060	1,080	1,102	1,122	1,147	1,175	1,198	1,227	1,260	1,301	1,345	1,408	1,449	1,526	1,625	1,752	1,904
56	1,040	1,059	1,079	1,100	1,121	1,144	1,169	1,194	1,222	1,252	1,290	1,328	1,388	1,425	1,490	1,589	1,684	1,813
58	1,039	1,058	1,078	1,099	1,120	1,142	1,166	1,190	1,215	1,244	1,279	1,315	1,369	1,400	1,456	1,554	1,625	1,734
60	1,039	1,058	1,077	1,098	1,119	1,140	1,163	1,186	1,209	1,237	1,269	1,299	1,352	1,368	1,428	1,493	1,575	1,668
62	1,038	1,058	1,077	1,097	1,118	1,138	1,160	1,182	1,204	1,230	1,261	1,289	1,355	1,357	1,402	1,462	1,552	1,643
64	1,038	1,057	1,076	1,096	1,117	1,136	1,158	1,178	1,200	1,224	1,253	1,279	1,322	1,327	1,370	1,431	1,495	1,562
66	1,038	1,057	1,076	1,095	1,116	1,135	1,157	1,175	1,197	1,219	1,246	1,271	1,311	1,324	1,362	1,408	1,464	1,522
68	1,038	1,056	1,075	1,095	1,114	1,134	1,156	1,173	1,194	1,215	1,239	1,263	1,302	1,316	1,347	1,388	1,457	1,488
70	1,038	1,056	1,075	1,094	1,114	1,133	1,155	1,172	1,192	1,212	1,235	1,258	1,295	1,308	1,338	1,366	1,412	1,456
72	1,038	1,056	1,074	1,094	1,113	1,132	1,155	1,171	1,191	1,210	1,232	1,254	1,289	1,302	1,330	1,354	1,391	1,429
74	1,037	1,056	1,074	1,093	1,112	1,131	1,152	1,170	1,190	1,209	1,229	1,251	1,284	1,296	1,321	1,340	1,374	1,407
76	1,037	1,055	1,074	1,093	1,111	1,131	1,151	1,169	1,180	1,208	1,227	1,248	1,280	1,291	1,313	1,337	1,362	1,388
78	1,037	1,055	1,074	1,092	1,111	1,130	1,150	1,168	1,188	1,207	1,226	1,246	1,277	1,287	1,307	1,330	1,352	1,376
80	1,037	1,055	1,073	1,091	1,110	1,130	1,149	1,167	1,187	1,206	1,225	1,245	1,275	1,284	1,303	1,324	1,345	1,367
82	1,037	1,055	1,073	1,091	1,110	1,129	1,149	1,166	1,186	1,205	1,224	1,244	1,274	1,282	1,300	1,318	1,339	1,359

TITRAGE DES ACIDES NITREUX

(On emploie 10 centimètres cubes d'une dissolution de 16^{gr.},642 de permanganate de potasse dans 1 litre d'eau.)

La colonne *a* indique combien de dixièmes de centimètres cubes d'acide on a versés ;

— *b* le nombre de grammes d'AzO³ par litre ;

— *c* le nombre de grammes d'AzO³,NaO équivalent.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
	gr.	gr.		gr.	gr.		gr.	gr.
20	50,00	111,84	50	20,00	44,75	100	10,00	22,57
21	47,62	106,52	51	19,61	45,86	102	9,80	21,93
22	45,45	101,66	52	19,25	45,01	104	9,61	21,51
23	43,48	97,65	53	18,87	42,21	106	9,45	21,11
24	41,67	93,21	54	18,52	41,42	108	9,26	20,71
25	40,00	89,47	55	18,18	40,66	110	9,09	20,33
26	38,40	86,05	56	17,85	39,94	112,5	8,89	19,88
27	37,04	82,85	57	17,54	39,25	115	8,69	19,44
28	35,71	79,88	58	17,25	38,54	117,5	8,51	19,04
29	34,46	77,08	59	16,95		120	8,35	18,64
30	33,33	74,55	60	16,67	37,27	122,5	8,16	18,25
31	32,26	72,16	62	16,13	36,08	125	8,00	17,89
32	31,25	70,50	64	15,62	35,25			
33	30,50	67,77	66	15,15	33,88	150	7,69	17,20
34	29,41	65,88	68	14,71	32,94	155	7,41	16,57
35						140	7,14	15,97
36	28,57	63,91	70	14,29	31,95	145	6,89	15,41
37	27,78	62,15	72	13,88	31,06	150	6,67	14,92
38	27,05	60,46	74	13,51	30,25	155	6,45	14,45
39	26,52	58,87	76	13,16	29,45	160	6,25	13,98
40	25,84	57,35	78	12,82	28,67	165	6,06	13,58
41	25,00	55,92	80	12,50	27,96			
42	24,39	54,56	82	12,19	27,28	170	5,88	13,15
43	23,81	53,26	84	11,90	26,65	175	5,72	12,79
44	23,25	52,02	86	11,65	26,01	180	5,55	12,42
45	22,75	50,84	88	11,36	25,42	185	5,40	12,08
46						190	5,26	11,76
47	22,22	49,69	90	11,11	24,84	195	5,13	11,47
48	21,74	48,65	92	10,87	24,31			
49	21,28	47,60	94	10,64	23,80	200	5,00	11,18
50	20,85	46,59	96	10,42	23,50			
51	20,41	45,65	98	10,20	22,82	1000	1,00	2,24

Pour les liqueurs plus pauvres en produits nitreux, on se sert d'une solution décime de permanganate.

TABLE POUR LE CALCUL DES ANALYSES DE NITRATES PAR LA MÉTHODE INDUSTRIELLE DE TH. SCHLESING

VOLUME DONNÉ PAR LA LIQUEUR A ESSAYER	VOLUME DONNÉ PAR LA LIQUEUR NORMALE																	
	91 ^{cc}	91 ^{cc} ,5	92 ^{cc}	92 ^{cc} ,5	93 ^{cc}	93 ^{cc} ,5	94 ^{cc}	94 ^{cc} ,5	95 ^{cc}	95 ^{cc} ,5	96 ^{cc}	96 ^{cc} ,5	97 ^{cc}	97 ^{cc} ,5	98 ^{cc}	98 ^{cc} ,5	99 ^{cc}	99 ^{cc} ,5
82	90,10	89,61	89,12	88,64	88,17	87,69	87,25	86,77	86,31	85,86	85,41	84,97	84,53	84,10	83,67	83,24	82,82	82,41
82,5	90,05	90,16	89,67	89,18	88,70	88,23	87,76	87,30	86,84	86,38	85,93	85,48	85,05	84,61	84,18	83,75	83,33	82,91
83	91,20	90,70	90,21	89,72	89,24	88,76	88,29	87,83	87,36	86,91	86,45	86,00	85,56	85,12	84,69	84,26	83,83	83,41
83,5	91,75	91,25	90,76	90,27	89,78	89,30	88,82	88,35	87,89	87,43	86,97	86,52	86,08	85,64	85,20	84,77	84,34	83,91
84	92,30	91,80	91,30	90,81	90,32	89,83	89,36	88,88	88,41	87,95	87,49	87,04	86,59	86,15	85,71	85,27	84,84	84,42
84,5	92,85	92,34	91,84	91,35	90,86	90,37	89,89	89,41	88,94	88,47	88,02	87,56	87,11	86,66	86,22	85,78	85,35	84,92
85	93,40	92,89	92,39	91,89	91,39	90,90	90,42	90,00	89,57	89,10	88,58	88,08	87,62	87,17	86,73	86,29	85,85	85,42
85,5	93,95	93,44	92,93	92,43	91,93	91,44	90,95	90,47	89,99	89,52	89,06	88,50	88,14	87,69	87,24	86,80	86,36	85,92
86	94,50	93,98	93,47	92,97	92,47	91,97	91,48	91,00	90,52	90,05	89,58	89,11	88,65	88,20	87,75	87,30	86,86	86,45
86,5	93,05	94,53	94,02	93,51	93,01	92,51	92,02	91,53	91,05	90,57	90,10	89,63	89,17	88,71	88,26	87,81	87,37	86,93
87	93,60	95,08	94,56	94,05	93,54	93,04	92,55	92,06	91,57	91,09	90,62	90,13	89,69	89,23	88,77	88,32	87,87	87,43
87,5	96,15	95,62	95,10	94,59	94,08	93,58	93,08	92,59	92,10	91,62	91,14	90,67	90,20	89,74	89,28	88,83	88,38	87,93
88	96,70	96,17	95,65	95,13	94,62	94,11	93,61	93,12	92,63	92,15	91,66	91,19	90,72	90,25	89,79	89,34	88,88	88,44
88,5	97,25	96,72	96,19	95,67	95,16	94,65	94,14	93,65	93,15	92,67	92,18	91,70	91,23	90,76	90,30	89,84	89,39	88,94
89	97,80	97,26	96,73	96,21	95,69	95,18	94,68	94,17	93,68	93,19	92,70	92,22	91,75	91,28	90,81	90,35	89,89	89,44
89,5	98,35	97,81	97,28	96,75	96,25	95,72	95,21	94,70	94,21	93,71	93,22	92,74	92,26	91,79	91,32	90,86	90,40	89,94
90	98,90	98,36	97,82	97,29	96,77	96,25	95,74	95,23	94,73	94,24	93,74	93,26	92,78	92,30	91,83	91,37	90,90	90,45
90,5	99,45	98,90	98,36	97,83	97,31	96,79	96,27	95,76	95,26	94,76	94,27	93,78	93,29	92,82	92,34	91,87	91,41	90,95
91	99,99	99,45	98,91	98,37	97,84	97,32	96,81	96,29	95,78	95,28	94,79	94,29	93,81	93,33	92,85	92,38	91,91	91,45
91,5	99,54	99,00	98,46	97,92	97,38	96,84	96,31	95,81	95,31	94,82	94,32	93,83	93,35	92,87	92,40	91,93	91,46	90,99
92	99,09	98,55	98,01	97,47	96,93	96,39	95,85	95,33	94,84	94,34	93,85	93,36	92,88	92,40	91,93	91,46	90,99	90,52
92,5	98,64	98,10	97,56	97,02	96,48	95,94	95,40	94,88	94,36	93,84	93,32	92,81	92,30	91,81	91,32	90,83	90,34	89,85
93	98,19	97,65	97,11	96,57	96,03	95,49	94,95	94,41	93,87	93,33	92,79	92,25	91,72	91,19	90,65	90,11	89,57	89,03
93,5	97,74	97,20	96,66	96,12	95,58	95,04	94,50	93,96	93,42	92,88	92,34	91,80	91,26	90,72	90,18	89,64	89,10	88,56
94	97,29	96,75	96,21	95,67	95,13	94,59	94,05	93,51	92,97	92,43	91,89	91,35	90,81	90,27	89,73	89,19	88,65	88,11
94,5	96,84	96,30	95,76	95,22	94,68	94,14	93,60	93,06	92,52	91,98	91,44	90,90	90,36	89,82	89,28	88,74	88,20	87,66
95	96,39	95,85	95,31	94,77	94,23	93,69	93,15	92,61	92,07	91,53	91,00	90,46	89,92	89,38	88,84	88,30	87,76	87,22
95,5	95,94	95,40	94,86	94,32	93,78	93,24	92,70	92,16	91,62	91,08	90,54	90,00	89,46	88,92	88,38	87,84	87,30	86,76
96	95,49	94,95	94,41	93,87	93,33	92,79	92,25	91,71	91,17	90,63	90,09	89,55	89,01	88,47	87,93	87,39	86,85	86,31
96,5	95,04	94,50	93,96	93,42	92,88	92,34	91,80	91,26	90,72	90,18	89,64	89,10	88,56	88,02	87,48	86,94	86,40	85,86
97	94,59	94,05	93,51	92,97	92,43	91,89	91,35	90,81	90,27	89,73	89,19	88,65	88,11	87,57	87,03	86,49	85,95	85,41
97,5	94,14	93,60	93,06	92,52	91,98	91,44	90,90	90,36	89,82	89,28	88,74	88,20	87,66	87,12	86,58	86,04	85,50	84,96
98	93,69	93,15	92,61	92,07	91,53	91,00	90,46	89,92	89,38	88,84	88,30	87,76	87,22	86,68	86,14	85,60	85,06	84,52
98,5	93,24	92,70	92,16	91,62	91,08	90,54	90,00	89,46	88,92	88,38	87,84	87,30	86,76	86,22	85,68	85,14	84,60	84,06
99	92,79	92,25	91,71	91,17	90,63	90,09	89,55	89,01	88,47	87,93	87,39	86,85	86,31	85,77	85,23	84,69	84,15	83,61
99,5	92,34	91,80	91,26	90,72	90,18	89,64	89,10	88,56	88,02	87,48	86,94	86,40	85,86	85,32	84,78	84,24	83,70	83,16
100	91,89	91,35	90,81	90,27	89,73	89,19	88,65	88,11	87,57	87,03	86,49	85,95	85,41	84,87	84,33	83,79	83,25	82,71

RELATION ENTRE LE POIDS SPECIFIQUE ET LA RICHESSE DE L'ACIDE NITRIQUE A 15° C.

POIDS SPECIFIQUE	DEGRE BAUME	100 PARTIES CONTIENNENT				1 LITRE CONTIENT EN GRAMMES			
		AzO ^s	AzO ^s ,HO	ACIDE à 56° B.	ACIDE à 40° B.	AzO ^s	AzO ^s ,HO	ACIDE à 56° B.	ACIDE à 40° B.
1,007	1	1,3	1,5	2,3	2,4	15	15	28	24
1,014	2	2,2	2,6	4,0	4,9	22	26	49	42
1,022	3	3,4	4,0	7,6	6,5	35	41	77	66
1,029	4	4,4	5,1	9,6	8,5	45	52	98	84
1,036	5	5,4	6,3	11,9	10,2	56	65	123	105
1,044	6	6,5	7,6	14,4	12,3	68	79	140	128
1,052	7	7,7	9,0	17,0	14,6	81	94	178	152
1,060	8	8,7	10,2	19,3	16,5	92	107	202	173
1,067	9	9,8	11,4	21,5	18,5	105	125	235	200
1,075	10	10,9	12,7	24,0	20,5	117	136	268	220
1,085	11	12,0	14,0	26,5	22,7	130	152	287	246
1,091	12	13,1	15,3	28,9	24,8	143	167	315	270
1,100	13	14,4	16,8	31,7	27,2	158	182	344	295
1,108	14	15,4	18,0	34,0	29,2	170	198	374	321
1,116	15	16,6	19,4	36,7	31,4	185	216	408	350
1,125	16	17,8	20,8	39,4	33,6	200	235	440	378
1,134	17	19,0	22,2	42,0	36,0	215	251	474	406
1,145	18	20,2	23,6	44,5	38,2	231	270	510	437
1,152	19	21,3	24,9	47,1	40,4	245	281	551	454
1,161	20	22,5	26,5	49,6	42,6	261	305	576	493
1,171	21	23,8	27,8	52,5	45,0	279	325	614	527
1,180	22	25,0	29,2	55,2	47,4	295	344	650	557
1,190	23	26,3	30,7	58,0	49,8	313	365	690	591
1,199	24	27,5	32,1	60,7	52,0	330	385	728	624
1,210	25	28,9	33,8	63,9	54,8	350	408	771	661
1,221	26	30,4	35,5	67,1	57,5	371	435	818	701
1,231	27	31,7	37,0	69,9	59,9	390	465	860	737
1,242	28	33,1	38,6	72,9	62,5	411	480	907	778
1,252	29	34,5	40,2	76,0	65,1	434	506	956	819
1,264	30	35,6	41,5	78,4	67,2	449	525	988	847
1,275	31	37,3	43,5	82,2	70,5	475	555	1045	896
1,286	32	38,6	45,0	85,1	72,9	496	578	1092	936
1,298	33	40,4	47,1	89,0	76,3	524	611	1154	990
1,309	34	41,7	48,6	91,9	78,7	545	635	1200	1029
1,321	35	43,5	50,7	95,8	82,1	575	670	1266	1085
1,334	36	45,3	52,9	100,0	85,7	604	704	1350	1140
1,346	37	47,1	55,0	104,0	89,1	634	739	1397	1197
1,359	38	49,1	57,3	108,3	92,7	667	777	1469	1259
1,372	39	51,2	59,6	112,6	96,5	702	818	1546	1325
1,384	40	52,9	61,7	116,6	100,0	732	853	1612	1382
1,398	41	55,5	64,5	121,9	104,5	773	901	1703	1460
1,412	42	57,9	67,5	127,6	109,4	818	954	1805	1545
1,426	43	60,5	70,6	133,4	114,4	863	1006	1903	1630
1,440	44	63,8	74,4	140,6	120,5	919	1071	2024	1735
1,454	45	67,2	78,4	148,2	127,0	977	1139	2155	1845
1,470	46	71,1	83,0	156,9	134,5	1045	1218	2302	1975
1,485	47	74,7	87,1	164,6	141,1	1109	1292	2442	2095
1,501	48	79,4	92,6	175,0	150,0	1192	1388	2623	2249
1,516	49	82,3	96,0	181,4	155,5	1247	1454	2748	2355
1,524	49,5	84,0	98,0	185,4	158,3	1280	1492	2820	2417
1,530	49,9	85,71	100,0	189,0	162,0	1311	1550	2892	2479

NOTA. — Pour ramener à 15° C. les indications de l'aréomètre Baumé, on admet qu'une différence de 10° C. de température correspond à une variation de 1°,1 des indications de l'aréomètre.

RELATION ENTRE LA DENSITÉ ET LA RICHESSE DES SOLUTIONS D'ACIDE CHLORHYDRIQUE A 15° C.

DENSITÉ.	DEGRÉ BAUMÉ	100 PARTIES CONTIENNENT					1 LITRE CONTIENT EN GRAMMES						
		HCl	ACIDE à 18° B	ACIDE à 19° B	ACIDE à 20° B	ACIDE à 21° B	ACIDE à 22° B	HCl	ACIDE à 18° B	ACIDE à 19° B	ACIDE à 20° B	ACIDE à 21° B	ACIDE à 22° B
1,007	1	1,5	5,3	5,0	4,7	4,4	4,2	15	55	53	47	44	42
1,014	2	2,9	10,2	9,6	9,0	8,6	8,1	29	102	96	91	87	82
1,022	3	4,5	15,8	14,9	14,1	13,5	12,6	46	164	152	144	136	129
1,029	4	5,8	20,4	19,4	18,1	17,1	16,2	60	211	199	186	176	167
1,036	5	7,5	25,7	24,2	22,8	21,5	20,4	76	267	252	236	225	211
1,044	6	8,9	31,8	29,5	27,8	26,2	24,4	95	335	308	290	274	255
1,052	7	10,4	36,6	34,5	32,6	30,7	29,1	109	384	361	345	325	306
1,060	8	12,0	42,3	39,7	37,6	35,4	33,6	127	447	421	399	375	356
1,067	9	13,4	47,2	44,5	41,9	39,5	37,5	143	503	475	447	421	400
1,075	10	15,0	52,8	49,7	46,9	44,2	42,0	161	567	535	504	475	452
1,083	11	16,5	58,0	54,6	51,6	48,7	46,2	179	630	592	559	527	500
1,091	12	18,1	65,7	59,9	56,7	53,4	50,7	197	695	652	619	585	555
1,100	13	19,9	70,0	65,9	62,3	58,7	55,7	219	771	725	685	646	615
1,108	14	21,5	75,7	71,2	67,3	63,4	60,2	238	858	788	746	702	667
1,116	15	23,1	81,3	76,4	72,5	68,1	64,7	258	904	857	807	760	721
1,125	16	24,8	87,3	82,0	77,6	73,2	69,4	279	982	925	875	824	781
1,134	17	26,6	93,6	88,0	83,5	78,5	74,5	302	1063	1000	945	890	845
1,143	18	28,4	100,0	94,0	88,9	83,0	79,5	325	1144	1076	1016	949	909
1,152	19	30,2	106,3	100,0	94,5	89,0	84,6	348	1225	1152	1089	1025	973
1,157	19,5	31,2	109,8	103,3	97,7	92,0	87,4	361	1271	1195	1130	1064	1011
1,161	20	32,0	112,6	105,9	100,0	94,4	89,6	372	1309	1251	1161	1096	1040
1,166	20,5	33,0	115,6	109,2	103,3	97,5	92,4	385	1355	1274	1204	1129	1077
1,171	21	33,9	119,3	112,2	106,1	100,0	94,9	397	1397	1314	1242	1171	1111
1,175	21,5	34,7	121,1	114,9	108,6	102,4	97,2	408	1436	1350	1276	1205	1142
1,180	22	35,7	125,7	118,2	111,7	105,3	100,0	421	1482	1394	1318	1245	1180
1,185	22,5	36,8	129,5	121,8	115,2	108,6	103,0	436	1535	1445	1365	1287	1220
1,190	23	37,9	135,4	125,4	118,6	111,8	106,1	451	1587	1493	1411	1330	1265
1,195	23,5	39,0	137,3	129,1	122,0	115,0	109,2	466	1640	1542	1458	1374	1305

Les indications de l'aréomètre Baumé doivent être corrigées de 0°.5 par 10° de différence de température pour les acides marquant de 20° à 15° B° de 0°.6 par 10° de différence de température pour les acides marquant de 15° à 10° et 0°.7 pour les acides plus faibles.

DEUXIÈME PARTIE

ACIDE SULFURIQUE

LIVRE I

ACIDE SULFURIQUE

GÉNÉRALITÉS

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU SOUFRE

Le soufre forme avec l'oxygène un grand nombre de combinaisons dont trois seulement existent à l'état anhydre :

- L'acide sulfureux SO^2 .
- L'acide sulfurique SO^5 .
- L'acide persulfurique S^2O^7 .

Les acides hydratés sont :

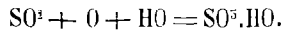
- L'acide hydrosulfureux SO.HO .
- L'acide sulfurique monohydraté $\text{SO}^5.\text{HO}$.
- L'acide hyposulfureux $\text{S}^2\text{O}^2.\text{HO}$.
- L'acide hyposulfurique ou dithionique $\text{S}^2\text{O}^5.\text{HO}$.
- L'acide trithionique $\text{S}^3\text{O}^5.\text{HO}$.
- L'acide tétrathionique $\text{S}^4\text{O}^5.\text{HO}$.
- L'acide pentathionique $\text{S}^5\text{O}^5.\text{HO}$.
- L'acide disulfurique $\text{S}^2\text{O}^6.\text{HO}$.

L'acide sulfureux est le produit principal de la combustion du soufre dans l'oxygène sec : cette combustion est toujours accompagnée de l'apparition de fumées blanches formées par de l'acide sulfurique anhydre et de l'acide persulfurique.

Sous l'action de la chaleur, en présence de mousse de platine, l'acide sulfureux se combine à l'oxygène pour donner de l'acide sulfurique anhydre : la même réaction se produit lorsque le mélange est traversé par des étincelles d'induction.

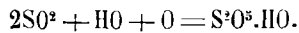
Sous l'influence de l'effluve électrique, l'acide sulfureux et l'acide sulfurique anhydre fixent de l'oxygène et donnent de l'acide persulfurique.

En présence de l'eau, l'acide sulfureux donne de l'acide sulfurique monohydraté :

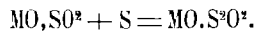


Cette transformation lente est rendue très rapide par l'intervention d'un grand nombre de corps oxydants et notamment des composés les plus oxygénés de l'azote.

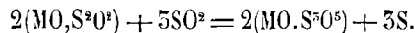
Mais l'oxydation peut ne pas atteindre cette limite; ainsi, lorsqu'on fait réagir à froid l'acide sulfureux, en présence de l'eau, sur le bioxyde de manganèse, on obtient de l'acide dithionique :



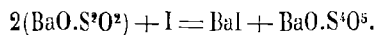
Les sulfites en dissolution sont transformés par le soufre en hyposulfites :



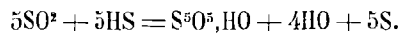
Ceux-ci sont transformés par l'acide sulfureux en trithionates :



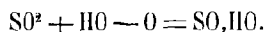
L'iode agissant sur les hyposulfites donne des tétrathionates



L'acide sulfureux, en présence d'hydrogène sulfuré en dissolution, forme l'acide pentathionique :



Enfin, en réduisant par le zinc l'acide sulfureux dissous, on obtient l'acide hydrosulfureux :



Ainsi l'acide sulfureux est la combinaison oxygénée du soufre d'où dérivent toutes les autres.

Voici les chaleurs de formation des différents acides du soufre, les composants et les composés étant pris dans leur état actuel à 15° (1).

1. Berthelot. *Essai de mécanique chimique.*

NOMS DES ACIDES	COMPOSANTS	COMPOSÉS	ÉQUIVALENT DU COMPOSÉ	CHALEUR DÉGAGÉE				NOMS DES AUTEURS
				ÉTAT GAZEUX	ÉTAT LIQUIDE	ÉTAT SOLIDE	ÉTAT DISSOUS	
A. hydrosulfureux.	S+O+HO	SO.HO	35	»	»	»	+ 40,4	Berthelot
A. hyposulfureux.	S ² +O ² +HO	S ² O ² .HO	57	»	»	»	+ 53,6	Thomsen
A. hyposulfurique.	S ² +O ³ +HO	S ² O ³ .HO	81	»	»	»	+103,5	»
A. tétrathionique.	S ⁴ +O ³ +HO	S ⁴ O ³ .HO	113	»	»	»	+101,3	»
A. sulfureux . . .	S+O ²	SO ²	52	+34,55	»	»	+ 38,4	Berthelot
A. sulfure anhydre.	S+O ³	SO ³	40	+45,9	»	+51,8	+ 70,5	»
A. — mono- hydraté.	S+O ² +HO	SO ² .HO	49	»	+62,0	+62,4	+ 70,5	»
	S+O ³ +H	SO ³ .HO	49	»	+96,5	+96,9	+105,0	»
	SO ² +O+HO	SO ³ .HO	49	»	+27,2	»	+ 56,0	»
A. — bihydraté.	SO ³ .HO+O	SO ³ .2HO	58	»	+ 3,1	+ 4,5	»	Berthelot
A. persulfurique.	S ² O ⁶ diss.+O	S ² O ⁷	88	»	»	»	- 13,8	»
	S ² +O ⁷	S ² O ⁷	88	»	»	»	+126,6	»

Nous allons passer rapidement en revue les propriétés des divers composés du soufre dont nous aurons à parler dans le cours de ce travail, pour n'avoir plus à y revenir dans la partie purement technique.

DE L'ACIDE SULFUREUX (SO² = 32).

Nous venons de voir que l'acide sulfureux est le produit principal de la combustion du soufre.

Dans l'industrie, c'est presque toujours en brûlant du soufre ou des sulfures métalliques qu'on obtient l'acide sulfureux. Dans les laboratoires, et pour quelques usages industriels, on le prépare en réduisant l'acide sulfurique; le réducteur industriel est le charbon; dans les laboratoires, on emploie le mercure, le cuivre, le soufre ou le charbon.

La décomposition de l'acide sulfurique par la chaleur (procédé Deville et Debray) donne, avec de l'oxygène, de l'acide sulfureux utilisable pour la préparation industrielle des sulfites ou de l'acide sulfurique anhydre.

Certains sulfates métalliques donnent par calcination de l'acide sulfurique anhydre, qui se décompose partiellement ou en totalité en acide sulfureux et oxygène.

L'action des acides puissants sur les sulfites, hyposulfites et sels de la série thionique est encore une source d'acide sulfureux utilisée dans l'industrie.

L'acide sulfureux est un gaz incolore, au moins en couche mince, d'une odeur piquante, provoquant une suffocation violente; sa densité est 2,234. Le poids du litre à 0° et sous la pression de 760 millimètres est donc 2^g,866. Comme tous les gaz liquéfiables, il n'a pas un coefficient de dilatation constant. D'après M. Amagat, ce coefficient a les valeurs moyennes suivantes (*Annales de chimie et de physique sér.*, 4, t. XXIV, p. 252) :

Entre 0° et 10°

0,00415

FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

à 25°	0,00594
à 50°	0,005846
à 100°	0,005757
à 150°	0,005718
à 200°	0,005695
à 250°	0,005685

Ce n'est donc que vers 300° que l'acide se comporte comme l'air, dont le coefficient de dilatation est 0,00567.

L'acide sulfureux se liquéfie sous forme d'un liquide très mobile et incolore qui bout à — 8° et se solidifie à — 75°. Quand on l'évapore dans le vide, sa température s'abaisse à — 68°. M. Raoul Pictet, de Genève, a utilisé ces propriétés pour employer l'acide sulfureux comme producteur de froid. Nous n'avons pas à revenir, dans cet ouvrage spécial, sur les dispositions adoptées par ce savant : rappelons seulement le fait curieux, signalé par lui, que l'acide sulfureux anhydre et liquéfié est un excellent lubrifiant.

Comme tous les gaz facilement liquéfiables, l'acide sulfureux est très soluble dans l'eau. La table suivante donne les volumes et le poids dissous par 1 litre d'eau à diverses températures :

Températures.	SO ² en kilogr.	SO ² en litres
—	—	—
0°	»	68,8
8°	0,168	58,7
12°	0,142	49,6
16°	0,121	42,2
20°	0,104	56,4
24°	0,092	52,5
28°	0,085	28,9
32°	0,075	25,7
36°	0,065	22,8
40°	0,058	20,4
44°	0,055	18,4
48°	0,047	16,4

Malgré son affinité pour l'oxygène, l'acide sulfureux peut être réduit dans un certain nombre de circonstances, qu'on ne rencontre, il est vrai, jamais dans l'industrie.

La dissolution d'acide sulfureux, chauffée à 200° en vase clos, se décompose en acide sulfurique et en soufre partiellement soluble dans le sulfure de carbone.

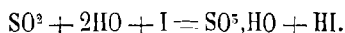
M. H. Sainte-Claire Deville a montré que l'acide sulfureux est dissociable par la chaleur : les produits de la dissociation sont le soufre et l'acide sulfurique anhydre.

Au point de vue chimique, l'acide sulfureux se comporte comme un réducteur puissant, surtout en présence de l'eau et des oxydes. L'air humide transforme

facilement l'acide sulfureux en acide sulfurique hydraté : la transformation est encore plus rapide si l'acide sulfureux est en dissolution.

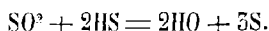
Le bioxyde de plomb absorbe l'acide sulfureux avec incandescence et formation de sulfate de plomb. Le bioxyde de manganèse exerce une action analogue, mais moins énergique.

L'acide sulfureux gazeux ou en dissolution réduit les sels de peroxyde de fer et décolore le permanganate de potasse. En présence du chlore, du brome ou de l'iode, il décompose l'eau, forme de l'acide sulfurique et hydrogène l'haloïde :



Nous reviendrons plus loin sur les réactions de l'acide sulfureux en présence des composés oxygénés de l'azote.

L'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux à l'état de gaz secs ne réagissent pas l'un sur l'autre. Au-dessus de 400°, en présence de la vapeur d'eau, il n'y a pas non plus de réaction, mais à la température ordinaire, il se forme, comme nous l'avons vu plus haut de l'eau, du soufre et de l'acide pentathionique. — Lorsque les proportions des réactifs sont convenables, on peut obtenir une réaction encore plus simple :



A cause de ses propriétés, l'acide sulfureux est souvent employé dans l'industrie comme décolorant, réducteur, ou désinfectant.

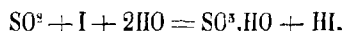
Réactifs. — Dosage. — On utilise, pour reconnaître et doser l'acide sulfureux, ses propriétés réductrices.

Un papier imprégné d'empois d'amidon et d'acide iodique bleuit dans le gaz sulfureux ou sa dissolution, par suite de la transformation de l'acide iodique en iode.

L'acide sulfureux décolore le permanganate de potasse, il transforme l'acide chromique en sulfate vert de sesquioxyde de chrome.

M. Schutzenberger a montré qu'on peut reconnaître l'acide sulfureux en colorant sa dissolution avec du carmin d'indigo et l'agitant avec une baguette de zinc : par suite de la formation d'acide hydrosulfureux, il y a décoloration, mais la coloration bleue reparait bientôt au contact de l'air.

Bunsen emploie l'iode pour doser le gaz en dissolution. Lorsqu'il n'existe que 4 ou 5 centièmes en poids d'acide sulfureux dans le liquide, l'iode transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique et passe lui-même à l'état d'acide iodhydrique :



La même réaction permet de doser l'acide sulfureux dans un mélange gazeux ne contenant pas d'autres corps réducteurs.

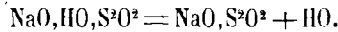
État naturel. — Le gaz acide sulfureux fait partie de presque toutes les fumerolles volcaniques : il a été signalé par Bunsen dans les fumerolles d'Is-

lande, par de Luca dans celles de la solfatare de Pouzzoles, par M. Ch. Sainte-Claire Deville dans les fumerolles du Vésuve. M. Fouqué l'a trouvé dans les fumerolles sèches de tous les centres éruptifs étudiés.

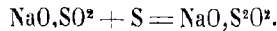
DE L'ACIDE HYPOSULFUREUX ($S^2O^2, HO = 57$).

Cet acide n'est connu qu'à l'état de combinaison. Les hyposulfites se forment :

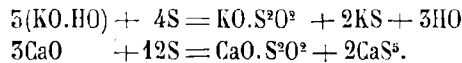
1° Par la destruction spontanée des hydrosulfites :



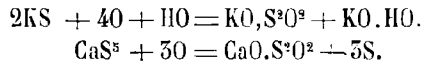
2° Par l'ébullition prolongée d'un mélange de soufre et de sulfite neutre de soude :



3° Par l'action du soufre sur les bases alcalines et alcalino-terreuses :



4° Par l'oxydation lente, au contact de l'air humide, des sulfures alcalins :



5° Par l'action de l'acide sulfureux sur les sulfures en dissolution; il se forme d'abord un sulfite alcalin avec dégagement d'hydrogène sulfuré, puis ce gaz, au contact de l'acide sulfureux, donne du soufre, qui transforme le sulfite en hyposulfite.

Les solutions d'hyposulfites, traitées par un acide, donnent, au bout d'un temps variable avec la température, un dégagement d'acide sulfureux et un dépôt de soufre.

DE L'ACIDE PENTATHIONIQUE ($S^5O^2, HO = 129$).

Lorsqu'on fait réagir l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré en dissolution dans l'eau, on obtient un liquide jaunâtre, très laiteux, par suite de la présence de soufre tellement divisé qu'il passe à travers des filtres doubles ou triples. Le soufre se sépare complètement dès qu'on neutralise la liqueur ou qu'on l'additionne d'un sel alcalin neutre.

On obtiendrait également ce corps (d'après Chancel et Diacon), en décomposant l'hyposulfite de baryte par l'acide sulfurique dilué.

La solution d'acide pentathionique se décompose sous l'action de la chaleur en dégageant d'abord de l'hydrogène sulfuré, puis de l'acide sulfureux; il se fait un dépôt de soufre, et la liqueur contient de l'acide sulfurique. Les oxydants

la transforment en acide sulfurique. Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus ne l'altèrent pas.

Les monosulfures déterminent un précipité de soufre avec formation d'hypo-sulfite.

DE L'ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE ($SO^5 = 40$).

L'acide sulfureux et l'oxygène secs se combinent en donnant de l'acide sulfurique anhydre, sous l'influence de l'étincelle d'induction, ou quand on fait passer ces deux gaz sur de la mousse de platine chauffée à 200° environ.

Nous avons déjà vu qu'il se forme des traces d'acide sulfurique anhydre pendant la combustion du soufre dans l'air sec.

L'acide sulfurique anhydre cristallise en longues aiguilles soyeuses enchevêtrées rappelant beaucoup l'aspect de l'amiante. Il fond, d'après Marignac, vers 18° , mais subit à la longue une modification qui élève son point de fusion d'une façon très notable : ce savant a trouvé en effet qu'un échantillon préparé depuis trois ans fondait au-dessus de 100° . Cette modification allotropique est détruite par la fusion.

Schultz-Sellac a reconnu que l'acide anhydre ordinaire fond à 16° ; que l'acide modifié est sous forme d'aiguilles fines prismatiques qui déterminent peu à peu la transformation de toute la masse, et ne fondent qu'au delà de 50° .

L'acide non modifié a déjà à 20° une tension de vapeur de 200 millimètres; il bout à 46° ; il est très dilatable à l'état liquide : à 20° son coefficient de dilatation est 0,0027.

L'acide anhydre a une grande tendance à la surfusion.

Il émet d'abondantes vapeurs à la température ordinaire, et répand des fumées très épaisses en s'hydratant au contact de l'air. Projeté dans l'eau, il dégage beaucoup de chaleur.

L'acide anhydre parfaitement pur est sans action sur la teinture de tournesol. Il n'attaque pas les métaux et ne se combine directement qu'avec très peu de bases.

DE L'ACIDE DISULFURIQUE $2SO^5,HO$ (89).

Cet hydrate existe dans l'acide fumant du commerce en mélange avec l'acide monohydraté. On peut l'en retirer en distillant ce corps et faisant successivement fondre et cristalliser les premiers produits recueillis. On obtient finalement un composé défini $2SO^5,HO$.

L'acide sulfurique anhydre se combine avec les sulfates neutres et donne des composés qu'on peut considérer comme des sels de l'acide disulfurique, qui forme comme l'acide ordinaire des sels neutres S^2O^8,KO et des sels acides $2(S^2O^8),KO,HO$.

DE L'ACIDE SULFURIQUE MONOHYDRATÉ ($SO^5,HO = 49$).

L'acide sulfurique distillé, concentré le plus possible par l'ébullition, n'est

pâs encore de l'acide monohydraté. Marignac assigne à l'acide concentré du commerce, soumis à une longue ébullition, la formule $\text{SO}^3, \text{HO} + \frac{1}{2} \text{HO}$. L'acide ainsi concentré se solidifie à 0° , mais a une grande tendance à rester en surfusion.

On peut en retirer de l'acide monohydraté en le congelant, puis égouttant les cristaux, que l'on refond; on recommence cette opération jusqu'à ce que le point de fusion atteigne $+10^\circ,5$

Cet acide réellement monohydraté abandonne un peu d'acide anhydre à partir de $+30^\circ$; il commence à bouillir vers 290° , en dégageant encore de l'acide anhydre, et le point d'ébullition ne devient fixe qu'à 538° . L'acide a alors pour formule $\text{SO}^3, \text{HO} + \frac{1}{2} \text{HO}$.

A 440° , la densité de vapeur de l'acide monohydraté est 1,74; elle correspond à 4 volumes; mais il y a lieu de croire qu'à cette température il y a dissociation en acide anhydre et eau. Cette dissociation est d'autant plus probable que la chaleur de vaporisation est supérieure à 0,3 calorie d'après Marignac, chiffre très élevé et très voisin de 0,348, qui exprime la chaleur nécessaire pour décomposer dans les mêmes conditions 1 gramme de SO^3, HO en SO^3 et HO .

La densité de l'acide monohydraté est, par rapport à l'eau prise à 0° , d'après Marignac :

à 0°	1.854
12°	1.842
24°	1.830

L'acide concentré du commerce, qui marque rarement plus de 65°, 6B, contient en général 7 % environ plus d'eau que le monohydrate. On arrive cependant industriellement à un titre plus élevé, et l'on concentre, à l'usage des fabricants de matières colorantes, de l'acide titrant jusqu'à 98,5 % d'acide monohydraté.

Acide sulfurique bihydraté $\text{SO}^3, 2\text{HO}$. — On obtient facilement cet hydrate en ajoutant un équivalent d'eau, soit 18,3 %, à un équivalent d'acide monohydraté, et refroidissant le mélange à 0° . Il forme de gros prismes transparents fusibles vers 8° , mais restant facilement en surfusion. — On trouve parfois, pendant l'hiver, des cristaux volumineux de cet acide dans des bonbonnes d'acide concentré abandonnées longtemps en vidange.

Cet acide bout à 220° , mais il se concentre peu à peu et son point d'ébullition s'élève en même temps jusqu'à 538° .

L'acide bihydraté existe réellement à l'état liquide; en effet sa tension de vapeur varie peu entre 8 à 50° , soit de $0^{\text{mm}},1$ à $0^{\text{mm}},6$, tandis qu'ainsi que nous le verrons plus loin la tension de vapeur des mélanges plus hydratés croît rapidement avec la température. On peut admettre, d'après Berthelot, que, dans ces mélanges, une partie de la tension de vapeur est due à de l'eau libre.

On admet l'existence d'un hydrate $\text{SO}^3 + 3\text{HO}$ en se basant sur ce que cette composition correspond au maximum de contraction du mélange d'acide et d'eau : 7,88 % pour le mélange de 73,13 d'acide avec 26,87 d'eau.

Lorsqu'on ajoute de l'eau à l'acide concentré, on obtient une élévation considérable de chaleur, due à une combinaison et au phénomène mécanique de la contraction.

CHALEURS DE DILUTION DE L'ACIDE SULFURIQUE VERS 18° (D'APRÈS THOMSEN).

	Pour le poids équiv. 49 ^{gr.} .	Pour l'unité de poids.
SO ² ,HO + HO	+5,14 Cal.	6272
+ 2HO	4,68	9564
+ 3HO	5,55	11108
+ 5HO	6,54	15082
+ 9HO	7,47	14940
+ 19HO	8,12	16248
+ 49HO	8,05	16676
+ 99HO	8,42	16850
+ 199HO	8,52	17056
+ 399HO	8,65	17504
+ 799HO	8,81	17652
+1599HO	8,92	17848

D'après Pfaundler, la chaleur Q_n dégagée vers 18° par le mélange de SO²,HO avec nHO est généralement représentée par : $Q_n = \frac{n \times 8,96}{n + 1,59}$.

D'après Thomsen $Q_n = \frac{9 \times n}{n \times 1,8615}$.

CHALEURS SPÉCIFIQUES VERS 18° DES MÉLANGES D'EAU ET D'ACIDE SULFURIQUE (D'APRÈS BERTHELOT).

Formule.	Grammes.	Pour l'unité de poids.	Pour le poids équivalent.	Excès de la chaleur spécifique équivalente sur celle de l'eau qui entre dans la liqueur.
SO ² ,HO	49	0,3315	16,25	0
SO ² ,HO + $\frac{1}{2}$ HO	53,5	0,585	20,6	+16,1
+ HO	58	0,455	25,25	+16,25
+ $\frac{5}{2}$ HO	62,5	0,459	28,7	+15,2
+ 2HO	67	0,471	31,55	+15,5
+ 4HO	85	0,548	46,55	+10,55
+ 5HO	94	0,5764	54,2	+ 9,2
+ 9HO	130	0,700	91,1	+10,2
+ 10HO	159	0,7214	100,25	+10,25
+ 15HO	184	0,792	145,7	+10,7
+ 19HO	195	0,821	180,4	+9
+ 25HO	274	0,854	234	+9
+ 50HO	499	0,9155	457	+7
+100HO	949	0,9545	906	+6
+200HO	1849	0,975	1802	+2
+400HO	3649	0,988	3604,5	+4,5

Les chaleurs spécifiques équivalentes de ces mélanges peuvent rentrer dans les formules empiriques suivantes :

$$C_n = 16,25 + 7,6n,$$

pour tout acide de la formule : $SO_3,HO + nHO$, n étant compris entre 0 et 5,

$$C_n = 8,45 + 9,15n$$

depuis n égal à 5 et au-dessus.

On aura l'élévation de température produite par le mélange d'acide et d'eau en divisant $1000 Q_n$ par C_n ,

$$t = \frac{1000 Q_n}{C_n} = \frac{1000 \times 8,96 \times n}{(1,59 + n)(16,25 + 7,6n)} \text{ de } n = 0 \text{ à } n = 5,$$

$$t = \frac{1000 Q_n}{C_n} = \frac{1000 \times 8,96 \times n}{(1,59 + n)(8,45 + 9,15n)} \text{ pour } n \text{ plus grand que } 5.$$

On trouve ainsi :	pour $n = 1$	$t = 127^\circ$
	$n = 2$	$t = 148^\circ$
	$n = 9$	$t = 82^\circ$

le maximum correspond à $\frac{dt}{dn} = 0$, d'où $n = 1,8$ et $t = 158^\circ$.

On voit qu'il est indispensable de prendre des précautions quand on mélange l'acide sulfurique concentré avec l'eau. Une addition lente d'eau dans l'acide concentré peut déterminer une explosion, l'eau venant à se vaporiser brusquement avant d'être combinée à l'acide : tout au moins le dégagement de chaleur peut briser le récipient s'il est en verre ou en grès. Il convient de faire le mélange dans un vase métallique, et de verser l'acide en filet mince dans l'eau, en ayant soin d'agiter celle-ci, pour que l'acide concentré ne forme pas une couche au fond du vase.

Mis en contact avec la glace, l'acide sulfurique la fond rapidement. Suivant que la chaleur absorbée par la fusion de la glace est inférieure ou supérieure à la chaleur résultant de la combinaison de l'acide avec l'eau, on constate des effets thermométriques très différents. Ainsi un mélange de 4 parties de glace avec une d'acide abaisse la température à -20° , tandis que 4 parties d'acide ajoutées à 1 de glace donnent une élévation de température de 90° .

Il est souvent utile de connaître le point d'ébullition d'un acide étendu : M. Lunge a déduit par interpolation d'une série d'observations la table suivante :

POINT D'ÉBULLITION DE L'ACIDE SULFURIQUE ÉTENDU.

SO ³ .HO %	DENSITÉ	DEGRÉS BAUMÉ	POINT D'ÉBULLITION	SO ³ .HO %	DENSITÉ	DEGRÉS BAUMÉ	POINT D'ÉBULLITION
5	1,031	4,2	101° C.	70	1,615	55,0	170° C.
10	1,069	9,2	102	72	1,639	56,5	174,5
15	1,107	15,9	103,5	74	1,661	57,4	180,5
20	1,147	18,5	105	76	1,688	58,8	189
25	1,184	22,4	106,5	78	1,710	60,0	199
30	1,224	26,4	108	80	1,735	61,0	207
35	1,265	30,2	110	82	1,758	62,2	218,5
40	1,307	33,9	114	84	1,775	63,0	227
45	1,352	37,6	118,5	86	1,791	63,8	258,5
50	1,399	41,1	124	88	1,807	64,4	251,5
55	1,428	43,5	128,5	90	1,818	65,0	262,5
56	1,459	45,4	133	91	1,824	65,5	268
60	1,503	48,3	141,5	92	1,850	65,45	27465
62,5	1,530	50,0	147	95	1,854	65,5	281,5
65	1,557	51,6	153,5	94	1,857	65,8	288,5
67,5	1,585	53,3	161	95	1,840	65,9	295

D'après Marignac, l'acide le plus concentré obtenu par distillation SO³HO + $\frac{1}{13}$ HO (98,49 % SO³.HO) ne bout qu'à 358°.

On voit par ce tableau que la tension de vapeur de l'acide sulfurique est très inférieure à celle de l'eau : dans ses recherches sur l'hygrométrie, M. Regnault a dressé le tableau comparatif des tensions de vapeurs aqueuses données par l'eau pure et par des mélanges d'acide sulfurique et d'eau (*Annales de chimie*, t. XV, 3^e série), reproduit page 69.

L'auteur a établi (p. 70, 71 et 72) le tableau des tensions de la vapeur d'eau, du poids du mètre cube de vapeur d'eau (entre les températures de 10 et de 95° cent.) émise par l'acide sulfurique étendu. Les planches XIV et XV sont les reproductions graphiques de ce tableau.

Nous avons déjà vu que certains hydrates d'acide sulfurique sont solidifiables : comme ils ont une grande tendance à la surfusion, on ne peut fixer exactement que le point où l'acide repasse à l'état liquide :

TABEAU.

POINT DE LIQUÉFACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE ENTRE 45° ET 60° BAUMÉ.

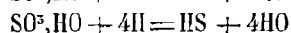
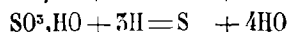
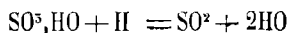
DENSITÉ à 15°	DEGRÉS Baumé	FORMULE	POINT DE LIQUÉFACTION
	45 à 60°		Reste liquide à — 20°
1,727	60,75		Id. — 7,5
1,752	61		Id. — 8,5
1,749	61,8		Id. + 4,5
1,767	62,65		Id. + 6,5
1,778	63,20	(SO ³ ,2 HO)	Id. + 8,5
1,790	63,75		Id. + 8,0
1,807	64,45		Id. — 6,0
1,822	65,15		Reste liquide à — 20°
1,840	66	SO ³ ,HO	Id. Id. Id. + 10,5 (Payen).
Le même, avec une très petite quantité d'eau. . . — 20 à — 30 Id.			
Id.	Id.	d'acide anhydre. . . — 20	Id.
		2 SO ³ ,HO	+ 35 Id.

L'acide sulfurique est un acide très énergique capable de rougir le tournesol quand il est étendu même dans mille fois son poids d'eau.

Très stable à la température ordinaire et à des températures relativement élevées, il se décompose au rouge en acide sulfureux, eau et oxygène.

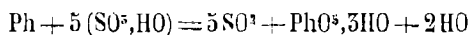
Le courant électrique le décompose en ses éléments lorsqu'il est très concentré : lorsque l'acide est étendu, l'eau seule est décomposée.

Il est réduit à chaud par un grand nombre de corps. Au rouge, l'hydrogène donne un dégagement de vapeur d'eau, avec formation d'acide sulfureux ou de soufre, suivant les proportions des corps réagissants, et même de l'hydrogène sulfuré, si la température n'est pas trop élevée :



La réduction commence à une température peu élevée.

Nous avons déjà vu que le soufre et le charbon réduisent à chaud l'acide sulfurique : le phosphore se comporte de même :

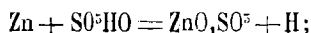


Le phosphore brûle dans la vapeur d'acide sulfurique, et réduit ce corps jusqu'à l'état de soufre.

L'acide sulfurique concentré, chauffé avec les métaux qui ne décomposent

pas l'eau en présence des acides, est réduit à l'état d'acide sulfureux (Cu, Hg, Ag, Pb).

Avec l'acide étendu, le zinc, le fer et les métaux analogues donnent à froid de l'hydrogène,



sous l'action de la chaleur, ces métaux réduisent l'acide sulfurique à l'état d'acide sulfureux, mais en même temps l'hydrogène dégagé rend la décomposition plus profonde et il se produit du soufre et même de l'hydrogène sulfuré.

L'acide sulfurique pur est sans action sur l'or et le platine.

Avec l'acide suffisamment concentré, et dans le voisinage de la température ordinaire, on ne constate pas l'attaque du fer d'une façon sensible, de la fonte encore moins. On profite de cette curieuse propriété pour transporter dans des récipients de tôle l'acide sulfurique qui marque plus de 50° B. Il est naturellement essentiel que l'acide soit à l'abri de l'humidité et ne contienne que des traces de composés nitreux ou d'autres corps capables d'attaquer le fer. La fonte résiste assez bien, même à chaud, à l'acide concentré.

Le plomb étant très employé dans la fabrication de l'acide sulfurique et les industries connexes, on a étudié spécialement l'action de cet acide sur le plomb.

MM. Calvert et Johnson ont mis trois plaques de plomb de 1 mètre carré pendant 10 jours dans 16 litres d'acide sulfurique, puis ont déterminé la perte de poids de ces plaques : la première plaque était du plomb ordinaire ayant pour composition

Pb	98,8175
Sn	0,5955
Fe	0,5604
Cu	0,4026

la deuxième plaque était du plomb vierge dosant

Pb	99,2060
Sn	0,0120
Fe	0,5246
Cu	0,4374

la troisième plaque était du plomb pur.

Ils ont constaté les pertes de poids suivantes :

		Plomb		
Densité de l'acide employé.		Ordinaire.	Vierge.	Pur.
—		gr.	gr.	gr.
Température ordinaire.	1,842 66°B	67,70	134,20	201,70
	1,705 60	8,55	16,50	19,70
	1,600 56	5,55	10,34	16,20
	1,550 50	2,17	4,34	6,84
48 à 50°	1,746 65	49,69	50,84	55,0

Ainsi le plomb est d'autant plus attaqué qu'il est plus pur et que l'acide est plus concentré.

M. Mallard a chauffé de l'acide sulfurique en présence de plomb ordinaire contenant

99,62	Pb
0,14	Sb
0,21	Fe

il a constaté que les acides d'un degré inférieur à 65°5 peuvent se concentrer dans le plomb : l'acide à 65°5 attaque le plomb à 250° en produisant du sulfate de plomb, de l'acide sulfureux et du soufre.

M. Hasenclever a constaté qu'en chauffant avec de l'acide à 54° du plomb contenant

Pb	99,9941
Ag	0,0006
Cu	0,0008
Sb	0,004
Fe	0,0005

on observe dès 40° la formation de petites bulles de gaz ; à 80° le dégagement d'hydrogène sulfuré est sensible : mais le même plomb fondu avec une petite quantité d'antimoine n'a donné un dégagement appréciable qu'à 140°.

Bauer a étudié l'action de l'acide à 66° sur le plomb pur et différents alliages : il employait 2 décigr. de métal et 50 cent. c. d'acide.

1° *Plomb pur* : à 175° commence un dégagement gazeux augmentant à mesure que la température s'élève : entre 230 et 240° le plomb est très rapidement attaqué, il se forme du sulfate de plomb et il se dégage de l'acide sulfureux, de l'hydrogène, du soufre se sépare.

2° *Plomb et 10 % étain* : la réaction est semblable et se termine brusquement à 200°.

3° *Plomb et antimoine* :

a. 90 Pb + 10 Sb. réaction tranquille, commençant à 190°, terminée entre 230 et 240°.

b. 50 Pb + 50 Sb. réaction lente, commençant entre 180° et 190°, terminée entre 220 et 225°.

c. 99 Pb + 1 Sb, réaction aussi lente, commençant vers 250° et terminée à 280°.

4° *Plomb avec 10 % d'arsenic* : même observation que pour 3 a.

5° *Plomb et bismuth* :

a. 90 Pb + 10 Bi. La réaction commence à 250°, se poursuit lentement et doucement, le métal est dissous à 190°.

b $96 \text{ Pb} + 4 \text{ Bi}$. La réaction est plus rapide et terminée entre 130 et 140°.

c. $99,27 \text{ Pb} + 0,73 \text{ Bi}$. La réaction est subite et complète vers 160°.

6° *Plomb et cuivre :*

$99 \text{ Pb} + 1 \text{ Cu}$. Le cuivre se comporte comme l'antimoine.

Ainsi la présence de petites quantités de cuivre, d'arsenic ou d'antimoine donne de la résistance au plomb, tandis que l'étain et le bismuth le rendent plus attaquable.

La grande affinité de l'acide sulfurique pour l'eau est fréquemment utilisée.

Dans les laboratoires et dans l'industrie, on emploie l'acide sulfurique concentré pour dessécher le gaz.

L'acide sulfurique concentré enlève les éléments de l'eau à tous les composés organiques : ainsi l'alcool est transformé en éthylène, l'acide formique en oxyde de carbone, la glycérine en acroléine : la matière organique peut même être complètement détruite ; c'est le cas, par exemple, pour le bois, le sucre, etc.

L'acide sulfurique chasse presque tous les autres acides de leurs sels, à froid ou à chaud au-dessous de son point d'ébullition. Par contre, les acides fixes tels que la silice, l'acide borique, l'acide phosphorique, le déplacent à une température élevée. L'acide chlorhydrique sec décompose les sulfates alcalins et alcalino-terreux au rouge.

L'acide sulfurique forme deux séries principales de sels $2\text{SO}_5 \left\{ \begin{matrix} \text{MO} \\ \text{MO} \end{matrix} \right. \left\{ \begin{matrix} \text{HO} \\ \text{MO} \end{matrix} \right. :$

il y a peu de sels basiques et de sels peracides.

Presque tous les sulfates neutres sont solubles dans l'eau : il n'y a d'exception que pour les sulfates de baryte, de strontiane, de plomb et d'oxyde de mercure : les sulfates de chaux et d'argent sont peu solubles : les sulfates basiques sont généralement insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides.

Presque tous les sulfates sont insolubles dans l'alcool.

Les sulfates alcalins, alcalino-terreux et le sulfate de plomb sont fixes au rouge. Les autres sulfates se décomposent au rouge en oxyde, acide sulfureux et oxygène. Toutefois certains sulfates sont très difficiles à décomposer complètement, c'est le cas des sulfates de zinc et de manganèse.

État naturel de l'acide sulfurique. — Vu sa grande affinité pour les bases, l'acide sulfurique ne se rencontre guère qu'en combinaisons à la surface du globe. Ce n'est que dans les contrées volcaniques qu'on le rencontre à l'état de liberté.

Payen a constaté sa présence, ainsi que celle du sulfate acide de chaux, dans les suffioni traversant les masses calcaires et les lagoni où se rassemble l'acide borique en Toscane.

L'eau du Pisanbiò (rio Vinagre) qui descend du Puracé, volcan des Cordillères, contenait en 1825, d'après Mariano de Rivero, par litre :

Acide sulfurique.	1 ^{er} ,08
— Chlorhydrique.	1 ,64

Plus tard, M. Boussingault y a dosé :

Acide sulfurique libre (SO ⁵)	0,0456 = 0,05598SO ⁵ ,H ₀
Acide chlorhydrique.	0,0665

Comme le rio Vinagre débite par jour 34 785 mètres cubes d'eau, M. Boussingault en conclut que cette rivière peut entraîner :

	Par jour.	Par an.
SO ⁵ H ₀	46 873 kil.	17 millions de kilogr..
HCl.	42 152 —	15 —

M. Boussingault a retrouvé ces deux acides dans les torrents et les lagunes qui existent au voisinage des principaux volcans de ce pays.

M. Degenhart a trouvé, à la base du Paramo de Ruiz, une source d'eau chaude qui contenait pour 1000 parties :

SO ⁵ ,H ₀ libre.	3 ^{er} 664
HCl	0 ^{er} 4565

Indépendamment de la région des Cordillères, MM. Dolfus et de Montserrat ont constaté la présence de l'acide sulfurique libre dans les boues vomies par les volcans de Chinameca, de San Vincente, de Santa Anna, dans les républiques de Guatemala et de San Salvador.

M. Mallet cite une source située près de l'embouchure du Neche, dans le golfe du Mexique, dont l'eau renferme 5^{er}29SO⁵H₀ par litre.

Vauquelin a trouvé l'acide sulfurique mêlé à l'acide muriatique dans de l'eau puisée au sommet de l'Ildeng (Java) par Leschinaut : cette eau résulte de la condensation des vapeurs émises par le volcan : elle attaque les laves en produisant des sulfates de chaux, de potasse, de fer, d'alumine.

L'eau de mer près de Milos et de Santorin paraît contenir aussi de l'acide libre. La présence de l'acide sulfurique accompagné d'acide chlorhydrique est donc un fait assez général dans les contrées volcaniques.

Pour expliquer ce phénomène, M. Boussingault remarque que, dans les foyers volcaniques, la vapeur d'eau et les sulfates et chlorures alcalins se trouvent en présence de silicates acides à une température élevée. Il montre que ces silicates, portés au rouge, décomposent les chlorures, aussi bien que la silice libre en présence de la vapeur d'eau et dégagent de l'acide chlorhydrique. Ce dernier corps peut décomposer à la température du rouge cerise, c'est-à-dire vers 900°, les sulfates de baryte, de strontiane, de chaux, de potasse et de soude. Par suite, à cette température, la vapeur d'eau, réagissant sur un mélange de chlorures et de sulfates, en présence de roches riches en silice,

pyroxènes, feldspaths, trachytes, peut donner lieu à la production simultanée de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique (*Annales de chimie et de physique*, 5, t. II, p. 130).

Telle doit être l'origine du phénomène, car une production aussi considérable que celle indiquée ci-dessus ne saurait être attribuée à l'oxydation lente de l'acide sulfhydrique dans les fumerolles : le peu d'acide formé serait, au fur et à mesure, absorbé par les roches voisines pour former des sulfates.

L'oxydation de la pyrite blanche donne lieu à la production de sulfate de fer imprégné d'acide sulfurique. Telle est l'origine des efflorescences acides que l'on rencontre dans les terrains houillers de l'Aveyron, et sur un grand nombre de schistes bitumineux.

LIVRE II

MATÈRES PREMIÈRES POUR LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

CHAPITRE PREMIER

SOUFRE

1^{re} DIVISION

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Le soufre est polymorphe. On le rencontre à l'état naturel sous forme d'octaèdres du système orthorhombique : on l'obtient sous cette même forme quand on le fait cristalliser par évaporation de ses dissolvants : les cristaux obtenus par refroidissement lent du soufre fondu forment des prismes du système klinorhombique. Cette modification est instable à la température ordinaire : la masse se transforme lentement en cristaux octaédriques, instantanément si on l'arrose de sulfure de carbone.

Le soufre est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, son meilleur dissolvant est le sulfure de carbone : le tableau suivant indique la solubilité du soufre dans un certain nombre de liquides :

Sulfure de carbone	à — 11°	16,54 %
»	— 6	18,75
»	0	25,99
»	+ 15	37,15
»	18,5	41,65
»	22	46,05
»	58	94,57
»	48,5	146,21
»	55	181,54

Éther	à	25°,5	0,972 %
Chloroforme		22	1,205
Phénol		174	16,35
Aniline		150	85,86

M. Pelouze a déterminé la solubilité du soufre dans les huiles de goudron de houille.

TEMPÉRA- TURES	BENZINE				HUILE LOURDE	
	BOUILLANT de 80 à 100°	BOUILLANT de 82 à 110°	BOUILLANT de 120 à 200°	BOUILLANT de 150 à 200°	BOUILLANT de 210 à 300°	BOUILLANT de 200 à 300°
	D = 0,87	D = 0,88	D = 0,882	D = 0,885	D = 1,01	D = 1,02
15	2,1	2,5	2,5	2,6	6	7
30	3,0	4,0	5,3	5,8	8,5	8,5
50	5,2	6,1	8,5	8,7	10,0	12,0
80	11,8	15,7	15,2	21,0	37,0	41,0
100	15,5	18,5	25,0	28,4	52,5	54,0
110	»	25,0	26,2	31,0	105,0	105,0
120	»	27,0	32,0	38,0	»	»
150	»	»	58,7	45,8	»	»

Rien n'est plus variable que la température de fusion du soufre : Berzélius indique 104°,5, M. Dumas 107°, Wohler 111°, Brodie 114°,5 pour le soufre octaédrique, 120 pour le soufre prismatique, Silvestri 124-125.

Les raisons de ces divergences ont été données par M. Gernez, qui a étudié le point de solidification des différentes modifications allotropiques du soufre.

Ce savant a constaté les températures de solidification suivantes :

(Comptes rendus LXXXII p. 1151).

<i>Soufre insoluble</i> porté à une température quelconque se solidifie à	114°,3
<i>Soufre octaédrique</i> porté à 121° se solidifie à	117°,4
— — 144° —	115°,4
— — 170° —	112°
— — 200-440° —	114°,4

Soufre prismatique :

a S'il provient du soufre insoluble, il se solidifie à 114°,3

b S'il provient du soufre octaédrique, le point de solidification dépend de la température qu'il a subie: il peut varier de 112 à 117°,5

M. Gernez attribue ces différences à la présence d'une quantité de soufre insoluble variable avec la température à laquelle le soufre a été chauffé, et avec le nombre de fusions et de solidifications qu'il a subies.

Le soufre mou, le soufre en fleurs, et le soufre en canons donnent des résultats intermédiaires entre ceux que fournissent le soufre insoluble et le soufre octaédrique.

Le soufre fondu est un liquide jaune clair, coulant comme l'huile. Si on élève la température au-dessus du point de fusion, il conserve ce caractère jusqu'à 140° environ, puis il s'épaissit, le maximum de viscosité correspond à la température de 170°, en même temps sa couleur passe au brun foncé : à partir de 220° jusqu'au point d'ébullition (440°), il reprend un peu de fluidité, mais il conserve sa couleur. En refroidissant, il repasse en sens inverse par les mêmes états.

Le soufre bout à 440° : sa densité de vapeur est alors 6,6, triple de la densité à 860° qui est 2,23. La vapeur de soufre présente donc un phénomène de condensation analogue à celui qu'on observe pour l'ozone. La vapeur est orangée. Condensée brusquement, elle se solidifie en une poussière très fine appelée *fleur de soufre*. Le soufre dégage déjà des vapeurs bien au-dessous de 100 degrés.

Le soufre chauffé à 220°, puis versé dans l'eau froide, devient mou et élastique comme le caoutchouc : cette modification n'est pas stable et se transforme lentement, à la température ordinaire, en soufre octaédrique, soluble dans le sulfure de carbone, instantanément et avec un dégagement de chaleur si on chauffe le soufre mou au-dessus de 95°. Le soufre mou contient une modification insoluble dans le sulfure de carbone en quantité variable avec la température à laquelle il a été produit et avec la rapidité de la trempe : d'après M. Berthelot, on n'en obtient pas si la température n'a pas dépassé 165°; en trempant sans précautions spéciales du soufre porté à 170°, on obtient environ 30 % de soufre insoluble; en le divisant en filets très minces, on atteint jusqu'au chiffre de 86 %. Abandonné à lui-même, le soufre insoluble se transforme lentement en soufre soluble; cependant, en le conservant sous l'acide nitrique fumant, on obtient 75 % de soufre définitivement insoluble, et sous une dissolution d'acide sulfureux 86 % (Berthelot).

L'enveloppe insoluble des vésicules de fleur de soufre doit son existence partie à la trempe, partie à la présence de l'acide sulfureux dans la chambre de fabrication.

Le soufre se combine directement avec la plupart des corps simples : il s'enflamme dans l'air à 250°, mais il peut se combiner avec l'oxygène à plus basse température : il est phosphorescent à 200°. La chaleur de combustion du soufre est 54,63 pour le soufre octaédrique ou insoluble, 54,63 + 0,04 pour le soufre prismatique.

Le soufre se combine directement avec l'hydrogène pour former de l'acide sulfhydrique.

On obtient directement ce corps : 1° en faisant passer de l'hydrogène sec sur de la vapeur de soufre; 2° en faisant passer sur de la ponce chauffée au rouge de la vapeur de soufre et de la vapeur d'eau; 3° par l'action de l'hydrogène sur du soufre en suspension dans l'appareil producteur, en chauffant du soufre avec du suif ou de la paraffine.

Avec le chlore on obtient plusieurs composés.

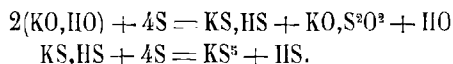
Avec le phosphore, la réaction est si brusque qu'il peut y avoir explosion. Avec le carbone et le bore chauffés au rouge, la vapeur de soufre donne les composés CS² et BoS².

Le soufre sec n'attaque pas les métaux à la température ordinaire; mais à

une température plus ou moins élevée, il y a combinaison souvent avec dégagement de chaleur et de lumière; avec le mercure il peut y avoir même explosion.

Le soufre humide se combine souvent avec les métaux à la température ordinaire.

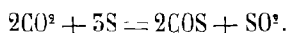
Le soufre se dissout dans les alcalis en donnant des hyposulfites, des polysulfures ou des sulfhydrates :



Il réduit l'acide sulfurique en acide sulfureux :



L'acide carbonique est réduit par le soufre bouillant :



L'acide azotique attaque le soufre et le transforme en acide sulfurique : toutefois les différentes modifications du soufre ne se comportent pas de la même façon : le soufre octaédrique est à peine attaqué, même à l'ébullition, tandis que le soufre insoluble l'est très vivement au-dessus de 80°. La fleur de soufre, qui est un mélange de soufre cristallisable et de soufre insoluble, est également attaquée avec vivacité vers 80°, mais seulement tant qu'il reste du soufre insoluble : le soufre qu'on obtient en attaquant les sulfures par l'acide nitrique se comporte de même et laisse un résidu presque inattaquable.

2^e DIVISION

ÉTAT NATUREL ET GISEMENTS DU SOUFRE

Le soufre est très répandu dans la nature, mais principalement à l'état combiné : c'est à cet état qu'il existe dans les sulfates (gypse, anhydrite, spath pesant, etc.); dans les sulfures métalliques (blende, galène, pyrites, etc.); dans les sulfures alcalins et alcalino-terreux ou dans l'hydrogène sulfuré que contiennent les eaux de certaines sources.

On le rencontre également à l'état natif dans certaines régions : c'est le soufre natif plus ou moins impur qui fournit presque tout le soufre employé dans l'industrie et l'agriculture.

Solfatares. — Dans le voisinage des volcans en activité ou récemment éteints, on constate le dégagement de soufre en vapeurs : celles-ci pénètrent les roches perméables, s'y condensent et finissent par produire parfois des strates puissantes : le plus souvent elles ne donnent lieu qu'à de simples

infiltrations : enfin quelquefois les vapeurs de soufre, trop chaudes pour se condenser dans les couches qu'elles traversent, viennent brûler au contact de l'air et produisent de l'acide sulfureux.

Dans les volcans éteints depuis longtemps, le soufre n'existe plus qu'à l'état combiné dans les gaz dégagés. Ces gaz ont une composition très complexe ; ils renferment beaucoup de vapeur d'eau, des sels métalliques, principalement des chlorures, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique, de l'acide carbonique, parfois de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et de l'azote.

Ainsi à la solfatara de Pouzzoles, M. de Luca a constaté que les gaz dégagés sont l'acide carbonique, l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré disséminés dans une grande masse de vapeur d'eau :

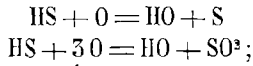
A la fumerolle de Krisuvick (Islande), M. Bunsen a trouvé :

Vapeur d'eau	82,50
Acide carbonique	15,47
Hydrogène sulfuré	1,17
Hydrogène	0,76
Azote	0,50
	100,00

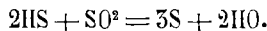
M. Bunsen a reconnu la présence de l'acide sulfureux dans les eaux provenant de la condensation des vapeurs. Cette fumerolle dégageait par jour 225 kilogr. d'hydrogène sulfuré et 12 d'hydrogène.

Dans d'autres fumerolles, la proportion d'hydrogène sulfuré variait de 1 à 15 %, celle de l'hydrogène de 1 à 25. Les mélanges de telles émanations gazeuses avec l'air sont éminemment inflammables : le contact d'un corps en ignition, ou de lave fluide suffit pour déterminer la combustion et l'on voit se former, souvent sur une vaste étendue, un nuage blanc constitué par du soufre finement divisé.

La combustion de l'hydrogène sulfuré au contact de l'air donne soit de l'eau et du soufre, soit de l'eau et de l'acide sulfureux :



d'autre part, au contact de la vapeur d'eau et du sol humide, l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré réagissent mutuellement et donnent de l'eau et du soufre :



Dans quelques solfatares, on rencontre une variété de soufre colorée en orangé par du sélénium, et contenant de l'arsenic. M. Phipson cite un soufre de solfatara contenant :

Soufre	87,60
Sélénium	0,26
Arsenic	11,60

Les principales solfatares exploitées sont en Italie, en Islande, en Nouvelle-Zélande, et celle de Kalnicke, près d'Altsohl en Hongrie. Cependant leur production est relativement faible.

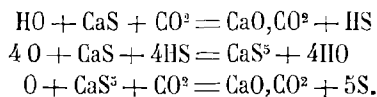
Dépôts des terrains tertiaires. — Les gisements de soufre les plus importants se rencontrent principalement dans les couches moyennes et inférieures du terrain tertiaire. Ils paraissent avoir une origine toute différente des gisements précédents. Ainsi, en Silésie, on ne constate pas de traces d'éruptions volcaniques; en Sicile, il ne paraît pas y avoir de relations entre la production de ces gisements et les phénomènes volcaniques.

M. Mottura, ingénieur au corps royal des mines d'Italie, donne de la formation des gisements de soufre une explication très ingénieuse et très satisfaisante, que nous allons résumer rapidement.

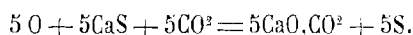
Se fondant sur l'origine lacustre des couches du miocène inférieur, qui contiennent les bancs solifères, ainsi que sur la discontinuité en direction de ces derniers, M. Mottura pense que le soufre s'est produit par la décomposition, au contact de l'air, d'eaux de sources chargées de sulfure de calcium dans des séries d'étangs d'eau douce ou saumâtre. Ce sulfure de calcium aurait pour origine le sulfate de chaux en dissolution réduit soit par des matières organiques contenues dans les argiles salifères du miocène inférieur, soit par des matières hydrocarbonées provenant d'émanations volcaniques. L'existence de pareilles émanations est confirmée en Sicile même par l'existence des *maccalube* ou volcans de boue, d'eau salée et d'hydrogène carboné accompagné d'azote et d'acide carbonique; on en cite notamment près de Girgenti et de Caltanissetta.

Le sulfure de calcium provenant de cette réduction ne peut exister au contact de l'air : il donne d'abord un précipité de carbonate de chaux, et il se forme de l'hydrogène sulfuré qui, réagissant sur le sulfure non encore décomposé, donne un polysulfure.

Celui-ci est attaqué à son tour par l'acide carbonique et l'oxygène, et donne du soufre et du carbonate de chaux :



L'équation finale est donc :



Il se produit donc en définitive un mélange à équivalents égaux de soufre et de carbonate de chaux, contenant au maximum 24 % de la première substance. En général la présence de substances étrangères, telles que marnes, argiles, sulfate de chaux, sulfate de strontiane, doit donner au gîte une richesse inférieure à 24 %, ainsi que cela se vérifie dans la plupart des mines.

On rencontre très fréquemment des infiltrations bitumineuses qui confirment la théorie de M. Mottura; de même le sulfate de chaux et le sulfate de strontiane sont presque toujours les compagnons du soufre.

Voici, en effet, la succession normale des roches dans les terrains solfifères de Sicile, en allant de haut en bas :

- 1° Calcaire marneux blanc à foraminifères ;
- 2° Gypses saccharoïdes cristallins ou feuilletés ;
- 3° Calcaire marneux solfifère. Tufs et gypses ;
- 4° Calcaire compact ;
- 5° Tripoli.

Cet ordre de succession est loin d'être constant : plusieurs éléments du terrain peuvent manquer : toutefois les gypses paraissent toujours être en connexion intime avec les gîtes de soufre. On les rencontre non seulement au toit des couches solfifères, mais encore dans toute la masse, et aussi au mur, où ils forment souvent des couches considérables. Lorsque les marnes associées au soufre sont intimement mélangées de sulfate de chaux, elles portent le nom de *balatino*.

La teneur en soufre du minerai est, comme nous venons de le dire, généralement inférieure à 24 % : ainsi à Madore (Lercata) elle est de 20 % ; à Grotta-Calda de 25 à 27 ; à Sommatino elle varie de 18 à 26 avec une moyenne de 21 ; ailleurs elle descend à 11 ou 12 %.

Toutefois, il existe quelques localités où la richesse du minerai dépasse 26 % : par exemple, à la solfara Caico (Montedoro), à Sommatino, à Riesi, à la Croce (Lercara), à Grotta-Calda.

Pour faire cadrer ce fait avec la théorie exposée ci-dessus, il faut admettre qu'après la première phase de décomposition ayant donné naissance à du polysulfure de calcium, un mouvement du sol ou des eaux a porté sur un autre point du bassin la dissolution de polysulfure ; la réaction finale s'exerçant seule, le dépôt de soufre peut atteindre une richesse de 61,55 pour 100. En réalité on ne trouve jamais de *solfares* donnant plus de 50 % de soufre, la richesse du minerai dépasse rarement 30 %.

Dépôts de la Sicile. Pl. 1. — C'est en Sicile que se trouvent les gisements les plus importants : cependant, d'après les estimations de M. Parodi, ils devront être épuisés dans le milieu du vingtième siècle.

Sauf les deux petits bassins de Lercara et de Gibellina, tous les dépôts de soufre se trouvent au sud de la chaîne centrale qui s'étend de Messine à Marsala et porte le nom de monts Madonie. Ils s'étendent au sud jusqu'à la mer Lybienne, à l'ouest jusque dans la province de Trapani, à l'est jusqu'à Caltagirone. Ils occupent une zone d'environ 160 kilomètres sur 90.

D'après M. Mottura, ils appartiennent au miocène supérieur. Cette formation présente des discordances de stratification très nettes avec les couches pliocènes qui lui sont superposées.

Les gîtes de soufre forment de petits bassins indépendants les uns des autres, dont la largeur moyenne ne dépasse pas 3 kilomètres et la longueur 20 kilomètres. Ils sont constitués par des couches tantôt calcaires, tantôt marneuses, dont la stratification concorde avec celle du terrain ; encaissant le minerai y est disséminé en veinules irrégulières et en nids ou en petits lits disposés

parallèlement à la stratification. Le soufre est généralement amorphe, toutefois il forme fréquemment de belles géodes de cristaux octaédriques. Il est d'habitude jaune brun, parfois il est jaune verdâtre et translucide. Enfin la variété dite saponacée est opaque et ocreuse.

Le nombre et l'épaisseur des couches varient beaucoup : la puissance atteint parfois 35 mètres sans couche stérile comme à la Croce (Lercara), parfois on trouve plusieurs couches superposées et séparées par des bancs d'argile. L'épaisseur moyenne des couches exploitées est de 1^m,50 à 2 mètres. Elles sont très tourmentées, forment des lambeaux indépendants les uns des autres, et présentent le plus souvent des inclinaisons considérables.

Les affleurements contiennent rarement du soufre; tantôt ils sont formés d'un calcaire caverneux, rugueux au toucher, exhalant par ses cassures une odeur bitumineuse; tantôt c'est un mélange de calcaire et de sulfate de chaux, appelé *briscale*, dont la présence est considérée comme un des indices les plus sûrs de la présence du soufre; les couches marneuses n'offrent guère d'affleurements visibles au jour, et l'on est réduit à se guider sur le calcaire siliceux du mur, qui a un aspect caractéristique. Des sources d'hydrogène sulfuré (*acque mentine*) sont également considérées comme un indice favorable. — Presque toujours les couches solfifères reposent sur des marnes ou argiles très bitumineuses.

L'exploitation des gisements de soufre se fait de la façon la plus arriérée; c'est à peine si quelques mines appartenant à des compagnies étrangères ont des puits verticaux et des machines d'épuisement ou d'extraction, l'usage des galeries d'écoulement ou de roulage est presque inconnu. Le boisage l'est autant : les passages dangereux sont maintenus par des maçonneries au plâtre qui, dans les marnes, se désagrègent rapidement et exigent de fréquentes réparations; souvent l'impossibilité de résister ainsi à la poussée des marnes ou d'épuiser l'eau force à abandonner les travaux.

Le plus souvent, quand les couches affleurent à la surface et quand leur inclinaison ne dépasse pas 45°, on pratique une descenderie dans la couche même. Si l'inclinaison est plus grande, ou si la couche n'arrive pas au jour, on rejoint le soufre par une galerie inclinée nommée *buco* ou *scala*, qui atteint le mur ou le toit à la plus petite distance possible. Ces galeries sont pourvues d'escaliers simples si l'inclinaison est inférieure à 30° ou 35°, autrement d'escaliers doubles disposés de façon qu'une marche de l'un corresponde au milieu de la distance des marches de l'autre.

C'est par ces galeries que des enfants (*caruzzi*) de 17 à 18 ans transportent les matières stériles et le minerai soit à dos, soit dans des sacs ou des corbeilles. La charge des porteurs est de 20 à 40 kilogrammes, suivant leur force. L'eau est souvent épuisée de même dans des bouteilles en terre cuite de 16 à 20 litres.

Les ouvriers mineurs (*picconieri*) pratiquent, sans plan et sans méthode, une série d'excavations plus ou moins vastes suivant la solidité des parois et du toit, en laissant des piliers aussi faibles que possible. Dans les gites très puissants, on enlève le soufre par étages successifs, mais l'absence de plans fait que bien rarement les piliers de deux étages se correspondent.

Comme le toit est le plus souvent constitué par de l'argile se délitant à l'air, on se protège en laissant une épaisseur de 1 mètre de minerai, et l'on s'étend ainsi jusqu'à ce qu'on soit arrêté par un rejet ou par l'invasion de l'eau ou d'émanations pernicieuses.

On comprend que des éboulements fréquents se produisent : au reste l'exploitation les provoque souvent pour revenir, une fois le terrain assis, retirer la matière des piliers.

On abat généralement le minerai au pic, l'emploi de la poudre étant d'habitude interdit à cause des dangers d'incendie et des risques d'éboulement.

Lorsqu'un incendie éclate, on bouche les ouvertures des galeries et l'on attend que le feu soit éteint ; parfois on cherche à recueillir le soufre fondu.

Dépôts des Romagnes. — La zone solifère des Romagnes s'étend sur le versant oriental des Apennins, dans un périmètre ayant pour points principaux Forti, Rimini, Sant Agata, Feltria, Civitella. Le gypse sulfurifère appartient, comme en Sicile, à la formation miocène. Voici l'ordre général de succession des couches en partant du sol.

- 1° Gypses schisteux, puissance 4 à 5 mètres ;
- 2° Argile avec blocs de gypse cristallisé imprégnés de mouches de soufre : puissance 10 à 50 mètres ;
- 3° Argiles avec bancs de gypse intercalés, puissance 30 à 40 mètres ; cette couche se termine par un banc d'argiles de 1 mètre à 2^m,50 d'épaisseur ;
- 4° Segoncello, première couche solifère ;
- 5° Couche d'argiles de 0^m,50 à 0^m,60 d'épaisseur ;
- 6° Couche solifère principale présentant une puissance de 1 à 3 mètres.
- 7° Enfin, séparé par une mince couche d'argile, un banc d'argiles noirâtres alternant avec des marnes calcaires, de 80 à 100 mètres d'épaisseur.

Ces couches sont le plus souvent très inclinées. Elles reposent sur des sables salés.

Bien que l'exploitation soit mieux menée qu'en Sicile, qu'on y trouve l'emploi des puits, des galeries de roulage et des boisages, il y a loin encore des *solfares* romagnoles aux mines ordinaires du continent. Beaucoup de ces exploitations pèchent par le manque de travaux préparatoires : la plupart du temps, on suit le soufre sans plan, de sorte qu'on est obligé d'abandonner une grande partie du soufre pour consolider le toit : la *segoncello* peut rarement être extraite. L'aérage est très négligé, comme en Sicile.

L'abatage se fait généralement par coups de mine. Les minerais des Romagnes sont fortement imprégnés de bitume.

Dépôts en Espagne. — Les principaux gisements d'Espagne sont au nord-ouest, dans la province d'Aragon, où le soufre forme, près de Teruel, des couches horizontales alternant avec le calcaire. En Murcie, on retrouve les mêmes con-

ditions près de Lorca. — Près de Valence (Alicante) et à Arcos (Andalousie), le soufre est mélangé dans une glaise bleuâtre.

Dépôts en France. — La France ne contient que deux gisements peu importants, l'un près de Florac dans la Lozère, l'autre près d'Apt (Vaucluse), il porte le nom de mine des Tapets. Ce gisement appartient encore à la formation miocène : la richesse du minerai qu'il fournit est de 20 à 25 %. Presque tout le soufre brut extrait est trituré pour l'agriculture.

Dépôts en Croatie. — Le district de Krapinas possède à Radoboj un gîte solfifère constitué par une marne argileuse tendre, avec cristaux de gypse, de 0^m,30 à 0^m,50 d'épaisseur, contenant des rognons de soufre qui atteignent parfois plusieurs kilogrammes.

Dépôts de la Haute-Silésie. — Dans le district de Cracovie, près des salines de Wielicka, on exploite, depuis près de cinq cents ans, une couche de marnes argileuses solfifères de 80 mètres de puissance environ, qui forme une sorte de coin dans les terrains salifères. Elle occupe une superficie de 25 kilomètres carrés. Les points principaux du gisement sont Swoscowice, Lussina et Wrzoso-wice. Les couches présentent de haut en bas la succession suivante :

1 ^o Marne grise.	58 ^m ,00
2 ^o Couche de soufre repliée sur elle-même.	0 ^m ,30 à 1 ^m ,00
3 ^o Marne grise.	4 ^m ,00
4 ^o Couche de soufre repliée sur elle-même.	2 ^m ,30 à 3 ^m ,00
5 ^o Marne grise.	4 ^m ,00
6 ^o Couche de soufre	0 ^m ,65
7 ^o Marne grise	4 ^m ,00
8 ^o Couche de soufre	0 ^m ,65
9 ^o Marne grise.	3 ^m ,00
10 ^o Couche de soufre.	0 ^m ,65
11 ^o Couches stériles.	?

Dans la première couche, le soufre se trouve en petits grains, dans les autres il forme des rognons de 25 à 100 décimètres cubes.

Des forages ont fait reconnaître des dépôts de soufre importants dans le gypse et le calcaire tertiaire, près de Ratibor.

A l'ouest de Pschower-Dollen, on trouve à 56 mètres, 40 mètres et 164 mètres de profondeur trois couches de soufre ayant respectivement 0^m,50, 1^m,25 et 4^m,20 de puissance. Ces couches paraissent en dépendance directe des gisements de houille sous-jacents.

Près de Kokoschütz d'autres gisements plus puissants ont été reconnus aux profondeurs de 53 à 54 mètres. La marne solfifère a une épaisseur de 3 à 7 mètres : la sonde rapportait une proportion considérable de grains de soufre pur.

Autres gisements. — Le soufre natif se trouve dans presque toutes les parties

du monde. Citons encore, avant de quitter l'Europe, les importants gisements du Caucase, qui se trouvent en dépendance de la zone pétrolifère.

Aux États-Unis on a découvert un gîte immense dans le district de Humboldt. Un autre a été récemment découvert au Chili, à Chillan. A l'île de Saba (Petites-Antilles hollandaises) il existe, d'après M. Kingzett, un gisement de soufre dans une gangue de gypse qui peut fournir un minerai à 60 %. Des échantillons analysés par M. Blachwell ont donné :

Soufre.	80,57	75,81
Gypse et silicates.	14,90	20,76
Eau.	4,53	3,63
	100,00	100,00

Dans le golfe de Suez on a exploité quelque temps, à l'île Bohar, une soufrière importante. Le rendement était 45 %.

Citons enfin des dépôts tertiaires dans la régence de Tunis, la Mésopotamie, la Chine et le Japon.

TRAITEMENT DU MINERAI DE SOUFRE

Pour extraire le soufre de sa gangue, on profite de sa facile fusibilité, de sa volatilité, de sa solubilité dans les dissolvants. Le soufre étant combustible, on peut en brûler une partie pour fondre le restant. Nous allons passer en revue les différents procédés employés dans l'industrie.

**LIQUÉFACTION DU SOUFRE PRODUITE EN BRULANT UNE PARTIE DU SOUFRE
CONTENU DANS LE MINERAI.**

En Sicile, où le combustible est rare, le seul procédé usité autrefois et qui reste le plus répandu aujourd'hui, consiste à brûler une partie du soufre pour fondre le restant. Théoriquement le soufre employé comme combustible ferait déjà une fraction notable de la masse traitée; en effet, soit un minerai tenant 22 % de soufre, 73 % de calcaire argileux et 5 % d'eau; la chaleur de combustion du soufre étant 2200, la chaleur spécifique moyenne du soufre de 15° à 115° étant 0,203, la chaleur latente de fusion 9,37, et la chaleur spécifique du soufre fondu 0,234, la chaleur spécifique moyenne du calcaire 0,230 et la température finale 145°, on a, en appelant x la quantité de soufre brûlé théoriquement nécessaire pour le traitement d'une tonne de minerai; la température initiale étant 15° :

$$2200x = (220 - x)(100 \times 0,203 + 9,37 + 50 \times 0,234) + 750 \times 0,215 \times 130 + 50(85 + 540 + 0,8 \times 45) + x(2 + 5,056)0,244 \times 130.$$

Le dernier terme représente la chaleur emportée par l'acide sulfureux et

l'azote de l'air employé à la combustion, en admettant que la chaleur soit parfaitement utilisée.

On tire de là :

$$x = \frac{61425.3}{2012.77} = 30,5.$$

On perdrait environ 14 % du soufre total.

Lorsqu'au lieu de calcaire, la gangue est du gypse, la perte est encore plus grande : en effet le gypse contient 21 % d'eau combinée, et cette eau se dégage en grande partie à la température que nous avons supposée : admettons donc un mélange parfaitement sec de soufre et de gypse pur contenant comme le précédent 22 % de soufre et 78 % de gypse, soit 16,4 % d'eau et 61,6 % de sulfate de chaux : la chaleur absorbée pour la déshydratation est sensiblement 55, puis nous avons à compter la chaleur absorbée par l'eau solide pour se vaporiser et être portée comme ci-dessus à la température de 145°.

Nous aurons donc :

$$\begin{aligned} 2200x &= (220 - x)(100 \times 0,205 + 9,57 + 30 \times 0,234) \\ &\quad + 616 \times 0,215 \times 150 + 780 \times 55 \\ &\quad + 164[79 + 85 + 540 + 0,8 \times 45] \\ &\quad + x[2 + 5,056]0,244 \times 150; \end{aligned}$$

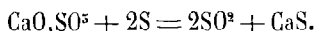
d'où :

$$x = \frac{175951.2}{2012.7} = 86,4,$$

La perte atteindrait dans ce cas 59,3 % du soufre total.

Pratiquement le rendement est encore inférieur à la moyenne déduite des deux chiffres que nous venons de trouver : il dépasse rarement 50 %.

En effet, il est très difficile de régler la combustion du soufre de façon que la température soit strictement suffisante en tous les points de la masse. Il y a donc beaucoup plus de soufre brûlé que ce qui est indiqué par le calcul ci-dessus. Dans les points où la température est surélevée par un excès de combustion, le soufre réagit sur la gangue, surtout si elle est gypseuse, pour former du monosulfure de calcium et de l'acide sulfureux :



Il réagit également sur les matières bitumineuses pour dégager de l'acide sulfhydrique : enfin il y a une difficulté spéciale due aux propriétés physiques du soufre liquide. Nous avons rappelé en effet que ce corps ne reste bien fluide que s'il est à une température inférieure à 160°; si donc la température s'élève trop, une partie du soufre reste pâteux et ne se sépare pas de sa gangue.

Calcarelli. — Jusqu'en 1851, la combustion se faisait par petits tas de 3000 à 7000 kilogrammes établis en forme de meules couvrant une surface de 2 à 5 mètres carrés, dans une fosse dont le sol, bien battu, convergait vers un point unique permettant au soufre fondu de s'écouler au dehors. On plaçait à la base

les plus gros morceaux de minerai, et l'on réservait les petits pour la partie supérieure.

La construction de ces meules demandait deux jours de travail : le soir on allumait par la partie supérieure, et le lendemain on commençait à recueillir le soufre; le surlendemain on démolissait le tas : une opération durait généralement quatre jours.

L'air extérieur arrivant librement de tous côtés, la majeure partie du soufre brûlait : seules les parties centrales chauffées et ne recevant que des gaz dépouillés d'oxygène fournissaient du soufre.

On conçoit que le rendement était dérisoire. Ainsi pour des minerais à 35 % on retirait de 5 à 6 % de soufre. Le reste était converti en acide sulfureux qui allait au loin dévaster la végétation. Aussi le *brûlage* était-il interdit depuis le mois de juillet jusqu'en décembre.

Calcaroni (pl. 2, fig. 1 et 2). — En 1842, raconte M. Brunfaut, un accident dû à la malveillance mit les Siciliens sur la trace d'un procédé moins imparfait. Un incendie ayant été allumé dans un grand tas de minerai extrait, la population des environs s'efforça d'arrêter le feu pour préserver les récoltes, et, ne pouvant y réussir, couvrit de terre l'énorme tas incendié : le feu couva lentement, et au bout d'un mois on vit sortir du soufre de belle qualité et en plus grande abondance que si l'on eût traité le minerai au calcarelle.

On comprit qu'il convenait d'opérer sur de grandes masses en réglant l'arrivée de l'air au moyen d'une couverture convenable; le gouvernement s'occupa de la question, et après quelques essais on arriva, en 1851, à réglementer la construction des *calcaroni*.

Un calcarone est une sorte de fosse circulaire ou elliptique en maçonnerie, dont le fond est incliné de 10 à 15°. La profondeur moyenne est du quart au cinquième du diamètre, qui varie de 5 à 20 mètres. La maçonnerie est en gros moellons bâtis au plâtre et enduits. La partie la plus profonde a naturellement une plus grande épaisseur. On y ménage une ouverture rectangulaire, dite la *morte*, qui a 1 mètre à 1^m,50 de hauteur sur 0^m,25 à 0^m,50 de largeur. Elle est fermée par une cloison où l'on ménage des ouvertures bouchées par des tampons d'argile. En avant est l'appentis servant d'abri aux ouvriers chargés de diriger le feu.

La sole est formée d'une assise de maçonnerie recouverte de débris des opérations précédentes (*ginese*) très fins et fortement battus. Elle devient ainsi imperméable au soufre. Le minerai occupe tout le cylindre tronqué (*il fosso*) constitué par la maçonnerie et la dépasse de 3 à 4 mètres en formant un tronc de cône (*la colmatura*), dont les génératrices sont inclinées suivant le talus naturel des terres.

Le volume des calcaroni est extrêmement variable : on en construit de 25 à 30 mètres cubes là où l'on peut fondre toute l'année; les dimensions reconnues les meilleures sont de 200 à 300 mètres cubes : dans les districts où les mines sont entourées de terres cultivées et où l'on ne peut fondre que l'hiver, on va jusqu'à 1200 mètres cubes. Les figures 1 et 2 représentent un grand calcarone de 1200 mètres construit à Lercara.

Un calcarone bien entretenu dure plus de dix ans.

Le chargement se fait de la façon suivante :

On dispose en avant de la *morte* une sorte de voûte en pierres calcaires, puis on forme une couche de gros morceaux; par-dessus on étend le minéral, en réservant les gros morceaux pour le centre et disposant les menus à la circonférence : On a soin de ménager vers la circonférence des cheminées verticales au moyen de gros blocs : ces cheminées sont espacées de 0^m,80 environ, les intervalles sont remplis par du menu. La colmatare construite de la même façon, on recouvre le tout d'une couche de *ginese* de 0^m,06 à 0^m,25. On règle l'épaisseur de cette couche d'après la grosseur des menus et l'humidité de la saison.

On met le feu en faisant tomber par les cheminées du bois allumé ou de la paille soufrée. Lorsqu'il est bien pris, ce qui a lieu au bout de 8 à 10 heures, on bouche toutes les ouvertures. Une semaine après l'allumage, on voit paraître à travers la chemise de petits dégagements de vapeur d'eau et d'acide sulfureux. Dès lors, il faut veiller avec soin sur la marche de la fusion, et spécialement sur la température de la *morte*. Il faut que celle-ci soit relativement froide, que la chaleur se propage régulièrement d'arrière en avant du calcarone et de haut en bas. De la sorte le soufre fondu se rend de suite dans les parties les plus froides, où il ne peut brûler. On règle la marche du calcarone en augmentant ou diminuant l'épaisseur de la chemise. On couvre les parties trop chaudes, ou qui sont exposés au vent, on brise les agglomérations produites par une chaleur trop intense, ou par la pluie. Pour activer la combustion, on diminue l'épaisseur de la couverture, on épingle la masse avec un ringard; au besoin, on ouvre quelques trous dans la *morte*.

Si l'on ne prend pas toutes ces précautions il est rare que l'opération arrive à bien.

Si la *morte* est trop chaude, le soufre fondu s'épaissit, ne descend plus et brûle en partie : on y remédie en couvrant la partie antérieure et au besoin en injectant de l'eau dans l'appareil.

Si la masse est trop froide, le soufre se fige, reflue à l'intérieur et brûle.

Quand le bas du calcarone est rempli de soufre, ce qu'on reconnaît facilement en débouchant les ouvertures de la *morte*, on fait couler le soufre dans des moules pyramidaux appelés *gavite* et qui donnent des pains ou *balate* de 50 à 60 kilogrammes. On reconnaît la fin de l'opération par l'arrivée du feu, et par le changement de couleur du soufre, qui devient brun à cause de l'élévation de la température.

Voici, d'après M. Parodi, la durée moyenne d'une opération :

Pour un calcarone de	125 à 150 mètres cubes	l'opération dure	50 à 35 jours.
—	de 500 à 625	—	— 50 à 60 —
—	de 1000 à 1225	—	— 80 à 90 —

Ainsi, en tenant compte du temps nécessaire au refroidissement, et des interruptions dues à ce qu'on ne peut charger pendant les pluies, on trouve que :

1 calcarone de	1225 mètres cubes	ne fera qu'une opération par an :
—	500 à 600	— — 3 fusions
—	250	— — 6 à 8

Il est facile de voir, d'après les calculs établis ci-dessus, que les minerais pauvres doivent donner un rendement très faible au calcarone. En bonne moyenne, la perte pour un minerai à 25 % est 35 % du soufre extrait. Fréquemment on perd 40 %.

PRIX DE REVIENT DU SOUFRE BRUT EN SICILE

D'après M. Parodi, le prix moyen de revient par tonne du minerai extrait par tonne pour toute l'île était vers 1875 :

Abatage.	1 ^{fr} 45
Extraction.	1,68
Huile et outils.	0,35
Mise en tas.	0,42
Entretien des travaux.	0,49
Épuisement.	0,17
Surveillance.	0,23
Frais généraux.	0,48
Impôt.	0,57
Amortissement.	0,12
	<hr/>
	5,72

Ces chiffres sont établis pour une *solfare* dont les travaux atteindraient une profondeur de 40 à 50 mètres, ayant peu d'eau à épuiser et produisant annuellement de 4000 à 5000 mètres cubes de minerai.

Le prix de revient de la fusion, rapporté aux 400 kilogrammes de soufre est le suivant, en admettant un rendement de 14 %.

Chargement et déchargement des calcaroni.	0,28
Frais de fusion (main d'œuvre et fournitures).	0,12
Frais généraux (entretien, amortissement, surveillance).	0,07
	<hr/>
	0,47

Le prix du quintal de soufre sur les mines serait donc :

700 kilos de minerai à 5 fr. 72 pour 1000.	4,00
Fusion.	0,47
Redevance au propriétaire du sol.	1,68
	<hr/>
	6,15

On peut estimer que, par la méthode d'extraction usitée, on perd les trois cinquièmes du minerai existant dans les gisements ; la perte au calcarone étant de plus que 35 % du soufre contenu, la quantité de soufre produite n'est au maximum que 0,26 du soufre existant et qu'on pourrait obtenir par des méthodes rationnelles d'exploitation et de traitement.

LIQUÉFACTION DU SOUFRE PAR LA VAPEUR.

Nous venons de voir quelle perte entraîne l'habitude d'employer comme combustible le soufre d'une partie du minerai. On a essayé d'utiliser un combustible étranger ; mais, comme le chauffage de toute la masse par un foyer extérieur présente de grandes difficultés, on a eu recours à un agent intermédiaire, la vapeur d'eau sèche ; l'emploi de cet agent se répand partout où le combustible n'est pas trop coûteux.

Voici la description de l'appareil le plus répandu (pl. 2, fig. 3).

Il se compose de l'appareil de fusion, qui est fixe et d'un creuset mobile destiné à recevoir le soufre.

La partie fixe est formée d'une enveloppe verticale cylindrique en tôle, de 1^m,20 de diamètre et 3 mètres de hauteur, portée sur quatre colonnes de fonte et rivée à ses deux extrémités sur deux cornières en fonte.

La cornière supérieure porte trente-huit boulons à rotule qui servent à serrer sur un joint en caoutchouc un couvercle en fonte que l'on peut manœuvrer au moyen d'un palan roulant sur un rail placé au-dessus. La couronne inférieure porte quarante quatre échancrures destinées à recevoir les boulons qui fixent le creuset mobile. A l'intérieur, est un tube perforé en tôle, dont la conicité varie avec la nature du minerai, de 1 mètre de diamètre moyen : il est ouvert à la partie supérieure et fermé en bas par une grille en deux pièces pouvant se mouvoir autour des charnières *aa*, et maintenues par des crochets.

L'enveloppe est pourvue d'une vanne d'arrivée de vapeur, d'un robinet d'échappement pour l'eau condensée, d'un robinet de purge pour l'air et d'un manomètre.

La partie mobile se compose d'un creuset en fonte entouré d'une chemise en tôle avec fond plat en fonte : le tout est rivé à une cornière de fonte portant les 44 boulons nécessaires pour relier le creuset à la chaudière de fusion. Les boulons desserrés, le creuset vient reposer sur un truc qui se meut sur deux rails.

Le minerai est apporté par des wagonnets roulant sur une voie supérieure. On charge 5500 kilogrammes par opération, en mettant d'abord de gros morceaux, puis on pose le couvercle, on fixe le creuset, et on donne la vapeur. Lorsque l'air est chassé, on ferme la purge, et on amène la pression à atteindre 4 kilogrammes environ. Voici, d'après M. Ledoux, la durée d'une opération à la mine de Lercara.

Pression dans la chaudière.	4 ^{atm} , 5
A 2 ^h ,45 mise en pression	1 , 25
3,	2
3, 15.	2 , 40
3, 30.	3 , 50
3, 37.	3 , 75

On a laissé la pression encore trois quarts d'heure pour achever la fusion du soufre.

La fusion terminée, on ferme l'arrivée de la vapeur, et on met l'appareil en communication avec le suivant, pour utiliser une partie de la vapeur; on ouvre le trou de coulée et l'on fait tomber le soufre dans les moules. Puis on ferme la communication avec l'appareil voisin, on ouvre les purges et l'on déboulonne le couvercle et le creuset; celui-ci est enlevé et remplacé par un wagonnet où l'on fait tomber le minerai épuisé en décrochant les grilles mobiles. L'appareil est dès lors prêt pour une nouvelle opération.

Ce mode de traitement convient bien pour les minerais à gangue compacte, il entraîne alors une perte de 2% au plus: mais, lorsque la gangue est très argileuse et le minerai menu, la masse est empâtée par la vapeur d'eau et le soufre se sépare mal.

La durée totale d'une opération est de trois heures environ. On peut donc traiter 24 tonnes de minerai par 24 heures.

Un appareil ainsi monté revient environ à 5000 francs, les chaudières et la part de bâtiments à environ autant.

L'appareil étudié par M. Ledoux consommait 85 kilogrammes de houille par opération; le calcul suivant montre qu'on peut diminuer beaucoup la consommation de combustible, en évitant, par des enveloppes, les pertes inutiles de chaleur: la température finale étant 145°, un minerai calcaire, pareil à celui que nous avons pris déjà pour type, utilise pour la fusion du soufre:

$$220(105 \times 0,205 + 9,57 + 50 \times 0,234) + 750 \times 130 \times 0,215 + 50(606,5 + 0,55 \times 145 - 15)$$

soit 60,540 calories par tonne.

Or, en admettant une vaporisation de 7 kilogrammes d'eau par kilogramme de charbon, on consomme par tonne de minerai 170 kilogrammes de vapeur d'eau apportant 170 (606,5 + 0,305 × 145 - 15) = 108 210 calories.

Il y a donc une perte de 47 580 calories, dont on peut économiser une grande partie en enveloppant les appareils et utilisant l'eau condensée à réchauffer l'eau d'alimentation.

Le prix de fusion à Lercara était le suivant:

	Par tonne de minerai	Par 100 kilog. de soufre
Main-d'œuvre des machinistes	0 ^{fr} ,17	0 ^{fr} ,08
— de l'appareil	0,85	0,43
Charbon 24 ^{kg} ,3 à 58 fr. la tonne	1,18	0,59
Eau d'alimentation 191 l. à 4 ^{fr} ,2 le m. c. .	0,71	0,55
Entretien	0,29	0,15
Surveillance	0,10	0,09
Amortissement au 1/5	0,57	0,18
	3,67	1,87

non compris la prime du brevet.

La planche 2, fig. 4 indique une autre disposition due à M. Thomas.

On voit que, dans un autre pays que la Sicile, et une fois les brevets périmés,

on pourrait compter sur un prix de fusion de 2^{fr},55 par tonne de minerai ou de 1^{fr},22 par 100 kilogrammes de soufre. Le prix de fusion par 100 kilogrammes de soufre serait donc supérieur au prix obtenu par la méthode au calcarone; mais le prix vrai ne doit pas être établi ainsi, car dans la méthode au calcarone on perd au minimum 35 % du soufre, dans la méthode à la vapeur environ 2 à 5 % : on a donc environ 30 % du soufre pour rien.

En définitive, le procédé de fusion par la vapeur est adopté dans les Romagnes et en Silésie.

EXTRACTION DU SOUFRE PAR DISTILLATION.

Le soufre accompagné de matières bitumineuses comme celui des Romagnes donne, par fusion au calcarone, un produit noir (*zolfo nero*), déprécié dans le commerce, bien qu'il ne contienne que 2 ou 5 % de matières bitumineuses; on le purifie par distillation.

On emploie également la distillation quand le minerai est trop pauvre pour être traité au calcarone. Il est douteux que cette dernière opération soit très productive.

La distillation se fait dans des appareils appelés *doppioni*; ces appareils anciennement en terre, sont presque partout en fonte aujourd'hui (pl. 2, fig 5).

Le fourneau contient d'habitude 6 cornues de 450 litres environ placées sur deux rangs l'une à côté de l'autre et chauffées par un foyer commun établi à la base.

Ces cornues se chargent et se déchargent par un couvercle établi sur le col de l'appareil et soigneusement luté pendant l'opération. Chaque cornue est munie d'une allonge en fonte qui aboutit à un récipient refroidi par un filet d'eau qui, ramenant le soufre à 150° environ, le fait couler dans un petit bassin ouvert au pied du fourneau, et où il est puisé pour être versé dans des moules en marbre.

Un atelier de 6 cornues revient à environ 8000 francs. Il produit par 48 heures 5000 kilogrammes de soufre.

Les cornues durent trois cents jours de travail effectif.

On peut compter sur une perte de 6 à 9 % de soufre pendant le raffinage et le transport. La perte est naturellement plus grande quand on traite le minerai brut et non pas le *zolfo nero*.

Pour se rendre compte des causes de perte, il convient d'étudier la composition des gaz qui s'échappent des cornues. Au début il sort de l'air et de la vapeur d'eau : puis, quand apparaissent les premières vapeurs de soufre, il reste encore de l'oxygène qui brûle une quantité équivalente de soufre. Le minerai contenant presque toujours des sels hydratés de protoxyde de fer, celui-ci se transforme, sous l'action de la chaleur, en sesquioxyde, en dégageant de l'hydrogène, qui produit de l'acide sulfhydrique. Enfin les matières bitumineuses qui, surtout en Romagne, accompagnent le minerai de soufre, se décomposent et déterminent la production de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré. Ajoutons encore que bien rarement toute la masse du minerai a

été portée au dessus de 450°, et qu'on voit souvent la gangue prendre feu lorsqu'on l'extrait des cornues.

Il est probable qu'une disposition analogue à celle des cornues à gaz serait bien préférable.

EXTRACTION DU SOUFRE PAR DISSOLUTION AU MOYEN DU SULFURE DE CARBONE.

A Swoszowice où l'on extrait le soufre des gros fragments par l'action de la vapeur, on trie les menus qui pourraient boucher les chaudières, et, comme ce sont souvent les parties les plus riches, on les épuise au moyen du sulfure de carbone. Ce réactif est préparé sur place par les méthodes ordinaires. L'opération se fait dans un appareil analogue à celui que M. Moussu a construit pour l'extraction des huiles et graisses (fig. 6, pl. 2).

Le minerai est placé sur une grille dans des filtres B en tôle de fer à doubles parois ayant 2 mètres de hauteur. Ces filtres ont un trou d'homme de chargement à la partie supérieure et un de défournement au niveau de la grille.

Le sulfure de carbone est contenu dans un récipient A en communication avec un condenseur par surface C. Ce récipient a autant de valves qu'il y a de filtres.

Une fois un filtre chargé et clos, on ouvre les valves C, puis, en déterminant une raréfaction de l'air au moyen du tube *g*, on fait pénétrer le sulfure de carbone par le bas. Le plus souvent, au lieu d'opérer ainsi isolément dans chaque filtre, on fait un épuisement méthodique : alors le sulfure pur passe d'abord sur du minerai presque épuisé, sort par le haut du premier filtre, rentre par le bas dans un second filtre contenant des matières plus riches, etc.; de la sorte, il sort du dernier filtre presque saturé. Il faut cinq filtres, dont quatre en travail et un en vidange ou remplissage. Du dernier filtre, le sulfure se rend par le tube plongeur *f* dans la chaudière D chauffée par un serpentin à vapeur : il s'y vaporise, retourne au condenseur C et abandonne le soufre dissous que l'on soutire de temps en temps par le robinet *h*.

Lorsqu'un filtre doit être retiré de la batterie, on fait remonter, par pression d'air, le sulfure de carbone qu'il contient dans le réfrigérant; puis, fermant les robinets *c* et *e*, on chauffe à la vapeur l'enveloppe et l'intérieur même du filtre. La vapeur d'eau chargée de sulfure de carbone va au réfrigérant par le tube *r*.

D'après M. Stanislas Mrowec, on laisserait à peine 0,5 % de soufre dans les menus ainsi traités, et la perte en sulfure de carbone ne dépasserait pas 0,8 %.

CLASSIFICATION DES SOUFRES BRUTS EN SICILE.

On distingue le soufre en sept qualités, d'après l'aspect et non d'après l'analyse :

- 1^{re} qualité. Soufre presque pur.
- 2^e vantaggiata. Premier choix

- Buona. D'une belle couleur jaune, mais contient de 4 à 5 % d'impuretés.
- Corrente. Jaune sale, plus impure et moins homogène que la précédente.
- 3^e vantaggiata. Jaune brun, teintée par des matières bitumineuses.
- Buona. Brun clair, assez homogène.
- Corrente. Brun, structure grossière et peu homogène.

C'est la troisième qualité que l'on emploie pour la fabrication de l'acide sulfurique.

Comme le fabricant d'acide sulfurique n'a pas besoin de soufre soumis au raffinage, nous n'entrerons dans aucun détail au sujet de cette branche d'industrie.

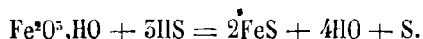
3^e DIVISION

SOUFRE PROVENANT DE L'ÉPURATION DU GAZ D'ÉCLAIRAGE

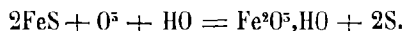
Lorsqu'on distille la houille, le soufre qu'elle contient se dégage à l'état de sulfhydrate d'ammoniaque et de sulfo cyanure d'ammonium. Pour séparer ces impuretés, on fait passer le gaz dans des caisses d'épuration contenant un mélange, dit masse de Laming, consistant en sulfate de chaux et oxyde de fer hydraté rendu perméable par de la sciure de bois.

Ce mélange contient de 3 à 400 kilogrammes de sulfate de fer cristallisé pour 1 mètre cube de sciure et la quantité de chaux suffisante pour précipiter tout l'oxyde de fer. Sous l'action de l'air humide, il se fait du sulfate de chaux et du protoxyde de fer qui se transforme rapidement en sesquioxyde hydraté.

L'ammoniaque du gaz forme du sulfate d'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré donne du protosulfure de fer :



La matière devient peu à peu noire et inactive, elle doit être alors revivifiée. A cet effet, on la retire des épurateurs, on l'humidifie, et on l'étale en couches minces à l'air. Le fer se trouve ramené à l'état de sesquioxyde hydraté, tandis que le soufre se sépare et diminue la porosité de la masse, de telle sorte que celle-ci ne peut être employée que quarante ou cinquante fois ;



Après ce nombre de révivifications, la masse contient de 40 à 65 % de soufre.

On a proposé d'employer la matière d'épuration hors de service pour la fabrication de l'acide sulfurique, en la brûlant dans des fours à étages, mais la quantité d'acide carbonique fournie par la sciure gêne beaucoup la marche des chambres.

Dans un certain nombre d'usines anglaises, on emploie le peroxyde de fer hydraté du Danemark ou de Norvège; on ne retient ainsi que l'hydrogène sulfuré, mais on a un résidu facilement utilisable pour la fabrication de l'acide sulfurique.

M. Davis a publié dans les *Chemical News* l'analyse de différentes masses d'épuration.

	HYDRATE DE FER PRÉCIPITÉ	LIMONITE	SULFATE DE FER	OXYDE DE FER DE MAUVAISE QUALITÉ
Soufre.	62,44 - 67,18	48,76 - 57,44	48,76 - 55,44	32,42 - 42,16
Hydrate de sesquioxyde de fer	17,74 - 19,56	15,96 - 26,42	5,04 - 6,84	8,72 - 20,40
Sciure de bois	1,98 - 4,72	1,14 - 3,72	1,04 - 3,24	2,16 - 9,76
Carbonate de chaux	» - 1,04	» - 1,75	»	» - 10,56
Sulfocyanure d'ammonium	1,99 - 2,74	0,94 - 1,95	1,98 - 3,41	1,18 - 4,72
Ferrocyanure —	traces	traces - 0,21	0,27 - 0,64	traces - 0,44
Bleu de Prusse.	»	traces - 0,17	traces - 1,74	traces - 0,64
Sulfate de chaux	»	»	traces - 1,74	traces - 3,23
Sulfate d'ammoniaque.	»	»	12,78 - 16,72	» - 1,44
Matières goudronneuses.	0,72 - 1,22	0,92 - 1,14	0,72 - 1,18	0,55 - 1,04
Matières insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu.	3,66 - 5,74	9,74 - 11,42	7,82 - 12,68	12,12 - 20,71
Humidité et perte.	4,72 - 5,76	7,22 - 10,82	7,98 - 9,22	7,49 - 53,41

De pareils résidus peuvent être facilement appliqués à la fabrication de l'acide sulfurique, sauf celui de la dernière colonne à cause de sa teneur en carbonate de chaux, corps qui, dans les fours, se transformerait en sulfate de chaux au détriment du fabricant.

On commence par épuiser la masse par l'eau pour extraire les produits ammoniacaux dont la valeur est considérable, puis la masse séchée est brûlée dans des fours à étages.

Les usines de Londres et de Liverpool livrent plus de 10 000 tonnes de soufre ainsi obtenu.

Pour extraire le soufre des masses d'épuration trop chargées de sciure pour être brûlées directement, on avait proposé de traiter la masse par le sulfure de carbone, mais le produit était très impur.

M. Gerlach a breveté un procédé fondé sur la distillation du soufre dans la vapeur d'eau surchauffée à la pression ordinaire. La masse, épuisée par l'eau, est disposée sur des plaques de tôle perforées dans une cornue en fonte, analogue aux cornues à gaz, reliée par le fond à un appareil surchauffeur, et communiquant par sa tête avec un barillet (fig. 7, pl. 2). Lorsque la cornue a atteint la température de 160°, on pousse le feu et on injecte la vapeur qui entraîne le soufre vaporisé. Celui-ci se condense dans le barillet, tandis que le restant de la vapeur d'eau achève de se refroidir dans un barboteur formant joint hydraulique et communiquant par le trop-plein avec le barillet. On obtient ainsi du soufre d'un beau jaune exempt de matières goudronneuses.

4^e DIVISION

SOUFRE EXTRAIT DES MARCS DE SOUDE

Un désavantage du procédé Leblanc pour la fabrication de la soude, est la perte de tout le soufre contenu dans le sulfate de soude. Ce soufre reste en effet presque tout entier dans les résidus du lessivage de la soude brute (marcs de soude, sodaschlamm ou sodoascher, tankwaste).

Ces résidus sont restés longtemps sans utilisation et s'accumulaient autour des soudières, constituant pour les industriels une cause permanente d'ennuis, par suite de leurs émanations et des écoulements de liqueurs sulfureuses qui se produisaient lors des pluies.

Le tableau ci-contre donne, d'après M. Chance¹, la composition des marcs de soude d'un certain nombre d'usines anglaises travaillant les unes à la main, les autres au four tournant.

Le plus souvent, ces marcs de soude sont employés comme remblais; on a soin de les tasser fortement, de façon à ralentir le plus possible l'arrivée de l'air. Malgré les précautions prises, la masse s'échauffe toujours, et des réactions chimiques intenses se passent à l'intérieur.

L'oxygène et l'acide carbonique attaquent le sulfure de calcium et produisent du carbonate de chaux et du soufre libre; celui-ci peut s'enflammer, si l'accès de l'air est facile et active les réactions: il se dégage alors des torrents d'acide sulfureux.

D'autre part, l'acide carbonique et l'eau décomposent le sulfure de calcium en produisant du carbonate de chaux et de l'acide sulfhydrique, qui rend le sulfure de calcium soluble en le transformant en sulphydrate de sulfure. Le soufre libre agit sur ces dissolutions pour former des polysulfures solubles qui empoisonnent les nappes souterraines et les cours d'eau qu'ils atteignent.

M. Mactear trace² le tableau suivant des embarras causés par les résidus:

« Les tas de charrées de l'usine de Saint-Rollox avaient été accumulés depuis quarante ans, principalement à la surface d'une ancienne tourbière qui s'était formée dans un bassin naturel de grès. Cette vaste tourbière reçoit plusieurs sources qui, coulant sous les charrées, se chargent de sulfures solubles et donnent naissance à un fort ruisseau de ce qu'on appelle communément les *eaux jaunes*, composé complexe de sulfures de calcium chargés de soufre en dissolution. Ces eaux étaient réunies depuis nombre d'années avec le drainage naturel du sol dans un collecteur appelé le « Pinkston Burn » qui traverse à couvert une partie considérable de Glasgow et va tomber dans la rivière Kelvin près de sa jonction avec la Clyde. Ce collecteur reçoit également nombre

1. *Journal of the Society of chemical Industrie*, 1882, p. 266.

2. *On regeneration of the sulfur as conducted at the works*, of MM. Ch. Tennant and Co, St. Rollox, by the Mactear's process, p. 6.

COMPOSITION DES MARCS DE SOUDE

MÉLANGE POUR SOUDE BRUTE	CASSEL ET C ^e	BRITISH ALKALI WORKS	NETHAN CHEMICAL WORKS	RADCLIFFE CHEMICAL WORKS	JARROW CHEMICAL C ^e	TENNANT (<i>Glasgow</i>)	MUSPRATT (<i>Widness</i>)	GAMBIE (<i>St-Helens</i>)	CHANCE FRÈRES (<i>Oldbury</i>)
	REVOLVER	REVOLVER	REVOLVER	REVOLVER	REVOLVER	REVOLVER	MAIN	MAIN	MAIN
Sulfate de soude	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	»	»	100,0	100,0
Calcaire	86,0	86,0	95,5	105,0	100,0	»	»	105,0	105,0
Charbon	40,42	40	55,4	55,33	57,0	»	»	57,5	65,0
COMPOSITION DES MARCS :									
NaO, CO ²	3,16	2,57	»	0,45	»	»	»	5,69	1,97
NaO	»	»	1,47	»	»	1,17	»	»	»
NaO, HO	»	»	»	»	1,18	»	»	»	»
CaO, CO ²	21,40	28,10	20,07	58,14	27,92	28,41	55,26	23,64	56,92
CaO, HO	traces	»	5,92	7,62	8,60	4,90	»	8,82	8,83
CaS	56,89	55,77	52,05	47,97	40,16	59,62	44,75	58,67	57,90
CaO, S ^e O ²	1,07	»	»	»	»	1,19	»	2,85	0,68
CaO, SO ²	traces	»	traces	»	»	»	»	»	»
CaO, SiO ²	traces	»	»	»	2,96	2,15	5,76	0,91	0,20
CaO, SiO ³	3,53	1,47	»	»	12,53	»	4,19	4,19	»
Charbon	7,20	9,62	15,69	0,30	»	8,05	5,72	5,86	7,04
MgO, CO ²	»	»	»	»	»	1,55	»	0,98	»
MgO	»	»	0,60	»	2,15	»	0,42	»	traces
AlPO ³	1,02	0,74	1,98	»	2,15	8,62	2,45	1,01	0,54
FeS	1,65	1,16	1,16	5,74	0,29	0,70	»	2,45	2,44
Fe ² O ³	»	»	»	»	»	»	1,64	»	»
SiO ² combiné	»	»	1,50	»	»	»	»	»	1,34
Sable	2,82	0,89	2,09	2,51	0,66	3,98	6,00	7,41	4,79
	98,53	98,52	100,51	100,73	99,06	100,10	100,00	100,56	99,47
Soufre total	26,53	24,29	25,52	22,66	17,94	18,84	20,75	19,47	18,01
Soufre utilisable	25,28	25,87	25,10	21,50	17,85	17,59	19,87	17,17	16,83
Taux de soufre utilisable % de total .	96,02	98,27	98,21	94,00	99,79	95,56	95,85	88,19	93,29

d'eaux industrielles, en particulier des eaux de distilleries dont l'acidité donnait naissance à des dégagements d'hydrogène sulfuré fort incommodes et qui excitaient à bon droit les plaintes du public.

« On s'efforça d'éviter ces ennuis en interceptant les sources qui étaient supposées exister sous les tas : un puits fut percé jusqu'au rocher, et une série de galeries rayonnant jusqu'à une distance de 275 mètres drainèrent les eaux de sources que l'on pompa nuit et jour. L'écoulement d'eaux jaunes persista cependant : il sortait encore par vingt-quatre heures 135 mètres cubes, marquant de 8 à 10° Baumé.

« Les pluies donnant à Glasgow une tranche d'eau d'environ 1^m,066 par an, et 1 millimètre d'eau correspondant à 10 mètres cubes par hectare, si l'on suppose que la moitié de l'eau tombée traverse la masse des charrières, il résulte que le drainage des eaux pluviales est d'environ 10 660 mètres cubes par hectare et, comme les tas couvraient 4 hectares, il s'ensuit que les pluies déterminaient à elles seules un écoulement journalier d'au moins 115 mètres cubes.

« En 1864, on posa un tuyau de fonte de 22 centimètres de diamètre allant directement à la Clyde. Un grand réservoir fut établi pour emmagasiner les liquides, que l'on faisait ensuite écouler quand ils étaient étendus par les eaux pluviales.

« Toutefois, ce n'était que déplacer le lieu où s'exerçaient les dégâts et les diminuer : des plaintes sérieuses s'élevèrent sur l'odeur des liquides et sur l'attaque du cuivre des navires circulant sur la Clyde. Le professeur Anderson fit une enquête et soumit un long et intéressant rapport aux inspecteurs de la Clyde en 1865, et dès lors, d'année en année, les autorités exercèrent sur MM. Tennant une pression énergique pour les forcer à adopter tous les progrès permettant de mettre fin à cet état de choses. »

Pour éviter tous ces dégâts et tirer parti du soufre perdu, on a fait depuis une vingtaine d'années de nombreux essais de régénération du soufre, en s'attachant soit à l'extraire sous forme solide, soit à l'employer directement à la fabrication de l'acide sulfurique. Comme, rien qu'en Angleterre, certaines industries, et notamment la fabrication du sulfate d'ammoniaque, demandent une quantité d'acide au soufre qui constitue à peu près le huitième de la production totale de l'Angleterre, on entrevoit un certain avenir pour cette industrie, qui pourra, dans une certaine mesure, permettre au procédé Leblanc de prolonger la lutte contre le procédé à l'ammoniaque, en diminuant le prix de revient de la soude brute, partout où l'on n'aura pas avantage à écouler d'une autre façon l'acide chlorhydrique.

Le traitement qui paraît le plus simple consiste à attaquer les marcs de soude par l'acide chlorhydrique étendu et à brûler l'hydrogène sulfuré produit pour le transformer en acide sulfureux, et utiliser ce gaz directement à la fabrication de l'acide sulfurique. Mais, en se reportant à la composition des marcs de soude, on voit que pour 1 équivalent d'hydrogène sulfuré dégagé ou d'acide sulfurique produit, il faudrait, à cause de la présence du carbonate de chaux (40 à 100 % du poids de NaS) employer 1,4 à 2 équivalents d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire beaucoup plus que ce que fabrique la soudière. Il

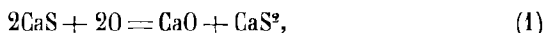
y a donc impossibilité matérielle, si l'usine traite pour la soude tout le sulfate de soude qu'elle produit, impossibilité financière dans tous les cas, car l'acide chlorhydrique et le chlorure de chaux deviennent les produits les plus rémunérateurs des anciennes soudières, le sel de soude étant tombé à la valeur d'un sous-produit.

M. Gossage avait proposé, pour tourner la difficulté, de décomposer les marcs de soude par l'acide carbonique, de brûler l'hydrogène sulfuré; et, comme l'acide sulfureux étendu était trop dilué pour être traité directement dans les chambres de plomb, il avait imaginé de le faire absorber par l'eau dans une tour à coke et de le chasser ensuite en chauffant cette eau vers 65° : ce procédé compliqué n'a pas d'application.

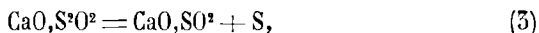
Procédés Schaffner et Mond. — MM. Schaffner et Mond ont imaginé presque simultanément un procédé d'extraction du soufre, qui a été appliqué industriellement depuis 1863. Les deux inventeurs s'attachent à déterminer par une oxydation partielle la transformation du soufre en sulfures solubles et hyposulfites et à traiter ce mélange par un acide qui met le soufre en liberté. De la sorte on élimine le carbonate de chaux resté insoluble et la quantité d'acide chlorhydrique à employer se trouve très notablement diminuée.

Voici, d'après M. Schaffner, la série des réactions qui se produisent pendant l'oxydation :

L'oxygène de l'air commence par transformer le monosulfure de calcium en bisulfure et hyposulfite :

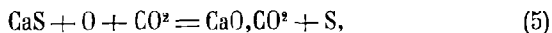


La réaction va plus loin, sans doute à cause de la chaleur dégagée,

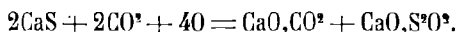


Il se forme donc du sulfite, du sulfate de chaux et du soufre libre. Ces deux derniers corps sont : l'un inerte, l'autre insoluble, et par suite perdu pendant le lessivage.

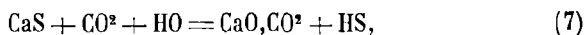
L'acide carbonique intervient également :



d'où perte de soufre,



Enfin l'eau joue également son rôle :



Enfin il peut se produire quelques oxysulfures cristallisés.

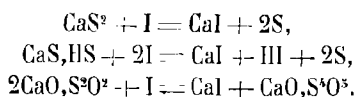
En résumé, sous l'action de l'air humide, le sulfure de calcium insoluble se transforme en soufre libre, sulfite de chaux, sulfate de chaux presque perdus et en sulphydrate et polysulfures de calcium et en hyposulfite de chaux : la proportion de ce dernier corps est d'autant plus grande que l'oxydation est plus avancée. On doit s'attacher à obtenir deux équivalents de soufre se dégageant sous forme d'hydrogène sulfuré, contre un sous forme d'acide sulfureux, tout en évitant la production de sulfite et de sulfate de chaux.

Pour se rendre compte de l'état de la masse oxydée, on en lessive rapidement une partie, et on analyse les *eaux jaunes* obtenues. Voici, d'après M. Jurish, le mode d'analyse le plus rapide.

On traite 3^{cc},2 de lessives par l'acétate de soude et assez de sulfate de zinc pour précipiter le soufre du sulphydrate et du sulfure : on étend à 200 centimètres cubes, on filtre et on détermine sur 100 centimètres cubes, au moyen d'une dissolution déci-normale d'iode (12^{gr},68 par litre) et d'amidon, le taux en hyposulfite : le titre obtenu multiplié par 2 donne le poids d'hyposulfite contenu dans l'échantillon ; soit x le double du volume d'iode employé.

D'autre part, on oxyde par la liqueur d'iode un deuxième échantillon de 3^{cc},2 sans traitement préliminaire : l'iode employé correspond à la totalité des composés sulfurés. Par différence, on a la quantité d'iode détruite par les polysulfures et le sulphydrate. On décolore par une goutte d'hyposulfite et on dose au moyen de la liqueur déci-normale de soude l'acide iodhydrique formé : soit z le nombre de centimètres cubes de cette liqueur.

En considérant comme bisulfure tous les sulfures de calcium, les réactions de l'iode sont les suivantes :



Un centimètre cube d'iode déci-normal (0^{gr},0127) correspond donc

à 0 ^{gr} ,0152	CaO,S ² O ²	contenant	0 ^{gr} ,0064	de soufre,
à 0 ^{gr} ,00265	CaS,HS	»	0 ,0016	»
à 0 ^{gr} ,0052	CaS ²	»	0 ,0052	»

Enfin, un centimètre cube de liqueur déci-normale de soude correspond

à 0 ^{gr} ,0053	CaS,HS	contenant	0 ,0052	de soufre.
-------------------------	--------	-----------	---------	------------

Appelons A le nombre de grammes de soufre sous forme d'hyposulfite,

B	»	»	»	bisulfure,
C	»	»	»	sulphydrate,

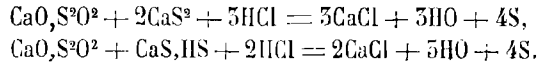
contenus dans les 3^{cc},2 d'eaux jaunes, on a :

$$\begin{aligned} \text{A} &= 0,0064 \times x, \\ \text{B} &= 0,0052 (y - 2z - x), \\ \text{C} &= 0,0016 \times 2z \\ \hline \text{S}_1 &= \text{A} + \text{B} + \text{C} = 0,0052 (x + y - z). \end{aligned}$$

On a donc de suite le poids total S_1 de soufre contenu dans un litre d'eaux jaunes, sous forme éliminable par l'acide chlorhydrique étendu.

Mais encore faut-il qu'il puisse être obtenu sans perte d'hydrogène sulfuré ou d'acide sulfureux.

Or, les proportions relatives nécessaires sont indiquées par les deux équations suivantes :



Un équivalent d'hyposulfite exigeant 0,5 équivalent d'iode,

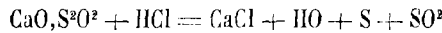
» de bisulfure » 1 » »
 » de sulphydrate » 2 » »

on voit qu'on doit avoir $5x = y$

$$\text{ou } A = \frac{B}{2} + C,$$

pour que l'opération soit parfaitement réussie.

Si l'oxydation a été poussée trop loin, on a un excès d'hyposulfite qui, traité par l'acide chlorhydrique, dégagera la moitié de son soufre sous forme d'acide sulfureux :



dans ce cas on trouve $5x > y$ ou $A > \frac{B}{2} + C$.

La quantité de soufre régénéré par le traitement ultérieur est

$$S_2 = S_1 - \frac{1}{2} \left(A - \frac{B}{2} - C \right) = 0,0052 \left(\frac{5}{4}y - \frac{1}{4}x - z \right)$$

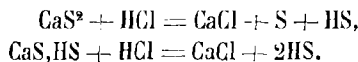
et la quantité de soufre régénéré par litre de liqueur est :

$$\frac{5}{4}y - \frac{1}{4}x - z \text{ ou } x + y + z - \frac{1}{4}(5x - y).$$

Si, au contraire, la réaction n'est pas assez avancée, on a

$$5x < y,$$

on perd la moitié du soufre du bisulfure et la totalité du soufre du sulphydrate en excès ; en effet on a :



Or, comme chaque centimètre cube d'iode en excès de y sur $5x$ correspond

à 0^{gr},0016 de soufre, sous forme de sulphydrate, ou à 0^{gr},0052 sous forme de bisulfure; la différence $y - 5x$ représente dans les deux cas $y - 5x$ grammes de soufre contenus sous forme de composés basiques en excès, quelle que soit leur formule, et le rendement par litre sera :

$$x + y + z - \frac{1}{2} (y - 5x).$$

Procédé Mond. — M. Mond oxyde directement dans les lessivoirs les marcs de soude sous une pression de 10 à 12 centimètres de mercure. Cette première opération se fait au moyen d'un courant d'air puisé dans un carneau à fumée, de façon qu'il contienne de l'acide carbonique, et à raison de 80 à 90 litres par minute, et par 50 kilogrammes de charrées sèches. La température s'élève à 140°. Au bout de dix à douze heures, il lessive les résidus; les liqueurs contiennent principalement des polysulfures et un peu d'hyposulfite de chaux. On arrête le lavage lorsque les eaux qui marquaient 12° B^e tombent à 7° : une seconde oxydation suivie d'un lessivage, fournit des eaux principalement chargées d'hyposulfite. On épuise jusqu'à 1,5 à 2° B^e.

Les deux dissolutions sont convenablement mélangées, puis amenées dans une grande cuve en bois munie d'un agitateur et chauffée par un jet de vapeur, à la température de 60° à 65°. L'acide chlorhydrique arrive dans la cuve par un tuyau tout voisin. La décomposition est instantanée. A cause de sa légèreté, le soufre précipité se rassemble dans l'axe de la cuve, tandis que les liqueurs épuisées s'écoulent par un trop-plein partant du bas. On vérifie que la cuve contient toujours un léger excès d'acide, en prélevant un échantillon du liquide sortant du trop-plein et y versant avec une burette de la liqueur jaune : la deuxième goutte doit donner un précipité grisâtre de soufre et de sulfate de fer.

Il est très rare que le dosage soit assez exactement fait pour qu'il ne se dégage pas un peu d'hydrogène sulfuré.

Voici les rendements en soufre régénéré de cinq usines anglaises ¹.

	Soufre régénéré. tonnes	Taux % par rapport au soufre total.	Dépense en acide chlorhy- drique pour 1 tonne de soufre.	Dépense en HCl. kil.
1	6800	30	3,5 D1,14 = 18° B ^e	994
2	1600	27-30	4 1,125 = 16°	1000
3	5250	25-30	4 à 4,5 1,14 = 18°	1207
4	5050	?	4 1,15 = 19°	1216
5	3275	17	?	»

Moyenne 1000 kilogr.

Le meilleur rendement est de 30 pour % du soufre total. A la suite d'essais

1. Chance, *Journal of the Society of the Arts*, 1882, p. 728.

en petit, M. Mond estimait le prix du traitement à 50 francs par tonne de soufre régénéré, l'acide chlorhydrique n'entrant pas pour une valeur : en réalité le prix est sensiblement quadruple.

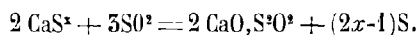
Procédé Schaffner. — Le procédé Schaffner permet de réduire beaucoup la dépense en acide chlorhydrique, et d'éviter tout dégagement d'hydrogène sulfuré :

Sa méthode repose sur les principes suivants :

Si dans une liqueur contenant des polysulfures et de l'hyposulfite, on verse un acide, les polysulfures sont décomposés les premiers et donnent un dégagement d'hydrogène sulfuré et un dépôt de soufre.

Après décomposition complète des polysulfures, l'acide attaque l'hyposulfite ; il se dégage de l'acide sulfureux et il se dépose du soufre.

Enfin une dissolution de polysulfure traitée par l'acide sulfureux donne de l'hyposulfite et un dépôt de soufre :



Les marcs de soude épuisés sont mis en tas à l'air : ils s'échauffent peu à peu spontanément et forment des polysulfures et de l'hyposulfite. Au bout de quelques semaines, on procède à un retournement à la pelle, lorsque la surface extérieure a pris une teinte vert jaunâtre, puis après vingt-quatre heures d'exposition à l'air, on lessive. On a une dissolution principalement chargée de polysulfures. Le résidu est traité dans les lessivoirs mêmes par un courant d'air chaud sous pression. Le premier lavage ayant rendu la matière plus poreuse, l'oxydation va rapidement et il se fait beaucoup d'hyposulfite. On lave au bout de huit à dix heures, et on répète les oxydations deux ou trois fois.

Les lessives obtenues sont réunies ensemble dans les proportions indiquées ci-dessus, puis soumises à un traitement méthodique par l'acide chlorhydrique.

Le traitement se fait dans des vases clos en fonte, grès inattaquable, ou lave de Volvic. Ces vases sont accouplés deux à deux, et disposés pour être chauffés à la vapeur ; ils agissent alternativement, l'un comme producteur d'acide sulfureux, l'autre comme régénérateur de soufre.

Les figures 8 et 9, pl. 2 représentent deux de ces vases, dont l'un en coupe.

Les liqueurs arrivent par le tuyau *l* ; on les introduit au moyen d'un tube de caoutchouc par les tubulures *q* ou *q'*. Les tuyaux plongeurs *T, T'* servent à l'introduction de l'acide chlorhydrique, les tuyaux *c* et *d*, partant du dôme d'une chaudière, aboutissent par un plongeur au fond de l'autre : le tuyau *b* est un tuyau d'échappement, *r* un tuyau de vapeur : *e, e'* sont des robinets d'épreuve : *O, O'* des trous d'homme pour la vidange.

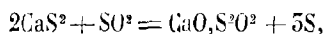
Pour mettre l'appareil en route, on alimente les deux chaudières *A* et *B* du mélange convenablement dosé d'eaux jaunes aux deux états d'oxydation, on ferme les tubulures *q* et *q'* ; puis, dans la chaudière *A*, on verse, par la tubulure *T*, la quantité d'acide chlorhydrique strictement nécessaire pour décomposer le sulfhydrate de sulfure et le polysulfure de calcium. Il se sépare du soufre, et il se dégage par le tuyau *c* de l'acide sulfhydrique qui va barbotter dans la

chaudière B, et se dégage par *b*. Cette première opération terminée, il ne se dégage plus d'acide sulhydrique, si les mélanges sont convenablement préparés.

En effet, l'acide chlorhydrique ajouté ultérieurement attaque l'hyposulfite, en produisant un dépôt de soufre, et l'acide sulfureux dégagé, rencontrant en B les polysulfures, les transforme en hyposulfite avec dépôt de soufre. Lorsqu'une prise d'essai indique que l'attaque est terminée, on chasse les dernières traces d'acide sulfureux par un jet de vapeur d'eau, puis on vide par le trou d'homme le cylindre A et on y introduit une nouvelle dose de mélange.

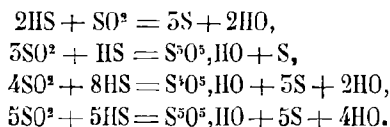
L'appareil est dès lors en marche normale, le cylindre B reçoit à son tour de l'acide chlorhydrique; il ne peut se dégager que de l'acide sulfureux, qui transforme en hyposulfite les polysulfures de la liqueur A pendant qu'il se dépose du soufre. On n'a plus qu'à continuer alternativement l'attaque dans un cylindre ou dans l'autre :

Ainsi, reprenant l'équation :



on voit qu'un équivalent d'acide chlorhydrique, nécessaire pour chasser un équivalent de soufre et un d'acide sulfureux de l'hyposulfite, suffit théoriquement à la production de quatre équivalents de soufre, ou bien, pour une tonne de soufre, il faut 554^k,700 HCl. Le rendement pratique serait 58 à 60 % du soufre existant dans les marcs à l'état de composés basiques.

Les deux procédés, celui de Mond et celui de Schaffner, ainsi que le procédé Mactear que nous allons maintenant étudier, sont donc loin de donner tout le soufre contenu dans les marcs à l'état régénérable. Nous avons vu que, d'abord dans l'oxydation, il se forme toujours du sulfate de chaux et du soufre qui est en grande partie perdu; une partie de l'hydrogène sulfuré produit pendant l'oxydation se dégage en pure perte: de plus, le soufre précipité par les acides est tellement fin qu'on en perd toujours une partie; enfin une autre partie reste à l'état soluble. MM. Stingl et Morawski, qui ont étudié en détail ces réactions, admettent que l'action de l'acide sulfureux sur l'acide sulhydrique donne lieu à la production d'acides de la série thionique:



Nous verrons plus loin comment MM. Schaffner et Helbig évitent cette perte.

Procédé Mactear. — Les deux procédés précédents conviennent pour la régénération du soufre des marcs récents, mais ne peuvent s'appliquer dans le cas où l'on veut traiter les eaux de drainage des vieux tas de charrées qui causent au voisinage les inconvénients dont nous avons vu plus haut le tableau

tracé par M. Mactear. On n'est pas maître en effet dans ce cas de régler les productions relatives de polysulfure de calcium et d'hyposulfite de chaux.

Après un grand nombre d'essais infructueux tentés par ses devanciers et par lui-même, M. Mactear a institué un procédé basé sur la décomposition des sulfures de calcium par l'acide chlorhydrique en présence d'une source d'acide sulfureux.

Il est arrivé à extraire par semaine 50 tonnes de soufre des eaux de drainage de l'usine Tennant, à Saint-Rollox, dont nous avons vu plus haut la richesse et l'origine.

Dans son premier procédé, M. Mactear additionnait d'un peu de chaux, les eaux jaunes, leur faisait absorber de l'acide sulfureux et attaquait ensuite par l'acide chlorhydrique à une température d'environ 60°. C'était une variante du procédé Mond.

Le procédé donnait d'assez bons résultats, mais était d'une application difficile, et présentait les mêmes inconvénients que le procédé Mond, en ce qu'il est difficile de régler exactement la composition des liqueurs, de façon à éviter tout dégagement nuisible d'hydrogène sulfuré. De plus l'addition de chaux augmentait la consommation d'acide.

Le deuxième procédé adopté depuis 1872 repose sur l'emploi d'une solution d'acide sulfureux dans l'eau. Cet acide sulfureux est produit soit par la combustion des pyrites, soit par celle d'une partie du soufre régénéré.

L'acide sulfureux est condensé dans des tours en bois formées par des planches rainées, maintenues par des cornières et des tirants. Le bois ne paraît pas s'altérer d'une façon sensible. Ces tours sont divisées en trois étages remplis de coke et arrosées d'eau au moyen de petits tubes en plomb à joint hydraulique qui traversent le couvercle : l'acide sulfureux traverse ces tours de haut en bas. La solution marque à la sortie environ 1°,5 B° : c'est là le plus grand inconvénient de la méthode, parce qu'on est obligé d'échauffer une énorme masse d'eau.

La dissolution d'acide sulfureux est conduite par un canal en bois dans les bacs de décomposition, où elle est mélangée avec un courant de *liqueurs jaunes* ; on fait arriver dans le bac un filet d'acide chlorhydrique et on maintient la température à 65°. Avec un peu de soin, on évite tout dégagement d'hydrogène sulfuré, et on règle la décomposition en vérifiant l'acidité de la liqueur comme dans le procédé Mond.

Ce procédé a été adopté par la grande majorité des fabricants anglais qui régénèrent le soufre ; il a toutefois l'inconvénient d'exiger la combustion d'une partie du soufre. On arrive à un rendement de 85 pour %.

Voici d'après M. Mactear le prix de revient d'une tonne de soufre.

	kilogr.	fr.	fr.
Soufre de pyrites	410	à 45,10 ⁰⁰ / ₁₀₀	18,50
Scl.	1770	à 18,25	32,00
Acide sulfurique à 60°.	1500	à 34,25	51,55
			101,85
		<i>A reporter.</i>	101,85

			fr.
		<i>Report.</i>	101,85
	kilogr.	fr.	
Charbon	5750	à 5,00 ⁰⁰ / ₁₀₀	28,65
Réparations	"	"	4,55
Salaires	"	"	43,95
Intérêts et frais divers	"	"	5,70
			<hr/>
			184,70
A déduire le sulfate de soude	2056	55,95	115,00
			<hr/>
			69,70

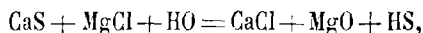
Il y a toutefois à noter que l'on ne compte pour rien la valeur vénale de l'acide chlorhydrique, c'était en effet l'usage autrefois ; mais, depuis que l'acide chlorhydrique et les chlorures ont commencé à jouer un grand rôle dans les comptes de fabrication, le calcul devient fautif. On peut cependant dire qu'il y a plus de bénéfice à régénérer le soufre qu'à fabriquer des chlorures.

Procédé Schaffner et Helbig. — Les trois procédés que nous venons de passer en revue sont loin de laisser recueillir la presque totalité du soufre existant dans les marcs de sodas, exigent l'emploi maintenant coûteux de l'acide chlorhydrique, et ont l'inconvénient de laisser un résidu très volumineux qui est une grande gêne pour les usines.

MM. Schaffner et Helbig ont imaginé un procédé qui permet de régénérer 90 pour % du soufre sans emploi d'acide chlorhydrique et qui réduit le volume des résidus au cinquième du volume primitif. En même temps, ils régénèrent la presque totalité du carbonate de chaux employé à la production de la soude brute.

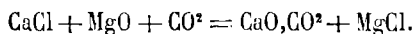
C'est dans l'usine de MM. Chance frères à Oldbury qu'ont été faites les premières expériences en grand sur la valeur du procédé (mars 1878).

Le principe de la méthode repose sur la réaction d'une dissolution de chlorure de magnésium sur le sulfure de calcium, qui, ainsi que nous l'avons vu, forme dans les résidus frais presque uniquement la seule combinaison sulfurée. Il se produit du chlorure de calcium, de la magnésie et de l'hydrogène sulfuré :



tandis que le carbonate de chaux n'est pas altéré.

Après élimination de l'acide sulfhydrique, le chlorure de calcium et la magnésie, exposés à l'action d'un courant d'acide carbonique, régénèrent du carbonate de chaux et du chlorure de magnésium :



Enfin si l'on fait réagir l'hydrogène sulfuré sur une dissolution d'acide sulfureux, il se forme un liquide laiteux contenant bien du soufre en suspension

mais en retenant aussi à l'état soluble sous forme d'acides thioniques; mais, en présence d'une solution de chlorure de calcium ou de chlorure de magnésium, ces composés se détruisent et il se forme un précipité floconneux de soufre. Il faut environ un équivalent d'un des deux chlorures pour un équivalent de soufre total.

Ainsi, théoriquement le chlorure de magnésium, se trouvant régénéré à chaque opération, est prêt à décomposer une nouvelle masse de résidus frais.

La première phase de l'opération se fait dans des cylindres verticaux (pl. 3). Les marcs amenés à la sortie des lessiviers par une chaîne à godets et un petit chemin de fer dans une trémie, tombent dans ces cylindres déjà partiellement remplis de chlorure de magnésium. Un engrenage commande un râcloir qui tient propre le fond des cylindres, et un tuyau à vapeur sert à échauffer les liquides, soit par sa condensation dans un serpentín, soit par contact direct. Dans ce cas, on emploie de la vapeur surchauffée.

Une opération de ces décomposeurs comporte, chez MM. Chance, l'emploi de 4 tonnes de marcs de soude. Les cylindres ont 3^m,60 de diamètre, et 2^m,10 de haut, soit 21 mètres cubes. Cette disposition doit présenter un inconvénient au point de vue de la régularité du dégagement de l'hydrogène sulfuré, à moins qu'on n'introduise les marcs d'une façon continue.

On estime à quatre heures la durée d'une opération de quatre tonnes, lorsque la solution magnésienne (à 25 % MgCl soit D 1,20) est admise chaude et qu'on emploie la vapeur surchauffée; à huit heures, lorsqu'on emploie une solution de densité 1,15 et qu'on échauffe par un serpentín.

Il y a également avantage à employer les marcs de soude brute obtenue au revolver plutôt que ceux des fours à bras.

Un tiers de l'acide sulfhydrique est brûlé pour donner une dissolution d'acide sulfureux qui, réagissant sur l'hydrogène sulfuré en présence de chlorure de magnésium ou de calcium régénère le soufre. Il vaut mieux exagérer un peu cette quantité pour ne pas avoir de dégagement d'acide sulfhydrique. Il y a lieu de se demander si cette opération resterait fructueuse au cas où tous les fabricants de soude se décideraient à produire du soufre. Aussi MM. Chance se sont attachés à brûler l'hydrogène sulfuré pour envoyer les gaz à une chambre de plomb. Les gaz, dépouillés de vapeur d'eau par injection d'eau froide et circulation dans des condenseurs, sont amenés, par un tuyau en fonte de 10 centimètres de diamètre, dans une chambre de refroidissement, après avoir traversé un joint hydraulique destiné à empêcher tout retour de flamme. De là part une série de tubes de 25 millimètres de diamètre, qui aboutissent à une plaque de fonte percée de trous d'entrée d'air. Cette plaque forme une face d'un foyer en briques réfractaires. L'hydrogène sulfuré brûle aussi facilement que le gaz d'éclairage, et la vapeur d'eau qu'il produit va, avec l'acide sulfureux, à la chambre de plomb. Il est probable qu'on doit être obligé d'interposer un gazomètre entre les *décomposeurs* et la chambre de combustion pour assurer une alimentation régulière des chambres de plomb.

Arrivons à la régénération du chlorure de magnésium et du carbonate de chaux. L'acide carbonique nécessaire peut être très dilué, et on peut le puiser à la source la plus économique, à savoir dans les carneaux à fumée de l'usine;

dans ce cas la seule dépense consiste dans le travail et l'entretien des pompes. Mais cette opération, qui paraît simple en théorie, semble présenter d'assez grandes difficultés, et il est fort possible, à en juger par les discussions qui ont eu lieu, que le mieux soit encore d'agir avec un gaz aussi riche que possible en acide carbonique; dans ce cas, le mieux est de puiser l'acide carbonique dans un four à chaux desservant les chambres à chlorure, gaz, qui, par un bon choix du calcaire, peut atteindre une richesse de 52 à 55 %, et dans les conditions les plus ordinaires 25 à 26 %. Il est facile de voir qu'en n'utilisant que 50 % de l'acide carbonique envoyé aux carbonateurs, le gaz correspondant à la quantité de chaux nécessaire à la transformation en chlorure de chaux de tout l'acide chlorhydrique produit et à la régénération du manganèse est largement suffisant pour l'opération. Dans les usines où on ne cuit pas la chaux, le mieux est d'employer les gaz sortant des fours à soude, et qui contiennent normalement de 16 à 22 % d'acide carbonique. Les frais de pompage se trouvent naturellement augmentés. La réaction paraît le mieux réussir à froid et sous une légère pression. MM. Chance font la carbonatation du produit de deux tonnes de marcs en six heures avec des gaz à 15 ou 20 %. Ils emploient un compresseur de 0^m,40 de diamètre et 0^m,90 de course faisant 60 tours à la minute.

La fin de la réaction est très reconnaissable; en effet, lorsqu'il n'y a plus de chaux à carbonater, les sels de fer sont attaqués et la masse prend une coloration verdâtre.

Le mélange sortant du carbonateur est criblé à travers un tamis fin pour éliminer le coke et les autres matières grossières existant dans la pâte de carbonate de chaux, puis envoyé à des cuves de dépôt d'où le carbonate de chaux est repris pour être passé aux filtres-presses.

Le calcaire obtenu bien lavé, puis séché pour être réemployé une fois dans la fabrication de la soude.

Il paraît qu'en menant bien ces opérations, on ne perd pas 1,5 de magnésie pour 100 de résidus traités. On n'en perdrait pas du tout si on réemployait constamment le carbonate de chaux régénéré, la magnésie disparue dans une opération se retrouvant dans la suivante. M. Weldon a fait d'ailleurs remarquer que l'on éviterait toute perte en employant dans le mélange pour soude brute des calcaires un peu magnésiens.

D'après des calculs fournis par MM. Chance, on peut admettre que le prix de la régénération est de 3,33 pences par unité de soufre, tandis que l'unité de soufre dans la pyrite coûte environ 6 pences.

La planche III donne les détails d'installation de l'appareil Schaffner et Helbig, dans une usine produisant 10,000 kilogrammes de soude par jour.

LÉGENDE.

- A Entonnoir pour les marcs de soude avec une vis pour le chargement.
- B Décomposeurs pour le dégagement d'hydrogène sulfuré.
- C Appareil de régénération pour la réaction de l'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré.
- D Dépositoir pour le soufre, avec agitateur.

- E Machine commandant les agitateurs.
- F Filtre pour le soufre.
- G Fosses où se réunissent les liquides de filtration.
- H Pompes pour élever ces liquides.
- I Réservoir sur le décomposeur.
- K Chaudière pour fondre le soufre.
- L Machine commandant l'agitateur de la chaudière.
- M Déposoir pour les scories avec agitateur.
- N Machine commandant les agitateurs de B et C et la vis de A.
- O Réservoirs recevant les liqueurs de MgO et CaCl avec agitateurs.
- P Pompes élevant ces liqueurs aux carbonateurs.
- Q Carbonateurs.
- R Réservoirs pour le carbonate de chaux.
- S Filtres pour le carbonate de chaux.
- T Réservoirs recueillant le chlorure de magnésium.
- U Réservoirs pour les eaux de lavage de chlorure de magnésium.
- V Pompes élevant ces eaux aux réservoirs VV.

FUSION ET PURIFICATION DU SOUFRE.

Le soufre régénéré renferme toujours du chlorure de calcium, du chlorure de sodium, et, dans les procédés Mond, Schaffner et Mactear, du sulfate de chaux provenant d'une oxydation trop prolongée et de l'introduction de l'acide sulfurique qui existe toujours dans l'acide chlorhydrique.

La boue provenant des appareils de régénération est d'abord décantée dans des bassins de dépôts où elle circule lentement, puis lavée et envoyée aux chaudières de fusion.

La figure 10, pl. II, représente la chaudière construite par M. Schaffner.

Un cylindre en fonte A, ouvert à sa partie supérieure en O, est boulonné aux deux fonds d'une enveloppe cylindrique en tôle. Les deux cylindres sont inclinés dans le sens de leur longueur. Un arbre *pp* à palettes passe à travers les deux fonds munis de presse étoupe et sert d'agitateur.

La boue est introduite dans le cylindre de fonte par le trou d'homme *m*, qui correspond à l'orifice O, puis on ferme tout et on injecte de la vapeur sous la pression de 1,5 à 2 kilogrammes. Cette vapeur chauffe d'abord l'enveloppe, puis pénètre par O dans le cylindre où elle détermine la fusion du soufre : l'excès est éliminé par le dôme *d* muni d'un robinet d'échappement et d'une soupape de sûreté.

L'agitateur est maintenu en mouvement pendant la fusion : l'opération terminée, on l'arrête, le soufre tombe au fond, tandis que le sulfate de chaux reste au-dessus avec l'eau ; on ouvre alors la tubulure *t*, le soufre qui s'écoule est reçu dans des moules, puis on laisse échapper l'eau boueuse.

Lorsque les marcs de soude contiennent de l'arsenic, celui-ci se retrouve dans le soufre : on l'élimine en introduisant un peu de chaux avec les boues ; il se forme pendant la fusion du polysulfure de calcium dans lequel le sulfure d'arsenic est soluble.

CHAPITRE

PYRITES

Nous avons eu occasion de dire que la combustion du soufre produit, en Angleterre, environ le huitième de l'acide sulfurique consommé : la proportion est encore plus faible en France, en Belgique et en Allemagne où presque tout l'acide sulfurique est obtenu aux dépens de sulfures minéraux parmi lesquels la pyrite de fer tient le premier rang.

1^{re} DIVISION

PYRITE DE FER PURE OU CUIVREUSE

La pyrite de fer, ou *pyrite martiale*, est un bisulfure de fer ayant pour composition :

Fer.	46,67
Soufre.	53,33
	<hr/>
	100,00

La pyrite *jaune* qui est la plus employée existe principalement dans les terrains ignés, la pyrite *blanche* se trouve principalement dans les terrains sédimentaires à l'état de dépôts ou d'imprégnations. Elle a l'inconvénient de s'effleurir.

La pyrite jaune cristallise dans le système cubique, sa densité est 4,85 à 5,2; sa dureté considérable est de 6,5 environ.

La pyrite blanche cristallise dans le système du prisme droit rhomboïdal; on la désigne sous le nom de marcassite (binarkies). Les efflorescences qu'elle produit sont des cristaux de sulfate ferreux fortement imbibés d'acide sulfurique : $\text{FeS}^2 + \text{O}^7 = \text{FeO}, \text{SO}^2 + \text{SO}^3$. Sa densité est 4,63 à 4,88.

Le plus souvent la pyrite se trouve dans les mines en amas cristallins ou fibreux, plus ou moins délitables.

La pyrite cuivreuse ou *chalcopyrite* FeCuS^2 se rencontre rarement à l'état pur; dans ce cas, elle cristallise dans le système rhinorhombique, ou se présente en masses cristallines. Elle a pour formule :

Fer.	30,53
Cuivre.	34,58
Soufre.	34,88
	<hr/>
	99,99

Le plus souvent elle accompagne la pyrite de fer dont elle rehausse l'éclat. Rarement les pyrites cuivreuses titrent plus de 4 % de cuivre. On conçoit cependant combien la présence du cuivre augmente la valeur des pyrites depuis que le traitement par voie humide permet de traiter les pyrites cuivreuses pauvres.

Gisements de pyrites en France. — La France possède des gisements de pyrites très importants, malheureusement peu ou point cuivreux. Les amas les plus considérables existent dans le bassin du Rhône, la carte de la Pl. I en indique la distribution. De tous, le plus important est celui de Saint-Bel appartenant à la compagnie de Saint-Gobain, Chauny et Cirey. Sa production dépasse 160 000 tonnes par an, et, d'après les parties bien connues du gisement, on peut estimer qu'il peut suffire pendant un siècle à une pareille extraction.

Le groupe de filons reconnus ou exploités dans cette région forme deux gisements principaux à gauche et à droite de la Brevenne. Le gisement de Chessy est sur la rive gauche, celui de Saint-Bel ou Sourcieux sur la rive droite. Les deux ont une direction générale, N.-E.

Nous empruntons à MM. A. Girard et H. Morin les détails qui suivent¹.

La zone occupée par les gisements de pyrite du Rhône est enclavée dans les schistes argilo-siliceux siluriens. Elle est limitée au Sud-Est par le chaînon de granite et de gneiss d'Izeron et de Saint-Bonnet, au N.-O. par les contreforts granitiques du Sauvage. Au S. elle est presque étranglée par le rapprochement de ces deux massifs. Vers le N. elle s'épanouit brusquement, mais disparaît bientôt sous des grès argileux et des calcaires à gryphées arquées.

L'inclinaison des schistes est le plus souvent presque verticale, la direction générale est celle de la vallée.

Le gisement de Chessy, anciennement exploité pour ses minerais de pyrite cuivreuse à 4 ou 5 % de cuivre, et ses dépôts adventifs de carbonate et d'oxydure de cuivre, avait été abandonné en 1850 lorsque les parties riches en cuivre eurent disparu. Il fut repris en 1859 par MM. Perret et fils de Lyon qui l'exploitèrent comme minerai de soufre exceptionnellement riche, et fut compris dans les apports de cette maison lorsqu'elle fusionna avec la compagnie de Saint-Gobain, Chauny et Cirey en 1871. Actuellement il est presque épuisé. On a reconnu cependant le sulfure de fer au-dessous des anciens travaux et constaté plusieurs affleurements.

La pyrite ferrugineuse de Chessy a la composition suivante :

	Roche.	Menus.
Soufre.	47,34	48,57
Fer	41,72	45,20
Cuivre.	0,05	traces
Arsenic.	0,02	traces très sensibles
Gangue insoluble dans les acides.	10,79	4,71
Humidité.	0,08	5,52

1. Étude des pyrites employées en France à la fabrication de l'acide sulfurique. (*Annales de chimie et de physique* (5), t. VII, p. 229.)

La deuxième ligne du gisement, située sur la rive droite de la Brevenne, comprend plusieurs filons sensiblement parallèles sur une longueur d'environ 10 kilomètres. Elle est subdivisée en deux parties par un barrage granitique, détaché de la chaîne d'Izeron. La partie N. qui se dirige vers le village de Fleurieux, a environ 5 kilomètres, elle est simplement reconnue, mais à peine exploitée.

La partie S. est donc la seule importante de tout le gisement. Elle se divise elle-même en deux exploitations : l'une, voisine du village de Sourcieux, l'autre méridionale, séparée de la première par un étranglement stérile et se dirigeant vers le village de Chevinay.

L'une et l'autre de ces parties sont exploitées sur une grande échelle, mais le minerai y diffère par sa nature et par la gangue qui l'accompagne. Dans la partie N. celle-ci est du sulfate de baryte avec un peu de silice, dans la partie S. elle est presque exclusivement siliceuse.

La partie N. présente plusieurs filons. Au mur est un filon cuivreux dont la puissance totale est de dix mètres. On y trouve aussi une masse considérable, dite masse du Pigeonnier, à une profondeur de 50 mètres environ. La composition des pyrites de cette région est :

	Filon non cuivreux.	Filon cuivreux.	Masse du pigeonnier.	
Soufre.	46,62	37,89	47,1	47,98
Fer.	39,07	29,92	40,5	41,11
Cuivre.	»	4,61	»	»
Zinc	»	6,36	»	»
Gangue insoluble dans les acides. .	13,92	21,25	12,4	10,78
Arsenic.	0,05	0,06	traces	traces
Humidité.	0,17	0,09	»	0,20
	<hr/> 99,85	<hr/> 100,18	<hr/> 100,0	<hr/> 100,07

(Girard et Morin).

Les pyrites des deux filons se présentent sous la forme de fragments à arêtes vives de couleur grise à reflets jaunâtres et parsemés de points brillants. La teneur en zinc paraît augmenter à mesure qu'on approche du mur ; M. Girard a trouvé jusqu'à 18,40 % de ce métal.

La région S. est moins bien reconnue. On s'est borné à attaquer deux filons principaux, dont l'un se présente avec des dimensions réellement colossales : sa puissance atteint parfois 40 mètres : c'est lui qui fournit la pyrite la plus riche et la quantité la plus considérable. On n'en connaît pas encore la profondeur. On le connaît sous le nom de masse Bibost. Le minerai est presque pur, ainsi que le montrent les deux analyses suivantes :

	Premier étage à 50 ^m du sol.	Troisième étage à 115 ^m du sol.
Soufre.	53,09	52,49
Fer	46,46	46,43
Arsenic.	traces faibles	traces très faibles
Gangue.	0,37	0,90
Humidité.	0,04	0,04
	99,96	99,87

(Girard et Morin).

Le minerai de cette masse est très friable, et la moitié de la production de Saint-Bel est en poussière. Toutefois la friabilité diminue à mesure que l'on s'enfonce. Cette pyrite est peu altérable, elle est verdâtre avec des reflets jaunes.

L'extraction de la pyrite est parfaitement organisée, et revient environ à 6 francs la tonne.

Outre ce gisement considérable, le bassin du Rhône présente un autre groupe distinct dans les départements du Gard et de l'Ardèche.

Les gîtes y sont beaucoup plus nombreux mais beaucoup moins importants; ils se rencontrent dans le trias, le lias et le terrain oolithique inférieur.

Tantôt ils affectent l'allure d'une couche régulièrement stratifiée, comme à Saint-Julien de Valgalmes, tantôt ils sont en filons ou en amas irréguliers, comme au Soulier, tantôt en rognons disséminés dans la masse de minerai de fer, avec laquelle ils paraissent souvent être en relation étroite; la pyrite existe souvent sous un chapeau de minerai de fer provenant probablement de la décomposition de la pyrite sous l'influence de l'air.

Les gîtes de pyrites du Gard longent la petite chaîne de montagnes qui se dirige du S.-O. au N.-O. séparant le terrain houiller du néocomien. Un petit nombre seulement sont reconnus comme exploitables.

Le plus important est celui de Saint-Julien de Valgalmes. Il appartient à MM. Pechiney et C^{ie}. Il se trouve à 7 kilomètres au N.-E. d'Alais. La pyrite, surmontée d'un chapeau d'hydrate de sesquioxyde de fer, s'y rencontre entre le lias et le calcaire oolithique à entroques. La masse est coupée par deux failles absolument stériles. La mine est desservie par trois puits d'extraction et par des abattages à ciel ouvert.

La gangue est calcaire et contient des traces de fluorure de calcium; on y trouve souvent associés un grès blanc et de l'argile. La nature de la gangue donne à ces pyrites une valeur commerciale inférieure à celle des pyrites du Rhône.

La pyrite fournit peu de poussières et est facilement combustible.

PYRITE DE SAINT-JULIEN DE VALGALGUES (GARD).

	Affleurements		1 ^{er} niveau	3 ^e niveau	6 ^e niveau
	extra-belle.	menne.	à 52 ^m du sol.	à 50 ^m du sol.	à 87 ^m du sol.
Soufre	49,15	41,95	44,15	42,87	41,15
Fer.	43,24	38,46	38,24	37,94	36,85
Arsenic.	0,11	0,15	0,05	0,10	0,08
Carbonate de chaux.	2,55	»	5,52	2,86	9,69
— de magnésie.	traces	»	traces	traces	0,08
Sulfate de chaux . .	»	1,58	»	»	»
Fluorure de calcium.	1,09	traces	traces	traces	traces
Gangue insoluble					
dans les acides. . .	2,48	8,29	10,20	13,19	11,23
Oxygène en excès. . .	»	5,53	»	1,40	0,38
Humidité.	1,35	3,90	1,74	1,59	0,57

(A. Girard et H. Morin).

Il paraît qu'aux niveaux les plus bas la richesse en soufre se relève.

La pyrite de cette provenance alimente jusqu'ici presque exclusivement la majeure partie des usines du Midi.

La ligne des gisements du Gard se prolonge dans l'Ardèche jusqu'au bord du Rhône, mais le seul important est celui de Soyons, en face de Valence. La pyrite s'y présente en amas stratifiés dans le trias, au toit d'un banc de dolomie dont elle est séparée par un lit marneux de 0^m,25 à 0^m,50 de puissance. La mine située à un niveau assez élevé est exploitée par deux galeries inclinées débouchant au flanc de la montagne. La pente du gisement ne dépasse pas 0^m,08 par mètre : la puissance n'est jamais supérieure à 2 mètres.

Le minerai est gris ou noirâtre, sa cristallisation rayonnée est caractéristique. Il fait feu au briquet et donne peu de menu.

PYRITE DE SOYONS (ARDÈCHE).

Soufre.	49,68	47,74	44,94	45,94
Fer.	42,88	43,04	39,34	39,15
Zinc.	»	»	0,12	»
Antimoine	0,47	»	0,29	traces
Arsenic.	0,39	0,23	0,31	0,16
Sulfate de chaux. . . .	»	1,67	0,70	»
Fluorure de calcium. .	0,35	traces	0,63	traces
Gangue insoluble dans				
les acides	4,15	5,65	10,92	11,76
Oxygène en excès. . . .	1,02	0,54	»	0,26
Humidité.	1,15	0,86	2,73	4,58

(A. Girard et H. Morin).

Ce minerai est donc relativement riche en arsenic. Par contre la nature de la gangue lui donne une certaine supériorité sur le précédent.

En dehors des deux groupes que nous venons d'étudier, la France possède encore quelques gisements, mais d'une importance beaucoup moindre.

Tels sont ceux des Cabanes, de Miclos, Cadarcet, Olux dans l'Ariège, de Carcassonne, de l'Allier, d'Aiguebelles en Savoie, d'Allevart (Isère), de Framont (Vosges), d'Aïnbarbar (Algérie).

Gisements de pyrite d'Espagne et de Portugal (Pl. I). — Les mines de pyrite les plus considérables d'Europe se trouvent dans l'Espagne et le Portugal. Ce sont des pyrites cuivreuses.

La zone des gisements occupe une longueur de 250 kilomètres sur une largeur de 50 : elle traverse un coin de la province de Séville, le nord de celle de Huelva, et passe en Portugal dans les provinces d'Alamtejo et d'Estramadure.

Le minerai se présente en amas ou poches considérables ; il constitue des filons dont on n'exploite encore que la partie superficielle. Ces gisements étaient déjà connus des Romains et même des Phéniciens qui en retiraient du minerai de cuivre, mais n'attaquaient que de petites veines verticales répandues dans la masse et qui contiennent ordinairement 10 % de cuivre, exceptionnellement jusqu'à 40 %.

Le minerai existe dans une masse porphyrique talqueuse micacée et schisteuse. Tantôt on le trouve indécomposé à la surface, tantôt il est délité jusqu'à une profondeur de 20 et même 100 mètres.

La compagnie d'exploitation la plus puissante est celle de Rio Tinto dans la province d'Huelva. Le gisement qui lui est concédé se ramifie en deux branches principales. Le filon N. occupe le cerro Colorado, le filon S. le cerro Santo Dionisio. L'exploitation se fait par d'énormes fronts de taille, et le minerai tombe directement dans les wagons.

A côté de Rio-Tinto existent un grand nombre de mines de cuivre dont les principales sont :

Espagne. — Province de Séville. — Aznal Collar. — Castillo de las Guardias.

Province de Huelva. — Rio-Tinto. — Tharsis — Zarza. — San-Telmo. — Péna del Atierro. — San Miguel. — Carpio. — Poyatas. — Coja. — Lagrenazo. — Chaparrita. — Poderosa. — Cueva de la Mora. — El Tinto. — Buchez. — Coronado y Montiel. — Cuença. — Monte Romero. — Giralda. — Lapilla. — Cabezas del Pasto. — Chanza. — Rinbanchotodo. — Silos Surcilla del Tamojoso.

Portugal. — Province d'Alamtejo. — Daguessa. — Aljastral Porte. — Ermitas. — Chanza. — Santo-Domingo.

Province d'Estramadure. — Grandola.

On calcule que la production de ce district s'élève à 3 millions de tonnes dont 1,700,000 pour la province de Huelva seule.

Des chemins de fer, construits par les concessionnaires, relient les mines à la côte. Les principaux ports d'embarquement sont Huelva, San Lucar de Guadania et Pomaron.

La pyrite de Tharsis est un peu friable. Le puits Santo-Domingo fournit un minéral tout à fait supérieur. Tous ces minerais brûlent très bien, quelques-uns décrépitent au feu.

Le tableau ci-contre donne les analyses des diverses espèces de pyrites de ce district.

Outre ces immenses gisements, la péninsule en possède d'autres dans le nord. MM. A Girard et H. Morin fournissent à ce sujet les deux analyses suivantes :

	Santander (Menu)	Bilbao (Roche)
Soufre.	49,51	42,85
Fer.	42,11	49,01
Arsenic.	0,01	0,03
Gangue insoluble.	4,45	0,92
Oxygène en excès.	1,24	4,89
Humidité.	2,72	2,20
	<hr/> 99,84	<hr/> 98,90

Pyrites d'Angleterre. — Lorsque le Dr Thomas Thomsen eût attiré l'attention des fabricants anglais sur la pyrite et que Thomas Farmer en eût fait l'application sur une grande échelle, on n'utilisa d'abord que les pyrites indigènes; mais elles sont généralement pauvres, ainsi que le montrent les analyses suivantes :

	Pyrites de Cornouailles et du Devonshire.			Pyrites de Cleveland (Yorkshire).
Soufre.	27,00	24	à 34,9	27,80
Fer.	22,69	27	à 60,6	24,32
Protoxyde de fer.	»	»	»	11,92
Cuivre.	2,00	0,4	à 4,6	»
Plomb.	traces	0,0	à 7,4	»
Zinc.	1,25	0,0	à 9,1	»
Alumine.	»	»	»	8,10
Chaux.	0,22	»	»	0,27
Carbonate de chaux.	»	0,0	à 3,6	»
Sulfate de chaux.	»	0,0	à 0,6	»
Acide carbonique.	»	»	»	2,40
Magnésie.	0,12	»	»	1,00
Arsenic.	0,52	0,0	à 1,16	»
Silice.	45,60	0,2	à 38,7	11,12
Humidité.	0,64	»	»	12,86
	<hr/> 99,95			<hr/> 99,79
	Pattinson.		Clapham.	Pattinson.

	RIO TINTO				SANTO-DOMINGO	THARSIS
	MINERAL EXPORTÉ	MINERAL EXPORTÉ	MINERAL EXPORTÉ	MINERAL TRAITÉ SUR PLACE		
Soufre.	480 00/00	477,60 00/00	50,70 0/0	49 0/0	49,80 0/0	47,50 0/0
Fer	400	439,90	41,30	43,55	41,41	41,92
Cuivre.	34,20	50,99	3,50	3,20	2,46	4,21
Plomb.	8,20	1	»	0,93	0,98	1,52
Zinc.	traces	2,40	»	0,35	0,64	0,22
Chaux	2,10	2,30	»	0,42	0,28	»
Magnésic.	0,80	0,70	»	»	»	»
Thallium.	traces	traces	»	»	»	»
Sélénium.	»	traces	»	»	»	»
Arsenic.	2,10	8,50	»	»	0,55	0,38
Bismuth.	»	3,70	»	»	»	»
Cobalt.	»	0,50	»	»	»	»
Silice.	»	19,90	»	»	»	»
Eau.	»	8,80	»	0,70	0,75	»
Argent.	»	0,040	»	»	»	»
Or	»	0,000892	»	»	»	»
Partie insoluble.	0,90	»	4,50 (silice)	»	1,70	4,42
Oxygène.	0,90	»	»	0,72	»	»
	M. CEMENGE				MM. PATTONSON ET OREY	M. BARLETT

C'étaient surtout les pyrites anglaises du comté de Wicklow qui étaient employées jusqu'en 1855. Ces pyrites sont schisteuses, très dures et difficiles à tenir en feu. Leur teneur en soufre varie entre 35 et 45 %. Aujourd'hui elles ne sont plus guère employées qu'au voisinage des mines et n'entrent pas pour un dixième dans la consommation. C'est en Espagne et en Portugal que les fabricants anglais vont principalement chercher leurs pyrites.

Pyrites de Suède. — En Suède on ne cite guère que la mine de Fahlun où l'on trouve des amas ou gisements considérables, à côté du minerai de cuivre. La pyrite titre de 43 à 48 %.

Pyrites de Norvège. — Les gisements les plus importants de la Norvège sont exploités par des maisons anglaises. On a abandonné les mines où la pyrite renferme moins de 40 % de soufre.

La pyrite de Norvège est généralement d'une dureté remarquable, elle est pauvre en cuivre.

Le tableau suivant contient les analyses de quelques pyrites de Norvège :

	Pyrite de Ytterroen.	Pyrite de Drontheim.	Pyrite de Wignoës	
			Tendre.	Dure.
Soufre.	44,50	50,60	49,62	47,00
Fer.	39,22	44,62	45,55	42,31
Cuivre	1,80	traces	traces	5,46
Plomb	»	traces	»	»
Zinc	1,18	1,34	traces	traces
Arsenic.	»	»	tr. faibles	tr. sensibles
Chaux.	2,10	traces	»	»
Magnésie	0,01	traces	»	»
Acide carbonique.	1,65	»	»	»
Carbonate de chaux.	»	»	2,69	»
Carbonate de magnésie	»	»	traces	»
Gangue insoluble.	9,08	3,15	4,09	5,16
Oxygène.	0,45	»	»	»
Humidité.	0,17	0,20	0,10	0,08
	<u>100,16</u>	<u>99,91</u>	<u>99,85</u>	<u>100,01</u>
	Pattinson.		A. Girard et Morin.	

Pyrites de Belgique. — On trouve en Belgique de la pyrite dans les terrains carbonifères; quelques gisements sont assez importants : le minerai qu'ils fournissent est assez friable. Ces pyrites ne sont plus exportées en Angleterre. Elles alimentent les usines du pays et quelques usines du nord de la France. Dans la province de Namur, la pyrite est exploitée accessoirement dans les mines de zinc et de plomb.

	Pyrite de Rodieux.	Pyrite de Sauton.	Pyrite de Theux près Spa.	Pyrite de Vedrin près Namur.	Pyrite de Rocheux près Vervins.
Soufre	45,01	50,00	45,01	50,00	48,1
Fer.	39,68	45,61	39,68	45,61	42,2
Cuivre.	»	»	»	»	0,2
Plomb.	0,37	»	0,37	»	»
Zinc	1,80	1,75	1,80	1,75	0,7
Arsenic.	traces	traces	traces	traces	»
Gangue insoluble dans les acides. .	12,25	2,85	12,25	2,85	8,5
Carbonate de chaux.	»	»	»	1,65	»
Acide carbonique. .	»	0,75	»	»	»
Chaux.	0,25	0,92	»	»	»
Oxygène.	0,32	0,18	0,32	0,18	»
Humidité	0,25	0,10	0,25	0,10	»
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,91	100,14	99,66	100,14	99,70
	Pattinson.		A. Girard et H. Morin.		Mène.

Pyrites en Italie. — On ne cite en Italie que peu de gisements. Dans le Val d'Aoste, la pyrite titre 48 à 50 %, mais est arsenicale et fusible. — Dans la haute Vénétie existe le gisement d'Agado dont le minerai a la composition suivante :

Soufre.	50,25		50,00
Fer.	43,15	et zinc	42,00
Cuivre.	1,60		1,60
Quartz.	5,00		5,00
Arsenic.	»		1,40
	Percy.		Rivot.

Pyrites en Allemagne. — Le principal gisement de pyrites en Allemagne est celui de Meggen dans le district de Siegen, en Westphalie. Le minerai est d'un gris terne (grau-eisen kies), il se présente en masses compactes et en rognons. Il contient peu d'arsenic, mais un peu de zinc qui empêche de brûler complètement le soufre.

Il a, d'après M. Pattinson, la composition suivante :

Soufre.	45,60
Fer.	58,52
Plomb	0,64
Thallium.	traces
Zinc	6,00
Cobalt.	traces
	<hr/>
<i>A reporter.</i>	90,76

	<i>Report.</i>	90,76
Arsenic.		traces
Chaux.		0,11
Matières siliceuses insolubles		8,70
Oxygène (comme Fe ² O ³).		0,37
Humidité.		0,36
		100,30

On connaît un autre gisement en Westphalie à Schwelm, entre le grès dévonien et le calcaire. Le gisement a une puissance de 5 à 10 mètres. La pyrite est très friable, elle titre en moyenne 40 % : elle est très peu arsenicale. La gangue argileuse se sépare au lavage. Il y a encore quelques gisements peu importants, entre autres à Goslar (Westphalie), à Merzdorf (Silésie).

La consommation de pyrites allemandes suffit aux deux tiers de la production nationale. L'exportation se fait surtout en Belgique et en Hollande, mais doit, dès maintenant, se trouver fortement diminuée depuis la baisse des prix des pyrites d'Espagne. En 1884, M. Hasenclever fixait à 158 000 tonnes la production en pyrites de l'Allemagne. Le district de Siegen fournissait à lui seul 111 000 tonnes.

Gisements d'Autriche-Hongrie. — En Hongrie on exploite une pyrite cuivreuse titrant 46-47 % de soufre près de Schwellnitz. Le minerai, très lourd, brûle bien. Il est employé à l'usine d'Aussig.

En Styrie, il y a des dépôts abondants dans la vallée de la Sanne. La pyrite titre 48-52 % de soufre. Elle est facilement altérable. Elle sert dans les usines de Hrastnigg et en Bohême.

Gisements aux États-Unis. — L'exploitation des pyrites cuivreuses prend un grand essor aux États-Unis, et les minerais de Capellon (Canada) et de Milan (New-Hampton) menacent de venir faire une concurrence sérieuse à ceux d'Espagne, de sorte que, sur ce point encore, les États-Unis commencent à devenir indépendants du Vieux-Monde.

Jusqu'en 1881, les pyrites exploitées aux États-Unis n'étaient guère employées que pour la fabrication de l'acide sulfurique impur destiné au traitement des phosphates. Les usines qui produisaient de l'acide sulfurique de bonne qualité traitaient le soufre de Sicile, celui des immenses gisements du district de Humboldt, ou importaient les pyrites de Rio-Tinto, de Tharsis et Santo-Domingo de préférence à celles de Norvège, de France ou d'Allemagne. La fabrication au moyen des pyrites date de 1839 : elle détermina la recherche et l'exploitation de gisements dans les districts de Vermont, Missouri, Lac Supérieur, Tennessee, Virginie. Mais les fabriques du Massachussets et de New-York ne réussirent point d'abord, et la défectuosité de leurs produits discrédita l'industrie nouvelle jusqu'à ce que l'arrivée sur le marché des pyrites canadiennes fût venue modifier le cours des choses. En 1884, l'importation des pyrites de Rio-Tinto était réduit à 7000 tonnes, celle des pyrites d'autres provenances presque à rien.

Les mines de Capellon (Canada) produisent maintenant environ 40 000 tonnes par an, la pyrite est facile à griller, pas arsénicale, et contient 41 à 42 % de soufre avec 3 à 4 % de cuivre. Elles produisent en outre de 100 à 150 tonnes de galène et de blende par mois : ce minerai n'existe que dans les niveaux inférieurs, il se grille facilement et ne contient ni antimoine, ni arsenic.

Les mines de Milan (New-Hampton) produisent plus de 20 000 tonnes par an. Les gisements sont dans les terrains de transition, leur puissance varie de 2^m,50 à 12^m. Le minerai contient 45 à 47 % de soufre avec 1,5 à 4 % de cuivre : il donne peu de menu et ne s'agglomère pas.

Voici, d'après M. Barlett, la composition des pyrites cuivreuses des États-Unis :

	Irlande.	Milan.	Capellon.
Soufre	44,20	50,36	42,50
Fer	40,62	41,67	35,80
Cuivre	0,90	1,83	3,10
Zinc	3,51	3,48	pas dosé
Plomb	1,50	0,24	»
Arsenic	0,33	»	»
Matières insolubles et eau	8,94	2,48	18,60

2^e DIVISION

SULFURES MÉTALLIQUES DIVERS

On trouve abondamment dans certaines régions des sulfures métalliques, autres que ceux de fer ou de cuivre, dont le premier traitement métallurgique consiste dans un grillage : tels sont la blende (sulfure de zinc), la galène (sulfure de plomb); d'autres sulfures, connus sous le nom de *mattes* de cuivre et de plomb, sont obtenus par un traitement antérieur et sont soumis à de nouveaux grillages.

Dans les districts où l'on traite sur une grande échelle ces produits naturels ou artificiels, les usines émettent dans l'atmosphère une énorme quantité d'acide sulfureux qui cause de grands dégâts dans la végétation, et exerce une influence pernicieuse sur la santé publique. L'acide sulfureux est, en outre, accompagné de vapeurs ou de fumées de plomb, de zinc, de fluor, d'arsenic dont l'action est au moins aussi préjudiciable.

Cette opération du grillage constituait une cause de pertes pour les industriels à cause des procès en indemnités qu'elle ne cessait de leur susciter.

On finit donc par chercher à remédier à cet état de choses en condensant les fumées et le procédé le plus logique consistait à les transformer en acide sulfurique dans des chambres de plomb. Le problème n'était pas facile à cause de la pauvreté en soufre de la plupart de ces minerais : leur combustion est par suite difficile et fournit des gaz pauvres en acide sulfureux. Cependant M. Ha-

senlever a montré, dans une étude parue en 1884¹, que l'on approche de la solution : l'utilisation des gaz provenant du grillage des minerais à Oker, Freiberg, Mansfeld, fournissait à cette époque un contingent annuel de 51 400 t. SO², H₂O, le traitement des blendes 23 400 t, SO², H₂O à la production allemande.

Malgré la difficulté que présente le grillage de la blende, on arrive maintenant à ne pas laisser plus de 1,5 % de soufre dans les résidus du grillage, aussi l'utilisation de ce sulfure tend à se généraliser en Westphalie et dans la haute Silésie. On peut arriver à obtenir des gaz contenant 8,5 d'acide sulfureux, par suite très propres au traitement pour acide sulfurique.

Les minerais complexes à pyrite cuivreuse peuvent être brûlés dans des fours à cuve tant qu'ils contiennent au moins 25 % de soufre.

Quand c'est possible, on enrichit la matière par des mélanges convenables; c'est ainsi qu'à Oker (Harz), on grille annuellement, d'après les renseignements fournis par M. Bräuning :

(1) pyrite de fer.	2500 t.
(2) minerai de cuivre ordinaire.	4200
(3) — — — riche.	750
(4) minerai de plomb pyriteux.	4200
(5) minerai mélangé.	3350

Les quatre derniers minerais ont pour composition :

	(2)	(3)	(4)	(5)
Cuivre.	7,90	15,66	0,55	5,06
Plomb	2,17	4,88	11,79	9,52
Argent.	0,016	0,016	0,016	0,016
Fer.	31,93	23,52	11,86	16,26
Zinc	5,71	7,90	23,86	18,99
Manganèse.	1,08	1,64	2,18	1,75
Cobalt et nickel.	0,08	0,04	0,04	0,06
Arsenic et antimoine	0,08	0,10	0,12	0,12
Silice.	1,70	0,87	1,06	1,55
Alumine.	2,61	0,94	1,81	2,02
Carbonate de chaux.	2,32	2,21	3,72	1,91
— magnésie	0,74	0,42	0,89	0,56
Sulfate de baryte.	0,65	6,66	15,97	13,77
Mercure, cadmium, } Thallium, Sélénium. }	traces	traces	traces	traces
Soufre	41,08	52,89	25,00	27,18
	<u>99,046</u>	<u>99,546</u>	<u>98,866</u>	<u>98,746</u>

Les minerais de plomb sont les plus difficiles à brûler, d'abord parce que le sulfure de plomb pur ne contient que 13,4 % de soufre, ensuite parce qu'il

1. *Die Chemische Industrie*, 1884, p. 78.

se transforme en sulfate de plomb très difficile à décomposer. Aussi la galène ne peut être employée à la fabrication de l'acide sulfurique qu'en mélange avec des minerais pyriteux plus riches, de façon que la masse ne contienne pas plus de 18 à 20 % de sulfure de plomb, soit 16 à 17 % de plomb.

Dans le Mansfeld, on grille pour acide sulfurique, dans des fours Gerstenhöfer, des mattes cuivreuses contenant 34 % de cuivre, 28 % de fer et 28 % de soufre. Il y a environ 5,5 % d'acide sulfureux dans les gaz.

A Freiberg et dans le Hartz on pratique un premier grillage des mattes de plomb dans de grands fours à cuve de 12 tonnes. Les mattes y cèdent à l'oxygène la moitié de leur soufre et donnent des gaz contenant 4 à 6 % d'acide sulfureux, assez chauds pour permettre l'emploi d'une tour de Glover.

3^e DIVISION

OBSERVATIONS SUR LA VALEUR DES MINERAIS SULFURES

Le point le plus important pour le fabricant d'acide sulfurique, quand il conclut un marché avec le producteur de minerais sulfurés, est évidemment de connaître la teneur en soufre du minerai, car les frais de transport et de manipulation sont les mêmes pour une tonne de pyrite pauvre que pour une tonne de pyrite riche. la pyrite pauvre demande un plus grand cube de fours que la riche et il reste au moins autant de soufre dans les résidus de grillage de l'une ou de l'autre.

Or, dans la majorité des cas, la valeur de la pyrite ne dépendant que de sa richesse en soufre, le fabricant d'acide sulfurique doit baser ses calculs sur la teneur en soufre réellement utilisable. Soient donc deux pyrites de provenance différentes, ayant même nature de gangue et ne contenant pas d'autre élément utile que le soufre, l'une dosant 35 % de soufre, l'autre 50 %. Toutes choses égales d'ailleurs, elles laisseront le même taux de soufre dans les résidus, soit 4 % dans un four à roche.

Pour la pyrite pauvre, le soufre utilisé sera 31 % du poids de la pyrite, pour la riche 46 %. La valeur relative de ces minerais sur le carreau de la mine sera donc $\frac{31}{46} = 0,674$ et non $\frac{35}{50} = 0,700$.

Désignant par a la valeur commerciale de l'unité de soufre qui est généralement constante, par m le prix de manipulation d'une tonne de minerai chez le fabricant, par t et t' les prix de transport d'une tonne de minerai, la comparaison entre les prix de revient de 100 kil. de soufre au pied des fours doit être faite d'après les bases suivantes :

$$(35 \times a + m + t) \frac{100}{35} \times \frac{35}{31}$$

$$(50 \times a + m + t') \frac{100}{50} \times \frac{50}{46}$$

et par suite la valeur relative du soufre dans les deux minerais sera pour le fabricant :

$$\frac{55 \times a + m + t}{50 \times a + m + t'} \times \frac{46}{51}$$

On conçoit dès lors la préférence marquée donnée aux pyrites riches, et la majoration de prix qui leur est accordée dans beaucoup de cas.

La plupart des fabricants savent bien faire ce calcul; mais il y a un autre élément qui mérite aussi une attention essentielle. Nous voulons parler de la nature de la gangue et des autres éléments qui accompagnent le sulfure de fer.

En effet, à part le cuivre dont la présence rehausse la valeur du minerai dès qu'il y en a plus de 1 %, et le sulfate de baryte qui est indifférent, les autres matières sont nuisibles, parce qu'elles exercent une influence marquée, non seulement sur le rendement et sur la qualité de l'acide produit, mais aussi sur la pureté du résidu de grillage dont la vente comme minerai de fer vient diminuer les frais de fabrication.

Au premier rang parmi les matières étrangères, nous devons citer l'arsenic : grillé avec le soufre, il se transforme en acide arsénieux, composé volatil dont une partie se condense dans les manches des fours, au point parfois de les obstruer, tandis que le restant se dissout dans l'acide sulfurique obtenu pour se disséminer ensuite dans tous les produits obtenus avec cet acide. L'arsenic exerce encore une autre influence nuisible au point de la consommation de nitrate de soude. En effet, incessamment réduit à l'état d'acide arsénieux dans la tour de Glover, et arrivant sous cette forme dans les tours de Gay-Lussac, il y réduit à l'état de bioxyde d'azote, composé très peu soluble dans l'acide sulfurique concentré, l'acide nitreux, si facile à fixer, et le bioxyde d'azote s'échappe en grande quantité par la cheminée en pure perte.

Le zinc et le plomb forment des sulfates presque indécomposables par la chaleur des fours ordinaires.

La gangue joue, de son côté, un rôle important à considérer : ainsi que nous l'avons vu, quelques-uns des minerais français sont à gangue essentiellement calcaire : or, pendant la combustion, le carbonate de chaux se transforme, pour la plus grande partie, en sulfate de chaux, sous l'influence de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique produits par l'oxydation du soufre. De là un double inconvénient : d'une part, fixation de soufre dans le résidu du grillage, ce qui constitue une perte de fabrication et donne au résidu une composition le rendant impropre aux opérations métallurgiques; d'autre part, production en quantité équivalente à celle du soufre ainsi fixé d'une masse d'acide carbonique dont la présence dans les appareils de fabrication retarde les réactions gazeuses. La nature de la gangue doit donc entrer dans les comparaisons du prix d'achat.

Lorsque la gangue contient du fluorure de calcium, il y a lieu d'en tenir grand compte : ce corps donne, en effet, dans les fours un dégagement d'acide fluorhydrique qui vient souiller l'acide des chambres, et peut même causer de graves accidents dont M. A. Girard (*loc. cit.*), rapporte un exemple typique. Dans une importante usine du Midi, on introduisait l'acide nitrique au moyen

d'un système de rigoles en verre disposées dans la première chambre. Ces cascades de verre furent attaquées par l'acide fluorhydrique, s'effondrèrent, et l'acide nitrique arrivant non décomposé sur le plancher de la chambre le perça rapidement.

Une gangue siliceuse n'est pas non plus sans inconvénient : si les silicates sont abondants, ils peuvent donner de la fusibilité au minerai grillé, ce qui occasionne des agglomérations dans le four.

Quelques minerais décrépitent violemment dans le four et tombent en poussière.

Enfin certaines pyrites exposées à l'air humide s'effleurissent et une partie de leur soufre passe à l'état d'acide sulfurique et de sulfate de fer qui se décompose dans les fours en donnant de l'acide sulfurique : ce corps se condensant dans les canaux les détériore rapidement.

SOUFRE ET SULFURES DIVERS.

La combustion du soufre pour la production de l'acide sulfurique présente sans contredit des avantages sur la combustion des pyrites ou sulfures analogues.

Le soufre brûle complètement et, si l'on prend les précautions voulues pour en empêcher la sublimation, ne donne pas de perte, tandis que les résidus du grillage sont toujours légèrement sulfureux, d'où une perte.

Les fours à soufre sont moins coûteux que les fours à pyrite, et exigent moins de main-d'œuvre. Le soufre n'apporte aucune impureté dans l'acide, tandis que les sulfures métalliques y apportent des impuretés entraînées mécaniquement, toujours du fer, et souvent de l'arsenic qui nécessite, pour certains usages, une purification coûteuse.

La combustion d'un kilogramme de soufre à l'état de combinaison exige un plus grand volume d'air que celui d'un kilogramme de soufre libre. On est donc amené à donner aux chambres de plomb et aux appareils annexes un plus grand cube, ce qui augmente dans une proportion notable les frais de premier établissement.

On prétend que les chambres durent beaucoup plus longtemps lorsqu'on travaille avec le soufre que lorsqu'on brûle les pyrites : cette opinion ne nous paraît pas fondée. Il est incontestable que, si on envoie des gaz trop chauds en tête des chambres, il en résulte une détérioration rapide des plombs ; mais, dans les appareils bien montés et bien conduits, la température des gaz est sensiblement la même quelle qu'en soit l'origine, et, à moins d'impuretés qui attaquent le plomb, on ne voit pas pourquoi la durée de celui-ci serait diminuée. Nous considérons donc cette opinion comme peu fondée.

Nous ne serons pas aussi affirmatifs au sujet de la dépense en nitrate. Il est incontestable que beaucoup d'usines travaillant avec les pyrites consomment moins de nitrate de soude qu'on n'en dépensait autrefois en brûlant du soufre ; mais cela vient des progrès apportés dans la construction et la conduite des appareils. D'autre part, comme une légère perte se produit à la sortie des Gay-

Lussac, par suite de l'existence de composés nitreux seulement solubles dans l'acide sulfurique et non combinables avec cet acide, et par un entraînement mécanique de poussières d'acide sulfurique nitreux, il est très probable que, toutes choses égales d'ailleurs, la perte doit croître avec le cube de gaz traversant les appareils pour 100 kilogrammes de soufre brûlé, et doit, par suite, être un peu plus grande quand on grille des sulfures que quand on brûle le soufre. Nous avons en outre vu ci-dessus que la présence de l'arsenic est une cause de perte de produits nitreux.

Enfin, par l'emploi des pyrites, on transporte avec le soufre de 50 à 60 % de matières inutiles.

Par suite, n'était le prix trop élevé du soufre, les industriels auraient grand avantage à brûler celui-ci, sauf dans les cas où le grillage du minerai est nécessité par les opérations ultérieures qu'il doit subir.

TEMPÉRATURES DE GRILLAGE DE DIVERS SULFURES.

Si nous comparons maintenant les sulfures métalliques divers, nous constaterons que leur traitement exige des dispositions d'appareils différentes et appropriées à la nature du minerai.

L'ordre dans lequel le soufre est expulsé des différents minerais est le suivant : le soufre est éliminé d'abord du fer, puis du cuivre, du zinc et du plomb. Les températures d'expulsion sont les suivantes :

Pyrite ordinaire FeS^2	440°, température d'ébullition du soufre;
Pyrite magnétique, pyrite cuivreuse galène et mattes cuivreuses.	} 525°, rouge sombre naissant ;
Blende.	
Speiss (mattes nikellifères et cobaltifères).	} 800°, rouge cerise naissant.

Mais, pendant le grillage, une partie du soufre se transforme en sulfate qu'il s'agit d'éliminer : le sulfate de fer se décompose au rouge sombre, tandis que les autres exigent une température beaucoup plus élevée.

M. Tholander a obtenu à ce sujet les résultats suivants : à 750° le sulfate de cuivre perd tout son soufre après une demi-heure, le sulfate de zinc ne le perd qu'en six heures, il en reste 0,0001, le sulfate de chaux et le sulfate de plomb ne sont pas décomposés.

En chauffant au blanc (1040°) dans le four Schläsing, il a fallu vingt heures pour éliminer complètement le soufre. La présence de peroxyde de fer a activé l'opération ainsi que l'avaient remarqué depuis longtemps MM. Cumenge et Rivot. Cette action du peroxyde de fer est très manifeste pendant le grillage des sulfures métalliques.

Le sulfate de plomb est très difficile à décomposer même à cette température, mais cependant la décomposition est totale.

Pendant le grillage du minerai de cuivre en morceaux, on constate un fait important à noter : le soufre se trouve expulsé à la surface et il se concentre à l'intérieur des morceaux sous forme de sulfures de fer et de cuivre. Il en résulte un enrichissement du noyau que l'on s'attache parfois à obtenir : ce phénomène exige un grillage assez lent et à température basse. Voici ce qui doit se passer d'après M. Grüner.

Entre le noyau encore intact et la croûte extérieure oxydée et crevassée, existe une zone où se fait pour le moment le grillage : l'air y brûle le soufre et le fer, et la chaleur produite décompose le bisulfure de fer de la couche contiguë du noyau : le soufre distillé est brûlé dans la croûte extérieure par l'air et l'oxyde de cuivre qui se trouve alors ramené à l'état de Cu_2S fusible et très fluide à l'état fondu : ce composé peut donc se porter sur le protosulfure de fer en voie de formation pour lequel il a de l'affinité : ce transport est d'ailleurs facilité par l'action capillaire des fissures qui sont plus fines dans le noyau intact que dans la croûte externe, et le sulfure de cuivre se trouve constamment ramené vers le centre, grâce à son activité pour le cuivre.

Si l'on fait une coupe dans ces morceaux, on observe les couches suivantes :

- 1° Une croûte d'oxyde de fer ;
- 2° Une vraie matte cuivreuse, sulfure de cuivre avec un peu de sulfure de fer ;
- 3° Noyau non attaqué.

INFLUENCE DE L'HUMIDITÉ.

Lorsqu'on charge dans les fours des sulfures humides, on amène un refroidissement brusque et dangereux dû à ce que l'eau absorbe un grand nombre de calories pour se vaporiser, mais il se produit en outre des phénomènes chimiques que nous ne pouvons passer de côté. La vapeur d'eau est décomposée au rouge sombre, son oxygène attaque le métal et l'hydrogène se porte sur le soufre :



La vapeur d'eau facilite donc le grillage, mais aux dépens de la production d'hydrogène sulfuré qui peut ne pas trouver la quantité d'oxygène nécessaire à sa combustion dans la région où la température est encore assez élevée et donner lieu à une production de soufre dans les appareils de fabrication. C'est un point auquel on n'attache sans doute pas une attention suffisante dans les fabriques d'acide sulfurique. Aussi croyons-nous devoir rappeler les principaux résultats observés par Rivot¹.

Pyrites. — La pyrite de fer est attaquée par la vapeur d'eau dès 200°, presque aussi facilement qu'au rouge sombre. La réaction est d'abord très rapide, et le

1. *Principes généraux de métallurgie*, t. III.

dégagement d'hydrogène sulfuré est en rapport direct avec la rapidité avec laquelle la vapeur d'eau passe. Le ralentissement devient appréciable quand il ne reste plus que 8 à 10 % de sulfure de fer non décomposé. Le sulfure de cuivre se comporte comme les pyrites.

Blende. — L'action commence encore vers 200°, avec sensiblement la même intensité qu'au rouge sombre, mais elle est moins rapide qu'avec la pyrite. La présence de pyrite de fer facilite la réaction.

Galène. — La galène se comporte sensiblement comme la blende : l'influence de la pyrite est plus considérable.

Sulfures d'arsenic et d'antimoine. — L'action commence aussi vers 200°, et se continue rapidement si on ne dépasse pas le rouge sombre. Il se dégage des acides arsénieux et antimonieux.

CHAPITRE III

DES COMPOSÉS NITREUX

GÉNÉRALITÉS.

La transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique peut se faire théoriquement par la simple action de l'air humide, mais le phénomène se produit avec une telle lenteur qu'il ne se prête pas à une application industrielle. L'oxydation de l'acide sulfureux devient plus rapide sous l'influence de certains corps qui agissent soit par leur porosité, soit par leurs propriétés oxydantes.

On peut déterminer la combinaison de l'acide sulfureux avec l'oxygène humide en mettant ces deux gaz en contact en présence d'un corps poreux, tel que l'argile calcinée, la pierre ponce, les oxydes de chrome, de fer, ou de cuivre et aidant la réaction par une élévation convenable de la température ; mais ces corps ont une action trop faible pour se prêter à une application industrielle. Le platine seul exerce une attraction suffisante sur les gaz pour qu'on ait songé à l'appliquer industriellement, malgré son prix élevé, à la production de l'acide sulfurique et encore ne recourt-on à lui que pour la fabrication de l'acide fumant.

Dans la pratique, on n'emploie qu'un seul oxydant, qui est toujours un des composés oxygénés supérieurs de l'azote. Ces corps, au contact de l'acide sulfureux, lui cèdent une portion de leur oxygène, et sont réduits à un état inférieur d'oxydation ; mais, dans des conditions convenables, ils fixent une nouvelle quantité d'oxygène qu'ils sont prêts à céder de nouveau à une nouvelle dose d'acide sulfureux. En définitive, c'est donc l'oxygène atmosphérique qui est employé par voie indirecte à oxyder l'acide sulfureux, mais par l'intermédiaire de corps qui peuvent facilement soit fixer, soit céder cet oxygène.

Le nitrate de soude est la matière première d'où l'industrie retire ces produits oxydants.

1^{re} DIVISION

NITRATE DE SOUDÉ

Le nitrate de soude est presque exclusivement extrait au Pérou et en Bolivie.

Jusqu'en 1824, le salpêtre, soit naturel, soit artificiel, constituait presque la seule source d'acide nitrique. A cette époque, M. Mariano de Rivero fit connaître

le nitrate de soude naturel du Chili, que traitait son compatriote, don Pedro Fuente, dans la province de Concepcion. Cette nouvelle industrie fut lente à se développer, et ce n'est guère qu'en 1831 que le nitrate de soude ou salitre fut estimé en Europe à sa valeur, et donna lieu à une exportation importante.

Pendant longtemps, les seules exploitations furent confinées dans la province de Tarapaca (Pérou) entre 19 et 21° de latitude sud.

Le nitrate de soude brut, ou *caliche*, y forme des amas irréguliers et isolés, alternant avec des dépôts de sel marin et de borate de chaux, sur toute l'étendue d'une pampa déserte (Pampa negra) qui, du nord au sud, longe à une altitude de 1000 mètres le littoral dont elle est séparée par une chaîne qui ne dépasse pas en moyenne 1700 mètres. Cette chaîne est uniquement formée de granites, porphyres et trachytes. Les *salitreras* occupent son versant oriental et vont aboutir aux pentes des Andes. Elles constituent un vrai désert, dépourvu de végétation et recouvert de phonolites plus ou moins volumineux.

Le développement croissant des exploitations de nitrate de soude engagea à explorer le désert d'Atacama, où l'on retrouve des conditions géologiques et topographiques analogues. Les recherches couronnées de succès firent découvrir au sud de la Bolivie des gisements remarquables, à Salinas, sous le tropique, et plus au nord dans le bassin du Loa à Toco.

Les gisements de Salinas, semblent, à en juger par les excavations pratiquées dans la couche qui recouvre le *caliche* et les vestiges reconnaissables d'un ancien cours d'eau, avoir été lessivés, sans doute par des eaux descendant des Andes, et être l'origine des gisements d'El Carmen existant dans une cuvette formée par le versant oriental de la chaîne littorale, à 24 kilom. d'Antofogasta.

Vers 1874, on découvrit de nouveaux gisements au Chili, mais on reconnut bientôt qu'ils étaient loin de rivaliser avec ceux du Pérou; ils sont en effet d'une puissance assez faible, tout en occupant une superficie considérable.

Nous extrayons à leur sujet les renseignements suivants du rapport officiel de l'ingénieur chilien Villanueva.

On rencontre le *caliche* presque sans interruption depuis les pentes qui limitent au sud la vallée de Cachiyuyal, jusqu'un peu au-dessus du 24° degré de latitude. La composition du *caliche* varie beaucoup d'un point à l'autre. Des échantillons prélevés dans le sud de la vallée de Cachiyuyal titraient 27 % de nitrate au maximum mais on peut admettre le taux de 6 % comme le plus fréquent dans la région qui s'étend jusqu'à 25°55'; le *caliche* de ce titre ne se prête pas à une exploitation industrielle.

Depuis les pentes nord de la vallée de Cachiyuyal jusqu'aux vastes pampas d'Agua Blancas on trouve du *caliche*; mais, quand on avance vers le nord, il disparaît à mesure que son compagnon inséparable, le sel marin est remplacé par les sulfates de soude et de magnésie, mélangés de sable feldspathique.

Dans la région sud de ce district on trouve de vastes gisements, au sujet desquels on avait conçu des espérances exagérées, en se basant sur l'état parfaitement cristallisé du sel brut; mais les croûtes cristallines sont une combinaison de nitrate et de sulfate de soude répondant à la formule :



En remontant vers le nord, dans les hautes régions qui règnent en face du port Blanco Encalado, on trouve du *caliche* presque exempt de sel marin mais reposant sur un conglomérat riche en chlorure de sodium. Les meilleurs gisements sont entre Taltal et Paposá (1^{er} complex). La couche de *caliche* y atteint 0^m,50 ; il est brun et a une teneur moyenne de 52 %.

A l'extrémité orientale de cette région, à 95 kilomètres du nord de Taltal, on trouve des gisements où le *caliche* titre de 42 à 45 %, mais un peu plus au sud on ne trouve plus que 20 à 30 %. C'est dans le centre de ce district qu'on trouve les échantillons les plus purs de nitroglauabérite.

Le second district (complex) comprend les gisements de « Blanco Encalado », où la couche de *caliche* n'a que 6 à 8 centimètres d'épaisseur ; elle titre 45 à 60 %.

Les gisements d'Aguas Blancas (3^e complex) entre 24°6' et 24°20' donnent des rendements très variables. La puissance est plus grande et atteint 1 mètre à 1^m,50, mais la qualité diminue par suite d'une proportion croissante de thénardite et de matières insolubles. On y trouve de petits lits très riches, mais n'ayant pas plus d'épaisseur que la main.

La production est confinée par la nature même du pays aux points où les transports jusqu'à un point d'embarquement ne sont pas trop onéreux, et où l'on peut se procurer de l'eau pour le traitement du *caliche* sur place. Ces conditions ont limité l'activité industrielle dans la province de Tarapaca au voisinage des ports de Patillos et d'Iquique. En Bolivie, pour les mêmes raisons, on n'a exploité sérieusement que les dépôts de Salinas et d'El Carmen desservis par le port d'Antofogasta.

La production moyenne dans la province de Tarapaca est de 15 kilogrammes par mètre carré, chiffre assez faible ; mais, comme dans cette province seule, il y a plus de 116 000 hectares exploitables, on voit que les besoins de l'industrie et de l'agriculture sont assurés encore pour de nombreuses années.

Origine des salitreras. — Le *caliche* est constamment accompagné par le sel marin, de plus on y trouve de l'iode en quantité relativement notable. Ces coïncidences ont amené à penser que le *caliche* était d'origine marine, et voici la théorie présentée par Nöller et plus tard par G. Langbein¹.

On sait que la côte occidentale de l'Amérique du Sud est en voie de soulèvement. Sir Lyell et Darwin en ont donné des preuves nombreuses par l'étude des dépôts de coquilles récentes existant à d'assez grandes altitudes, et de la disposition en terrasses des collines avoisinant le littoral. Il est donc permis d'admettre que le plateau occupé par les gisements de salpêtre fut jadis le fond d'une mer assez peu profonde pour permettre à une abondante végétation marine de se développer. La terre se relevant par saccades, comme des exemples fréquents ont permis de le constater, ces fonds se trouvèrent à nu, et l'eau de mer forma des étangs qui s'évaporèrent peu à peu. Les algues moururent et leur matière azotée se trouvant dans les conditions propres à une nitrification rapide, s'oxyda, au lieu de subir la fermentation putride, l'acide

1. *Dingler's Journal*, 252.

nitrique résultant trouva à se combiner aux divers sels primitivement dissous dans l'eau. M. Muntz vient récemment de démontrer¹ que tels ont dû être les phénomènes qui ont donné naissance à ces gisements, et a établi de plus, comme confirmation, que les organismes de la nitrification sont parfaitement aptes à transformer en iodates les iodures qui existaient dans les végétaux marins.

Cette présence simultanée de l'iode et de composés potassiques vient à l'appui de l'origine marine des gisements de nitrate. M. Langbein affirme en outre avoir reconnu des lits minces de varechs dans certains bancs de *caliche*. On y trouve bien aussi du guano d'oiseaux, mais dans des alluvions récentes.

Il semble que plus tard des eaux, venues de la Cordillère, aient lessivé les gisements primitifs et aient transporté les sels sur les plateaux inférieurs, où il s'évaporerent de nouveau. En effet on trouve que, sur ces plateaux, la puissance des gisements est sensiblement constante, tandis qu'elle est très variable sur les plateaux élevés et les pentes. De plus, tandis que le sel brut des bas plateaux est tendre et poreux, celui des terrains supérieurs est dur et compact, et ne contient plus de combinaisons iodées de la potasse.

A l'ouest des calicheras, on trouve d'abondants dépôts de sel marin, contenant un peu de nitrate. M. V. l'Olivier², rendant compte d'une exploration de ces gisements, estime que, pendant la formation des dépôts de nitrate, le sel marin cristallisa aussi, et qu'un nouveau mouvement souterrain dessécha les anciens étangs, en faisant écouler les eaux mères et entraînant les croûtes de sel qui, s'accumulant comme les glaçons, au moindre obstacle, formèrent les *salares* inégaux et peu résistants que l'on voit encore aujourd'hui. Les eaux mères en achevant de s'évaporer plus loin constituèrent des *salares* compacts et résistants plus riches en sel marin.

On comprend que l'évaporation ait pu séparer d'abord le nitrate de soude, en se rappelant qu'il perd la moitié de sa solubilité dans une eau saturée de sel marin.

Enfin des eaux douces, descendues de la Cordillère en entraînant des masses de limon, se chargèrent de tous ces sels, et formèrent dans les dénivallations la couche de *costra* très dure qui recouvre en quantité variable tous les dépôts.

Voici quelques renseignements sur la teneur en nitrate de soude et sel marin des différents types de *caliche* ainsi que sur la teneur en iode des eaux mères provenant de l'extraction du nitrate³.

	NaO, AzO ⁵	NaCl
(1) Caliche pur jaune (dur et finement cristallin).	77,90 %	12,90 %
(2) — (tendre et poreux à gros cristaux)	65,70	28,12
(3) Caliche jaune veiné de brun (dur)	64,75	52,02
(4) Caliche blanc (dur et finement cristallin)	60,50	14,50
(5) — (poreux et à gros cristaux)	68,05	28,12
(6) Caliche brun (sale, poreux et à gros cristaux)	56,80	20,70
(7) Costra	18,60	55,80

1. *Comptes rendus de l'Académie*, 1885.

2. V. l'Olivier (*Annales de chimie et de physique*, 1875).

3. Langbein. *Wagner's Jahrb.* 1871. p. 502.

Un litre d'eaux mères contient :

	gr.	
A l'usine <i>la Noria</i>	4,80	d'iode;
— <i>San Pedro</i>	2,75	—
— <i>San Antonio</i>	2,50	—
— <i>Argentina</i>	3,90	—
— <i>Peruana</i>	4,55	—

Nous ne trouvons mention de chlorure de potassium que dans les analyses de M. V. l'Olivier qui indiquent un taux variant de 4,5 à 8,5 : étant donnée l'origine des gisements, ce sel doit exister partout.

Les *calicheras* sont facilement reconnaissables par l'absence de phonolites arrondis ; elles se trouvent souvent recouvertes de couches de pierres de petite dimension dont la juxtaposition donne au sol un aspect tout particulier.

La *costra* qui recouvre le *caliche* a une puissance très variable : dans la province de Tarapaca, elle dépasse souvent une épaisseur de 1 mètre à 1^m,50, tandis qu'en Bolivie, dans le district du Loa, l'épaisseur ne dépasse pas 0^m,40 en moyenne et tombe parfois à 0^m,05.

Exploitation du caliche. — Il est rare que le *caliche* puisse être extrait à la pioche. Le plus souvent il faut employer la poudre. On pratique alors en quinconce des trous de mine de 0^m,40 de diamètre, écartée de 10 à 15 mètres et descendant jusqu'au terrain stérile. On charge ces trous de 150 à 200 kilogrammes d'une poudre lente, composée d'un mélange grossier de nitrate de soude, de soufre et de charbon. L'inflammation de ce mélange soulève, sans projections, la masse, et donne des blocs volumineux que l'on concasse, soit à la main, soit entre des cylindres en triant les fragments stériles. Le *caliche* est ensuite porté en voiture ou à dos de mulet à l'usine (*oficina*), établie dans la partie de la concession où l'on peut le plus facilement se procurer de l'eau.

Traitement du caliche. — L'extraction du nitrate de soude est une opération très simple, basée sur l'énorme différence qui existe entre les solubilités à chaud et à froid de ce sel et sur le peu de variation de la solubilité du sel marin.

Il faut, pour dissoudre 1 kilogramme de nitrate de soude *pur*, les quantités d'eau suivantes :

A la	Poids	Auteurs.	A la	Poids	Auteurs.
température de	d'eau.	—	température de	d'eau.	—
—	kil.	—	—	kil.	—
0°C	1,49		51°C	0,880	} Ditte.
4°	1,40	} Ditte.	68°	0,799	
10°	1,51		80°	0,710	} Poggiale.
15°	1,24		90°	0,650	
21°	1,16		100°	0,595	
29°	1,08			120°	0,444
56°	1,00		La solution saturée bout à 122°.		

La présence du sel marin diminue la solubilité du nitrate de soude, ainsi, d'après Anthon, à 20°, 100 kilogrammes d'eau pure, additionnés de 25 de chlorure de sodium, ne dissolvent plus que 52^{kg},8 de nitrate au lieu de 88.

Dans les petites exploitations, on emploie encore des chaudières (*paradas*) directement placées sur le feu. On fait bouillir 6 à 8 heures le *caliche* dans un mélange d'eau pure et d'eaux mères (*aqua vieja*). On enlève les écumes et les matières salines et terreuses (*ripia*), puis on décante la liqueur dans des cristallisoirs en bois longs de 2 mètres, larges de 1 mètre et profonds de 0^m,20 où le nitrate cristallise à la faveur du froid de la nuit. On retire 40 parties de cristaux et 60 d'eaux mères. On réemploie ces eaux mères jusqu'à ce qu'elles soient assez chargées d'iode pour compromettre la durée du matériel. Il se forme, pendant la durée de la dissolution, des croûtes salines adhérentes à la chaudière qui l'exposent aux coups de feu et emprisonnent des fragments de *caliche*. Les résidus sont souvent assez riches pour être retraités dans les usines perfectionnées.

On a amélioré cette opération en opérant à plus basse température et isolant complètement la chaudière du foyer. La dissolution se fait plus lentement, mais le rendement est d'environ 50 pour 100 supérieur à celui des anciennes chaudières.

La main-d'œuvre est presque exclusivement confiée à des ouvriers boliviens qui s'engagent ordinairement pour six mois. Dans ces régions dénuées de toutes ressources, l'usine vend aux ouvriers vêtements et nourriture; voici le bilan d'une de ces installations en mars 1875 :

DÉPENSES.		RENTRÉES.	
	soles ¹		soles
Extraction	7,680	Vente de 14,000 quintaux	
Charbon 2,300 quintaux à		de nitrate à 1,1 sole . . .	15,400
1,5 sole	3,450	Vente de provisions	5,000
Transport à dos de mulet.	800		
Provisions	3,000		
Frais divers	1,200		
Réparations et pertes . . .	600		
Intérêts	5,670		
	<hr/>		<hr/>
	20,400		20,400

L'eau et le charbon étant rares dans les gisements de nitrate de soude, les grandes usines de traitement ont adopté le procédé suivant, donnant une notable économie de ces deux matières.

Les chaudières de dissolution sont prismatiques : elles ont environ 11 mètres de longueur, 1^m,85 de hauteur sur 1^m,85 de largeur. On y introduit 6 wagons à fond mobile, contenant chacun 4000 kilogrammes de *caliche*, puis on remplit la chaudière d'eaux mères et l'on injecte de la vapeur à 4 ou 5 kilogrammes

1. 1 sole vaut 5 francs environ ; 1 quintal (4 arrobas) vaut 48,014 kilogrammes.

dans deux condenseurs établis entre les parois latérales et les wagons. Ces condenseurs sont généralement formés de deux tuyaux verticaux en fonte, servant l'un de tuyau de vapeur, l'autre de tuyau de purge, réunis par 7 tubes horizontaux : les orifices d'admission de ceux-ci sont calibrés de façon que, leur section étant plus petite que celle du tuyau principal, la vapeur soit forcée de se répartir uniformément dans tous. L'eau condensée est refoulée dans la chaudière. On remue le liquide en injectant sous les wagons de l'air comprimé par un souffleur Siemens ou Koerting et préalablement chauffé à 120° ou 150° dans le carneau à fumée des chaudières à vapeur.

Les chaudières à dissolution sont couvertes et la vapeur qui s'en échappe est conduite par de larges tuyaux dans les réservoirs à eaux mères qu'elle maintient à une température de 60°. Cette vapeur sert à compenser les pertes d'eau de dissolution.

Les dissolutions obtenues ainsi ont une très forte concentration, ce qui diminue les frais de chauffage et améliore la qualité du produit, car la solubilité du sel marin est plutôt diminuée à chaud par la présence d'une plus grande quantité de nitrate de soude et par suite il s'en précipite moins lors de la cristallisation.

Lorsque la dissolution est saturée, on épuise avec de l'eau de puits, préalablement chauffée par les chaleurs perdues ; la deuxième dissolution est encore utilisable directement. Les wagons retirés des chaudières sont vidés dans des tombereaux que des mulets traînent jusqu'aux tas de résidus.

L'azotate de soude ainsi obtenu se trouve dans le commerce en cristaux incolores ou jaunâtres, compris entre la grosseur d'un grain de millet et celle d'un petit pois : ce sont des rhomboédres tronqués se rapprochant de la forme du cube. Ils sont toujours assez humides.

La composition moyenne est la suivante :

Nitrate de soude	95	96,5
Chlorure de sodium	0,5	0,8
Sulfate de soude	0,5	0,75
Eau	2,5	3,00

L'azotate de soude est vendu en sacs, généralement poids brut pour net. Lorsqu'on vide ces sacs, il y reste encore 700 à 800 grammes de nitrate, ce qui les rend très inflammables, aussi convient-il de les laver soigneusement. On retire ainsi une quantité de nitrate qui n'est pas à dédaigner et on peut vendre les sacs aux papeteries.

Le prix du nitrate de soude subit de grandes fluctuations. A la fin de 1885, il était de 29 francs $\frac{0}{100}$, sous vergues, à Marseille.

2^e DIVISION

ACIDE NITRIQUE — BIOXYDE D'AZOTE — ACIDE NITREUX — ACIDE HYFOAZOTIQUE

ACIDE NITRIQUE.

Propriétés physiques et chimiques de l'acide nitrique. — Nous ne relaterons ici que les propriétés de l'acide nitrique intéressant le fabricant d'acide sulfurique.

L'acide nitrique monohydraté contient 14,29 pour 100 d'eau, il a pour composition :

AzO ³	54	85,71
HO	9	14,29
	<hr/>	<hr/>
	63	100,00

Conservé à l'abri de la lumière et de la chaleur, c'est un liquide incolore, odorant, très corrosif. Il émet au contact de l'air d'abondantes fumées, dues à ce que sa tension de vapeur est très supérieure à celle des hydrates plus riches en eau. Il bout à 86° et ne se congèle qu'à 50°.

Sous l'action de la lumière, il se décompose en oxygène, eau et acide hypoazotique : ce dernier corps, en se dissolvant dans l'acide non décomposé, lui donne la coloration jaune rougeâtre que l'on connaît. La décomposition va en se ralentissant peu à peu, parce que l'hydrate moins concentré AzO³,4HO n'est pas altéré par la lumière. L'action de la chaleur est beaucoup plus énergique que celle de la lumière.

L'acide monohydraté bout à 86°, en se décomposant partiellement en eau, acide hypoazotique et oxygène. Or, comme le second hydrate bien connu, AzO³,4HO, a une tension de vapeur plus faible et ne bout qu'au voisinage de 123°, l'acide soumis à la distillation retient de l'eau jusqu'à ce qu'il en ait fixé 3 équivalents et le point d'ébullition s'élève peu à peu jusqu'à ce qu'il se fixe dans le voisinage de 123°. Si l'on recueille alors l'acide qui distille, on trouve qu'il a très sensiblement la composition suivante :

AzO ³	54	60
4HO.	56	40
	<hr/>	<hr/>
	90	100

Inversement, si on distille des solutions d'acide nitrique très étendues, on ne recueille au début que de l'eau et la liqueur bout au voisinage de 100°, puis de l'acide de moins en moins étendu passe dans le récipient en même temps que

la température s'élève jusqu'au voisinage de 125°. Alors le point d'ébullition reste stationnaire et le liquide qui distille a la même composition que le liquide restant dans la cornue.

L'acide quadrihydraté constitue donc l'hydrate le plus stable de l'acide nitrique : cependant la liqueur ainsi distillée n'a pas une composition constante, ni un point d'ébullition absolument fixe ; elle ne renferme généralement que 68 pour 100 d'acide monohydraté, au lieu de 70, chiffre théorique, et par suite sa composition est intermédiaire entre $AzO^5,4HO$ et $AzO^5,5HO$. De même, le point d'ébullition varie entre 124° et 128°. C. Rosecô a établi qu'en effet les rapports entre l'acide monohydraté et l'eau varient avec la pression dans l'acide à point fixe d'ébullition, qu'à la pression de 700 millimètres, le point d'ébullition se fixe lorsque l'acide renfermé dans la cornue contient 66,7 pour 100 d'acide monohydraté, tandis qu'à la pression de 1220 millimètres correspond la composition 68,6 pour 100.

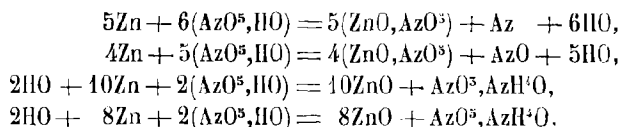
A toutes les températures plus basses correspond de même un état d'équilibre entre l'eau et l'acide monohydraté, lorsqu'on dirige un courant de gaz inerte dans de l'acide plus ou moins étendu.

L'air passant à travers l'acide nitrique étendu entraîne les vapeurs d'acide hypoazotique qu'il peut retenir. L'action est rapide entre 75° et 80°.

L'acide azotique cède facilement son oxygène ou au moins une partie de celui-ci : aussi se comporte-t-il comme un oxydant énergique. Tous les métalloïdes, à l'exception de l'oxygène, du chlore, du brome et de l'azote, le décomposent. Avec les réducteurs énergiques, comme l'hydrogène, il y a réduction complète, et, avec l'intervention de la mousse de platine, transformation en ammoniaque :



De même, lorsqu'on introduit de l'acide nitrique dans de l'eau acidulée en présence d'un métal attaquant par les acides avec dégagement d'hydrogène, on supprime tout dégagement d'hydrogène ou on ralentit beaucoup ce dégagement, et on constate la formation d'un sel ammoniacal ; le phénomène est souvent accompagné de la production de protoxyde d'azote et d'azote libre : les réactions sont représentées par les formules suivantes :



La formation d'acide nitreux aux dépens de l'acide nitrique étendu sous l'action d'un corps réducteur (hydrogène naissant, acide sulfhydrique, acide sulfureux) paraît être un phénomène général : la transformation en ammoniaque se fait ensuite avec une grande lenteur.

Le soufre, l'arsenic et l'iode décomposent l'acide azotique à une température peu élevée en passant au maximum d'oxydation.

Tous les métaux, sauf le titane, l'or, le platine et les métaux de sa famille,

décomposent l'acide nitrique au-dessous de son maximum de concentration. Autrement il n'y a que le potassium, le sodium et le zinc qui l'attaquent.

On connaît le phénomène de passivité présenté par le fer, le nickel et le cobalt après immersion dans l'acide concentré. Le plomb, le cuivre et l'argent sont peu attaqués par l'acide concentré, parce qu'ils se recouvrent, au premier moment, d'une couche d'azotate insoluble dans l'acide.

La fonte chauffée au-dessus de la température d'ébullition de l'acide nitrique n'est pas attaquée sensiblement par les vapeurs de cet acide.

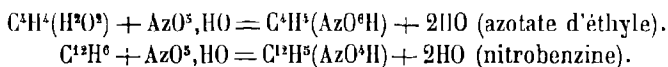
Le cuivre est attaqué par l'acide nitrique étendu avec production de bioxyde d'azote, d'autant plus souillé de protoxyde que la température est plus élevée.

L'argent et le mercure ne sont pas attaqués par les acides d'une concentration inférieure à $\text{AzO}^5,4\text{HO}$, à moins qu'on n'élève la température ou qu'on ajoute un azotate. L'acide concentré les attaque peu, par suite de la formation d'un enduit protecteur de nitrate insoluble dans l'acide concentré.

L'étain et l'antimoine ne sont pas attaqués par l'acide concentré, mais l'acide étendu d'eau produit une action violente; il se forme de l'acide métastannique ou de l'acide antimonique; il se dégage du bioxyde d'azote, du protoxyde et de l'azote et il se produit de l'azotate d'ammoniaque.

Les métaux très oxydables comme le fer, le zinc, le magnésium, etc., fournissent du protoxyde d'azote presque pur.

Les matières organiques sont presque toutes oxydées par l'acide nitrique. Ce corps, au maximum de concentration et en présence d'acide sulfurique, donne en outre lieu à des phénomènes de substitution :



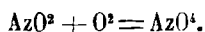
L'acide sulfurique sert à absorber l'eau de façon à maintenir l'acide nitrique à son maximum de concentration.

L'acide azotique, comme nous l'avons vu, donne naissance aux divers autres composés de l'azote : nous allons passer rapidement en revue les propriétés d'une partie de ces composés.

BIOXYDE D'AZOTE.

Le bioxyde d'azote est un gaz incolore, qui, mis au contact de l'air, se combine immédiatement avec l'oxygène en produisant des vapeurs rougeâtres. Il a pour densité 1,033. Il est très peu soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'acide sulfurique concentré, mais un peu soluble dans cet acide chargé d'acide azoteux : il lui donne une belle couleur bleue.

En présence de l'oxygène, le bioxyde d'azote forme généralement de l'acide hypoazotique.



Mais, à basse température et en présence d'une quantité insuffisante d'oxygène (4 vol. AzO^2 et 1 vol. O), il se produit un mélange d'acide hypoazotique

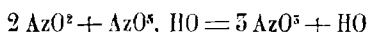
et d'acide azoteux. Dans tous les cas, c'est ce premier corps qui se produit d'abord (Gay-Lussac, Berzélius, Berthelot). M. Berthelot a constaté que si on emploie des tubes suffisamment larges et qu'on agite fortement et de suite une dissolution alcaline de potasse au contact d'un mélange de bioxyde d'azote et d'oxygène, on peut trouver que les 98/100 du bioxyde d'azote sont transformés en acide azoteux quels que soient les proportions et l'ordre dans lesquels on a fait le mélange.

Si on laisse la réaction se prolonger, il se forme de l'acide hypo-azotique quand l'oxygène est en excès.

En présence de l'eau, le mélange de bioxyde d'azote avec l'oxygène peut donner :

AzO ⁵ gazeux en dégageant	10 ^c ,5
AzO ⁵ dissous	17,4
AzO ³ gazeux	19
AzO ³ , HO dissous	35,9

et, comme le bioxyde d'azote peut réagir sur l'acide nitrique dissous et régénérer AzO⁵ :



comme d'autre part AzO⁵ gazeux ou liquide tend toujours à se dissocier, on peut considérer qu'en l'absence de toute cause de troubles une atmosphère humide contenant de l'oxygène et du bioxyde d'azote donnera naissance au mélange AzO², AzO³, AzO³, AzO³, HO. C'est ce mélange qui porte le nom de vapeurs nitreuses.

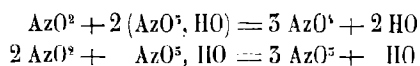
Le bioxyde d'azote est réduit par l'acide sulfureux à l'état de protoxyde d'azote et même d'azote en présence de la mousse de platine.

D'après Winckler, la même réaction se produirait en présence d'un grand excès de vapeur d'eau.

L'acide sulfurique concentré ne dissout pas ce gaz (Winckler). L'acide azotique étendu est généralement coloré par le bioxyde d'azote :

à une densité de 1,15 il reste incolore,	
1,32 il se colore en vert bleuâtre	
1,42 en jaune	
monohydraté	en brun.

Ces différentes colorations s'expliquent en remarquant que le bioxyde d'azote réduit l'acide nitrique en donnant, suivant la concentration, soit de l'acide hypoazotique, soit de l'acide azoteux :



Quand la quantité d'eau est faible, il se forme surtout de l'acide hypoazotique qui communique à la dissolution une teinte brune ; mais si on fait intervenir

de l'eau, on obtient une dissolution d'acide azoteux. La non-coloration de l'acide étendu provient de ce qu'une partie de l'acide azoteux se détruit en donnant du bioxyde d'azote et de l'acide azotique.

ACIDE AZOTEUX.

L'acide azoteux anhydre est un liquide bleu indigo foncé, bouillant vers 0°, et se décomposant partiellement par la distillation en bioxyde d'azote et acide hypoazotique.

Il se dissout dans l'eau à 0° sans décomposition sensible. La dissolution est assez stable quand elle est étendue; toutefois, quand on la chauffe, elle se décompose en dégageant du bioxyde d'azote, le liquide contient de l'acide nitrique et toujours un peu d'acide nitreux, même quand il a été porté à une température voisine de l'ébullition. En effet il décolore encore l'iodure d'amidon, réaction que ne possèdent ni AzO^2 , ni AzO^4 , ni AzO^5 , HO.

L'existence de AzO^5 en dissolution très étendue peut encore être démontrée indirectement de la façon suivante : on ne peut oxyder que très lentement l'acide sulfureux, au moyen de l'acide nitrique étendu, tandis qu'une dissolution d'acide nitreux, ou l'acide nitrique rouge très étendu, le transforment immédiatement en acide sulfurique. Cela se comprend d'ailleurs; l'oxydation de l'acide sulfureux et la dilution de l'acide sulfurique produit dégagent 35°,7, tandis que la chaleur de transformation de AzO^2 en AzO^5 étendu est 35°,9. D'après le principe du travail maximum il ne peut y avoir réduction, mais la transformation de AzO^2 en AzO^5 étendu ne dégageant que 17°,4, AzO^5 doit être réduit par l'acide sulfureux. Il en est de même pour l'oxydation de l'acide sulfureux par l'acide nitrique rouge très étendu. Cette liqueur est une dissolution de AzO^5 et de AzO^5 . Le dernier corps, en agissant sur l'acide sulfureux, produit du bioxyde d'azote, lequel est capable de réagir sur AzO^5 :



Chaleur de transformation de 2 AzO^2 gaz en 2 AzO^5 étendu	2 + 17,4 = 34°,8
Chaleur absorbée par la réduction de AzO^5 étendu en AzO^5	
étendu.	18°,5
Différence.	16°,4

L'addition de ces 16°,4 dans le phénomène de la réaction vient donner une grande énergie à la transformation.

De même, le cuivre n'est pas attaqué par l'acide nitrique très étendu, tandis qu'il s'oxyde dès qu'il y a un peu d'acide nitreux.

Dans une atmosphère limitée, l'acide nitreux peut également rester à l'état de vapeur. Il se dissocie partiellement en bioxyde d'azote et acide hypoazotique, s'il n'y a pas un excès d'oxygène, mais si une nouvelle quantité d'oxygène interviert, l'équilibre est rompu, le bioxyde d'azote est transformé en acide hypoazotique, et par suite une nouvelle quantité d'acide nitreux est décomposée. Si

l'oxygène est en excès, tout l'acide nitreux se transforme en acide hypoazotique. Nous avons vu que M. Berthelot a confirmé l'existence d' AzO^3 à la température ordinaire, en montrant que l'on peut obtenir sous forme d'azotite de potasse jusqu'à 98 % de l'azote existant dans un mélange de bioxyde d'azote et d'oxygène.

La température ne paraît pas avoir une grande influence sur la dissociation de l'acide nitreux, car M. Lunge a constaté l'existence de ce corps à 150°.

Bien que très facile à réduire, l'acide nitreux désoxyde un certain nombre d'autres corps tels que les acides chromique et iodique, le permanganate de potasse, le peroxyde de plomb. Il réduit les sels d'or et de mercure.

ACIDE HYPOAZOTIQUE.

L'acide hypoazotique forme à la température ordinaire un liquide rouge devenant de plus en plus clair à mesure que la température s'abaisse. Il cristallise à -9° en prismes transparents et bout à $+22^{\circ}$, en donnant une vapeur d'un brun orangé, dont la teinte va en se fonçant à mesure que la température s'élève.

Sa densité de vapeur ne devient constante qu'au voisinage de 150°; elle est alors 1,58 (théoriquement 1,59). Dans le voisinage du point d'ébullition (26°,7) elle est 2,65 (Deville et Troost). Le coefficient de dilatation, très supérieur à celui de l'air dans le voisinage de la température ordinaire (0,00898 à 26°,7), va d'abord en croissant (0,01215 à 39°,8), puis décroît et ne devient constant et égal à celui de l'air que vers 150°.

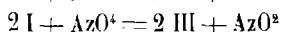
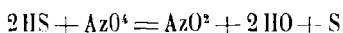
La chaleur spécifique déterminée par MM. Berthelot et Ogier présente une anomalie singulière, comme on le voit dans le tableau suivant :

Intervalle.	Chaleur spécifique moyenne	
	pour l'unité de poids.	pour le poids moléculaire 46 gr.
27° } 40°	1,625	74,7
67° } 56°	1,241	57,0
103° } 47°	0,587	27,0
150° } 48°	0,1978	9,1
198° } 55°	0,1955	8,9
255° } 27°	0,1878	9,1
280° }		

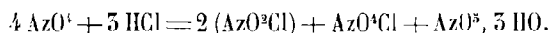
Toutes ces anomalies ont amené à penser que la molécule d'acide hypoazotique est condensée dans le voisinage du point d'ébullition, et que deux atomes d'azote et quatre d'oxygène sont condensés en deux volumes pour former la molécule AzO^3 et occuper le même volume que deux atomes d'hydrogène, pour se dédoubler en deux molécules vers la température de 150°. M. Salet a cherché à vérifier cette thèse par l'étude colorimétrique de la vapeur de l'acide hypoazotique, en admettant que l'acide condensé est incolore, et que l'acide une fois

dédoublé est coloré en brun; en appliquant à cette théorie les données dérivées des mesures de densités faites par MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, il est arrivé à des résultats cadrant assez bien avec l'expérience.

L'acide hypoazotique est le composé oxygéné le plus stable de l'azote, il résiste à la température de 150°. C'est un oxydant énergique, les réducteurs le décomposent :



mélange d'acide chlorhydrique sec et d'acide hypoazotique donne de l'acide chloroazoteux, de l'acide chloroazotique et de l'acide azotique :



COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE ET COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE

Si l'on fait passer dans de l'acide sulfurique concentré du bioxyde d'azote, on constate que ce gaz est à peine soluble. Vient-on à ajouter de l'air en proportion quelconque, on obtient une dissolution douée d'un pouvoir réducteur très énergique et qui se comporte comme une solution dans l'acide sulfurique de la combinaison cristalline $2\text{SO}^2, \text{HO}, \text{AzO}^2$ (acide nitrososulfurique). On peut même arriver à obtenir ces cristaux. Cette combinaison est très stable; chauffée, elle se liquéfie en donnant une liquide jaunâtre qui dégage des bulles de bioxyde d'azote et se solidifie de nouveau par le refroidissement. Cependant, conservée dans une atmosphère limitée et desséchée par de l'acide sulfurique concentré sous une cloche exposée de temps en temps aux rayons solaires, elle finit par se détruire et se résoudre en une pâte humide, puis en un liquide. Elle a donc une tension sensible de décomposition.

Le bioxyde d'azote est un peu soluble dans la dissolution d'acide nitrososulfurique et lui donne une très belle couleur azurée.

Il y a un certain intérêt à connaître comment se comporte cette dissolution à diverses températures et en présence d'acide sulfurique plus ou moins étendu. L'auteur a fait quelques recherches dans ce sens.

De l'acide sulfurique d'une concentration et d'une richesse en acide nitreux connues parcourait lentement un long serpent in en verre, maintenu à une température constante, en sens contraire d'un courant d'azote pur et sec produit à raison de 2 litres à l'heure. On dosait l'acide nitreux dans l'acide après le contact et on en déduisait la quantité cédée au gaz : de plus l'azote, après sa sortie du serpent in, circulait dans un absorbeur de Liebig modifié par M. Schlœsing, et dont le tube horizontal avait 3 millimètres de diamètre intérieur et 1^m,60 de longueur; ce tube contenait un excès d'une dissolution filtrée et très étendue de permanganate de potasse acidifié par l'acide sulfurique; le gaz se rendait enfin dans un grand vase où on le mesurait à la fin de l'expérience. La quantité de permanganate réduite donnait la quantité d'acide nitreux dégagée lorsque celle-ci était si faible qu'on ne pouvait la déterminer par un dosage sur l'acide

écoulé; mais le chiffre était toujours un peu trop faible¹; cela provient de ce que le bioxyde d'azote provenant de la dissociation de l'acide nitreux est très difficilement absorbé par le permanganate.

Comme la densité de la vapeur d'acide nitreux est inconnue, et comme d'ailleurs cette vapeur est dissociée, on ne pouvait calculer d'après les résultats de l'expérience sa tension : l'auteur a donc traduit les nombres obtenus en indiquant les poids d'acide nitreux qu'un litre d'azote sec mesuré à 0° et sous la pression de 760 millimètres peut enlever à l'acide sulfurique nitreux quand il est mis en contact avec lui à une température déterminée.

Densité de l'acide à 25°	Grammes de AzO ³ par litre	1 litre d'azote à 0° et 760 ^{mm} enlève <i>n</i> milligr. d'AzO ³ à la température <i>θ</i>	
		<i>θ</i>	<i>n</i>
1,824	142,0	57°	0 ^m 079
1,791	28,4	41,4	0,009
—	—	61,2	0,049
1,774	28,4	40,1	0,009
—	—	62,1	0,095
—	—	89,7	0,274
1,745	25,876	29,5	0,044
—	—	61,4	0,196
—	—	25	0,402
—	—	88,9	0,980
1,72	4,734	29,5	0,29
—	—	46	0,37
—	—	75	1,29
—	4,500	58	0,54
—	4,640	90	2,72
1,666	9,405	45	2,69
—	7,750	65	9,59
1,642	14,652	28,1	2,00
—	—	42	4,58
—	—	65,4	21,75
—	—	75,8	56,58
1,624	9,995	90,1	56,44
—	10,795	89,9	40,59
1,606	11,558	91	64,58
1,605	1,259	70	4,90
1,601	2,500	40	0,94
—	2,216	65,2	7,29
1,597	1,792	90	11,77
—	12,500	89,9	109,45

1. D'environ 10 %.

On peut déduire de ce tableau que, dans les conditions de l'expérience, la combinaison nitroso-sulfurique était détruite, et qu'on n'avait plus affaire qu'à une simple dissolution puisque la tension n'était pas indépendante pour une même température de la richesse de la liqueur.

On voit également combien vite croît la tension de décomposition lorsque la température s'élève ou lorsque l'acide sulfurique devient plus dilué.

M. Kolb¹ a étudié l'influence de la présence des produits nitreux sur la densité de l'acide sulfurique. Pour cela il a fait passer un mélange d'air sec et de bioxyde d'azote en excès dans de l'acide sulfurique. Les résultats recueillis sont contenus dans le tableau suivant :

DENSITÉ DE L'ACIDE		100 PARTIES D'ACIDE CONTIENNENT				QUANTITÉ DE SO^2, HO qui eût existé dans de l'acide pur de densité égale à celle de l'acide saturé
PUR	SATURÉ de produits nitreux	SO^2, HO avant la dissolution	APRÈS LE BARBOTAGE			
			AzO^3	AzO^5	SO^2, HO	
1,841	1,868	99,9	4,25	traces	94,5	?
1,793	1,814	86,2	4,12	1,28	82,8	89,2
1,749	1,751	81,4	5,00	1,55	76,2	81,4
1,621	1,628	70,7	2,50	1,10	68,6	71,0
1,512	1,519	60,7	0,74	0,51	60,2	61,5
1,426	1,454	52,7	0,25	0,24	55,0	53,6
1,327	1,356	42,2	0,11	0,76	40,8	43,4

Il est à remarquer que M. Kolb trouve beaucoup d'acide nitrique dans les acides étudiés : c'est une circonstance fâcheuse, car les acides nitreux industriels en contiennent au contraire fort peu. M. Lunge, en reproduisant ce tableau, attribue ce taux d'acide nitrique à des erreurs d'analyse : on peut, pensons-nous, admettre simplement que le courant gazeux contenait de l'acide hypoazoïque tout formé.

Le tableau indique que l'acide sulfurique était saturé de produits nitreux. Il faut faire une exception pour les trois premiers mélanges. L'acide à 1,841 D a été soustrait à l'action des produits nitreux quand il a commencé à contenir des cristaux qui ne se redissolvaient plus. En prolongeant plusieurs heures le barbotage, on obtenait une masse épaisse et sirupeuse, ayant pour densité 1,898, contenant 80,4 SO^2, HO , 19,6 AzO^3 et des traces d'acide nitrique. L'acide ayant 1,749 pour densité peut donner également une masse demi-fluide, contenant 8,6 % AzO^3 et 2,6 AzO^5 . L'acide ayant pour densité 1,621 devient nettement jaune, mais ne cristallise pas. L'acide ayant pour densité 1,512 devient vert ; avec de l'acide à 1,426 la coloration verte est encore plus intense, mais l'acide de densité 1,327 est incolore.

Il est intéressant de noter que l'acide à 61° 5 B. (1,749) contient, après saturation, le poids théorique d'acide sulfurique ; c'est un point important pour les calculs de rendement des appareils de fabrication.

1. *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*. 1872. (Juillet et août.)

Outre ces expériences sur l'action des produits nitreux sur l'acide sulfurique, M. Kolb a publié des études sur les acides industriels d'où l'on peut conclure que l'on peut ne pas tenir compte de la présence de ces produits dans les calculs de rendement industriel.

Lorsqu'au lieu de faire barboter ensemble le bioxyde d'azote et l'oxygène dans l'acide sulfurique concentré, on fait d'avance le mélange gazeux, il se forme dans le mélange de l'acide hypoazotique. Il serait utile de reprendre de nouvelles expériences sur le rôle de ce corps en présence d'acide sulfurique. M. Lunge a soutenu que de l'acide hypoazotique mis en présence d'acide sulfurique concentré donne uniquement naissance à de l'acide nitrososulfurique. Cette opinion est partagée par un certain nombre de ses compatriotes. Cependant, comme on ne peut constater dans cette réaction le dégagement d'oxygène qui devrait se produire dans l'hypothèse précédente, on ne peut admettre cette théorie; d'ailleurs la présence presque constante de petites quantités d'acide azotique dans les acides du Gay-Lussac semble bien établir que l'acide hypoazotique se décompose en présence de l'acide sulfurique en acide azoteux et acide azotique. Au reste, en 1882¹, M. Lunge lui-même a reconnu la réalité de cette transformation.

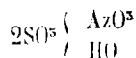
On doit donc dorénavant conclure qu'en présence d'acide sulfurique concentré, le bioxyde d'azote ne peut donner un produit plus oxygéné que AzO^3 , et que l'acide hypoazotique se dédouble en présence de l'acide sulfurique, comme en présence de l'eau, en acide azoteux et acide azotique.

Si l'acide sulfurique est concentré, le barbotage de vapeurs d'acide hypoazotique donne naissance aux cristaux d'acide nitrososulfurique.

Lorsque l'acide n'est pas concentré, on observe une coloration jaune tant que la densité est supérieure à 1,45. Un acide de densité à 1,40 prend une coloration verte ou bleue. Les acides colorés dégagent des vapeurs rutilantes quand on les agite, et se décolorent peu à peu.

Produits nitreux et acide sulfureux en présence de l'eau et de l'acide sulfurique. — Lorsqu'on met en présence des vapeurs nitreuses et de l'acide sulfureux parfaitement secs et à la température ordinaire, il ne se produit aucune réaction. Mais, si l'on fait passer des vapeurs d'acide hypoazotique et de l'acide sulfureux au voisinage du rouge sombre dans un tube de verre, on constate la production de gouttelettes liquides jaunâtres se prenant en masse cristalline lorsqu'on les laisse refroidir : elles constituent l'anhydride de la combinaison cristallisée citée plus haut et ont pour formule $2SO^3, AzO^3$. C'est le même composé qui a été obtenu par Laprovostaye en faisant réagir sous pression l'acide hypoazotique et l'acide sulfureux secs et liquéfiés.

Si l'on fait réagir de l'air, du bioxyde d'azote et de l'acide sulfureux en présence d'une quantité faible de vapeur d'eau, la coloration rougeâtre du mélange disparaît de suite et on voit se former sur les parois du vase des cristaux durs étoilés dont la composition est S^2AzO^6H , que l'on peut traduire par



1. *Ber. der deutsch. ch. Ges.*, p. 488.

c'est donc de l'acide sulfurique dans lequel un équivalent d'eau est remplacé par un équivalent d'acide azoteux.

Si l'on réinjecte de l'air, la coloration rougeâtre des vapeurs réapparaît, et on peut oxyder une nouvelle dose d'acide sulfureux.

Mais, si l'on modifie les conditions de l'expérience de façon à maintenir dans l'atmosphère un excès de vapeur d'eau, les résultats se trouvent essentiellement modifiés, même en présence d'un léger excès d'oxygène : on obtient une dissolution d'acide sulfurique ; mais, si l'on vient à réinjecter de l'air, on ne constate plus l'apparition de vapeurs rutilantes, et il reste, après absorption de l'excès d'oxygène, un mélange d'azote et d'un gaz rallumant les corps en ignition : c'est du protoxyde d'azote¹. Si l'on remplace l'eau par de l'acide sulfurique, cette réaction ne se produit plus, à moins que la température ne soit assez élevée pour donner une tension considérable à la vapeur d'eau dégagée par l'acide sulfurique.

L'acide nitreux en dissolution peut être également réduit à l'état de protoxyde d'azote par l'acide sulfureux en présence d'un excès d'eau. R. Weber l'a démontré en constatant qu'un poids connu de nitrite de soude² acidifié par l'acide chlorhydrique, traité par une solution récente d'acide sulfureux, peut donner, en l'absence d'air, une quantité d'acide sulfurique correspondant au double de ce qui eût été produit d'après la formule



Voici en effet quelques résultats :

Nitrite d'argent.	Sulfate de baryte.	Acide sulfurique trouvé.	Acide sulfurique calculé.
—	—	—	—
0,917	1,540	0,460	0,258
0,818	1,400	0,378	0,212
0,722	1,120	0,585	0,187
0,760	1,152	0,396	0,197
0,992	1,585	0,475	0,257

Weber démontra directement la présence du protoxyde d'azote dans l'atmosphère gazeuse.

Ces expériences ont été reprises par M. Lunge³, qui a vérifié, comme son prédécesseur, la réduction des produits nitreux à l'état de protoxyde d'azote, même dans une atmosphère oxygénée, lorsque la tension de la vapeur d'eau est suffisamment élevée, que cette vapeur soit dégagée par de l'eau ou de l'acide sulfurique étendu. Aux températures des essais, la présence d'acide sulfurique de densité 1,52 empêchait la réduction.

1. Weber *Annales de Poggendorff*, 1867, p. 529.

2. Ce nitrite de soude était obtenu par la réaction d'un poids connu de nitrite d'argent dissous dans l'eau chaude sur du chlorure de sodium.

3. *Ber. der deutsch. ch. Ges.*, 1881, p. 2185-2196.

M. Vorster a publié en 1875¹ un travail sur la tour de Glover, où nous relevons encore quelques chiffres relatifs à la même question :

A la température de 120°, un courant d'acide sulfureux pur réduit l'acide nitreux dissous dans de l'acide ayant pour densité 1,75, et donne un mélange de bioxyde d'azote et de protoxyde d'azote ou d'azote, la perte en composés non réoxydables atteignant jusqu'à 52,5 %.

A la même température, un acide nitreux ayant pour densité 1,76 perd 58,5 % de ses composés nitreux sous forme non réoxydable, dans un courant d'acide sulfureux et d'air. Le titre nitreux correspondait à 27^{gr},540 par litre.

A 180° la perte s'éleva à 67,9 %. Densité de l'acide 1,75; l'acide nitreux correspondait à 54^{gr},560 par litre. Rapport de l'oxygène à l'acide sulfureux 2.

A 155°, dans les mêmes conditions, de l'acide ayant pour densité 1,852 et dont la teneur en produits nitreux correspondait à 26^{gr},19, perdit 59,92 %.

Ainsi, aux températures inférieures à 100°, l'acide nitreux et l'acide sulfureux, en présence de la vapeur d'eau, produisent de l'acide sulfurique et du bioxyde d'azote; mais, si la température devient notablement plus élevée, ou si la vapeur d'eau est trop abondante, il y a réduction du bioxyde d'azote.

La dissolution des produits nitreux dans l'acide sulfurique résiste d'autant plus à l'action de l'acide sulfureux que l'acide est plus concentré; ainsi une dissolution du composé cristallisé $2\text{SO}^2, \text{HO}, \text{AzO}^2$ dans l'acide sulfurique concentré contient encore de l'acide nitreux, quand on y a fait passer pendant longtemps un courant d'acide sulfureux.

L'acide hypoazotique gazeux, en présence d'acide sulfureux humide, donne naissance aux cristaux d'acide nitroso-sulfurique.

L'acide hypoazotique se dédoublant en présence de l'acide sulfurique en acide azoteux et acide azotique, il y a lieu d'étudier l'action de l'acide sulfureux sur l'acide azotique dissous dans l'acide sulfurique plus ou moins étendu².

A la température ordinaire, un mélange de 30 centimètres cubes d'acide sulfurique (D = 1,56 environ 37° B.) et de 5 à 6 centimètres cubes d'acide azotique pur (D = 1,25) ne réagit qu'à peine sur l'acide sulfureux. Échauffe-t-on la liqueur, la réduction commence rapidement avec dégagement de bioxyde d'azote.

Par l'emploi d'acide un peu plus concentré (D = 1,596, environ 40° B.) la réaction se produit à froid, le mélange se colore instantanément en bleu verdâtre intense, et, si l'on continue, chaque bulle d'acide sulfureux fait mousser le liquide, qui se décolore peu à peu et est complètement dépouillé d'acide nitrique.

Le phénomène est sensiblement analogue avec les acides dont la densité est 1,440 (environ 45° B.), 1,496 (48° B.) et 1,550 (50° B.). Ils se colorent en vert intense. Les plus étendus prennent au bout de quelque temps une coloration bleue intense, les plus concentrés une teinte vert-pré ou vert jaunâtre. Si l'acide a pour densité 1,650 (environ 55° B.), il devient jaune, puis incolore.

1. *Dingle's Polyt. Journ.*, CCXIII. p. 106 et 411.

2. Rud. Weber. *Pogg. Annal.* 1866, p. 560.

Ces diverses teintes indiquent la formation immédiate, dans chaque mélange, d'acide nitreux, que l'on reconnaît d'ailleurs à sa réaction sur l'iode de potassium.

Il est à remarquer que l'acide nitrique très étendu qui résiste à l'action de l'acide sulfureux, est réduit, au contraire, facilement en présence d'acide sulfurique.

Dans les études précédentes, les produits de la réduction des composés nitreux ont presque toujours été éliminés sans pouvoir se réoxyder; il est intéressant d'étudier ce qui se passe dans une atmosphère constamment renouvelée contenant à la fois de l'oxygène, de l'acide sulfureux et une proportion de produits nitreux supérieure à celle que l'acide sulfurique en contact avec cette atmosphère peut dégager à la température de l'expérience. De l'acide sulfurique à 54° B. contenant 1^{er},093 d'acide nitreux par litre circulait très lentement dans un serpentín de verre, dont il mouillait simplement les parois en présence d'une atmosphère ayant pour composition :

Oxygène	12,1
Azote	66,9
Acide sulfureux	21,0
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
	100,0

et contenant 13^{mg},16 d'acide nitreux par litre (mesuré à 0° et sous la pression de 760 millimètres). La température du serpentín étant 70°, l'acide sortant titrait 1^{er},950; il y avait donc enrichissement de l'acide. Mais à la température de 80°, le titre tomba à 0,657, et en même temps on constatait que l'agitation déterminait une mousse abondante et le dégagement de vapeurs rougissant à l'air.

Une expérience fut refaite dans des conditions semblables avec de l'acide marquant 58° B. et contenant 4 grammes d'acide nitreux par litre. La composition initiale du courant gazeux était :

Oxygène	10,0
Azote	59,0
Acide sulfureux	31,0
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
	100,0

A la température de 65°, le titre tomba à 5^{er},500 par litre : on augmenta alors la vitesse du courant d'air de façon à obtenir le même mélange que dans la première expérience; et le titre en acide nitreux ne fut pas modifié (15 milligrammes par litre) : en quelques minutes, les gouttes d'acide sortant de l'appareil contenaient 52 grammes AzO^s par litre.

A la température de 80°, le courant gazeux n'étant pas modifié, on réduisit l'apport en produits nitreux à 3^{mg},25 par litre, c'est-à-dire à une quantité double de celle que peut dégager l'acide employé; on trouva 4^{er},400 par litre.

On enrichit alors le courant gazeux en réduisant d'un quart l'azote introduit artificiellement dans le mélange; la composition de celui-ci fut :

Oxygène.	14,1
Azote	60,9
Acide sulfureux.	25,0
	<hr/>
	100,0

et le taux d'acide nitreux par litre se trouva ainsi porté à 5^{mg},769 par litre, le taux d'acide nitreux s'éleva de suite dans l'acide sulfurique sortant du serpent in et se fixa à 6^{sr},600 par litre.

Enfin, le même acide fut mis en expérience à la température de 83° en présence d'une atmosphère ayant pour composition :

Oxygène.	10,25
Azote	77,77
Acide sulfureux.	12,00
	<hr/>
	100,00

et contenant 6^{mg},08 AzO⁵ par litre : le taux final dans l'acide fut 14^{sr},0 d'acide nitreux.

Dans toutes ces expériences, on introduisait soigneusement dans les gaz une quantité de vapeur d'eau telle que le degré de l'acide ne fût pas modifié par l'oxydation de SO² contenu dans l'atmosphère.

On peut en conclure que tant que l'oxygène est en excès par rapport à l'acide sulfureux, l'acide sulfurique fixe de l'acide nitreux si l'atmosphère contient une proportion de ce corps supérieure à la tension correspondant au degré de l'acide et à la température; il en cède au contraire dès qu'il en est autrement.

3^e DIVISION

FABRICATION DE L'ACIDE NITRIQUE HYDRATÉ

Historique. — L'acide nitrique est connu depuis le huitième siècle, car, à la fin de ce siècle, Geber, chimiste arabe, relatait, sans en indiquer l'origine, un procédé pour préparer l'acide nitrique, qu'il appelait eau prime, ou eau philosophique au premier degré. « Prenez une livre de vitriol de Chypre (sulfate de cuivre), une livre et demie de salpêtre et un quart d'alun de Jameni; soumettez tout ensemble à la distillation, pour en retirer une liqueur qui aura une très grande force de dissolution¹. » Geber savait en outre que l'addition de sel ammoniac donnait à ce liquide la faculté de dissoudre l'or, l'argent et le soufre.

Albert le Grand, qui vivait au treizième siècle, donna un moyen analogue pour préparer l'eau prime; il indiquait que ce liquide permettait de séparer

1. Extrait de Hecker. *Histoire de la chimie*.

l'argent de l'or et de transformer le fer et le mercure en chaux métalliques. — « Prenez deux parties de vitriol romain, deux parties de nitre et une d'alun calciné; pulvérisez bien ces matières, et soumettez-les à la distillation dans une cornue de verre.

« Il faut avoir soin de bien luter exactement tous les joints, afin que les esprits ne puissent s'évaporer.

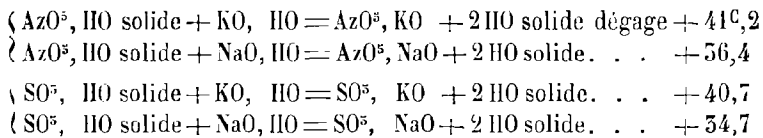
« On commence par chauffer lentement, puis de plus en plus fort. Le liquide obtenu est un dissolvant de l'argent, sépare l'or de l'argent, calcine le mercure et le fer et les convertit en chaux¹. »

Raymond Lulli préparait l'acide nitrique en distillant un mélange d'argile et de salpêtre. Ce fut longtemps le procédé employé. Si l'on se reporte aux propriétés de l'acide nitrique, on comprend combien cette préparation était coûteuse, étant données les causes de perte. Le résidu de la fabrication, broyé avec des débris de cornues de grès, se vendait sous le nom de « ciment d'eau forte ».

Actuellement cette méthode onéreuse de fabrication est remplacée par la distillation d'un mélange de nitrate de potasse ou de soude avec de l'acide sulfurique.

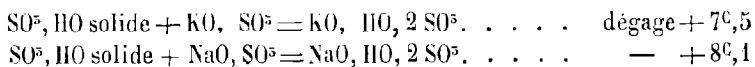
Théorie de la fabrication. — L'acide sulfurique étant un acide bibasique, si on le fait réagir sur un nitrate, les produits de la réaction doivent varier suivant les proportions des deux corps et la température.

Considérons en effet successivement les deux systèmes suivants, acide nitrique et sulfate, acide sulfurique et nitrate, les données de la thermochimie nous fournissent les résultats suivants :



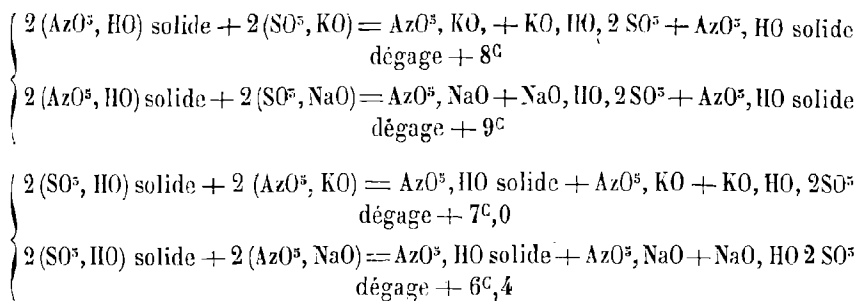
Les chaleurs dégagées par la saturation des deux acides par la même base étant presque identiques, la réaction d'un des acides libres sur le sel de l'autre base paraît douteuse.

Mais l'acide sulfurique est un acide bibasique, comparons donc les actions des deux acides sur le sulfate neutre :



Dès lors, appliquons le principe du travail maximum, nous savons que la réaction qui se produira sera celle qui aura dégagé le plus de chaleur : nous aurons les deux équations d'équilibre suivantes, rapportées à l'état solide, afin de tout rendre comparable :

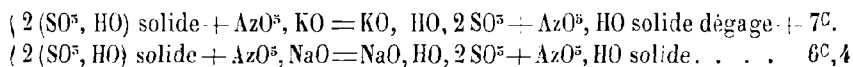
1. *Théâtre chimique.*



Le passage des acides de l'état solide à l'état liquide ne change pas le sens des réactions. Ainsi l'acide sulfurique concentré réagissant sur le nitrate alcalin à équivalents égaux met de l'acide nitrique en liberté avec dégagement de chaleur, de même l'acide nitrique concentré réagissant sur le sulfate alcalin neutre à équivalents égaux attaque le sulfate neutre avec dégagement de chaleur.

On ne peut donc arriver à une décomposition intégrale, à la température ordinaire, du nitrate de potasse ou de soude par l'emploi d'un seul équivalent d'acide sulfurique. Il tend à se produire un état d'équilibre où l'on a en présence de l'acide nitrique libre, et du bisulfate.

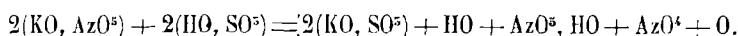
Mais si l'on emploie deux équivalents d'acide sulfurique, il n'en est plus ainsi :



la décomposition devient complète à la température ordinaire.

Si on élève la température, on peut arriver aussi à une décomposition intégrale, car le bisulfate de potasse ou de soude se dissocie avec formation d'acide sulfurique libre et de sulfate neutre : il y a donc tendance à un nouvel état d'équilibre qui est réalisé par la décomposition d'une nouvelle quantité de nitrate : et, l'acide nitrique formé étant lui-même détruit à 150°, l'équilibre étudié ci-dessus ne peut se produire et on arrive finalement à n'avoir que du sulfate neutre et des vapeurs nitreuses.

Dans ce cas, la réaction finale est :



Nous avons supposé que l'on poussait la réaction jusqu'au rouge, cas où le bisulfate est absolument dissocié, et où la décomposition du nitrate est complète.

La quantité d'acide nitrique obtenue est un peu plus grande quand on opère, comme on le fait maintenant, avec le nitrate de soude, parce que le bisulfate de soude commence à se décomposer à une température plus basse que celle qui détruit l'acide nitrique, et concourt par suite à dégager un peu de cet acide.

On voit qu'on ne peut avoir, en employant équivalents égaux d'acide sulfurique même concentré et de nitrate de potasse, de l'acide monohydraté si on veut arriver à une décomposition complète. On n'y arriverait pas davantage en employant de l'acide sulfurique enrichi par l'addition d'acide anhydre, car, au début de l'opération, le bisulfate qui se forme absorbe un équivalent d'eau pour deux d'acide sulfurique; si donc chaque équivalent d'acide sulfurique n'apportait pas un équivalent d'eau, l'équivalent d'acide nitrique qui se dégage d'abord, ne trouvant pas la quantité d'eau nécessaire à la formation du monohydrate, serait forcément décomposé en partie, et on n'obtiendrait que la quantité d'acide nitrique équivalente à l'eau fournie. Dans la seconde phase de la réaction, le bisulfate, en se décomposant, donne bien de l'eau; mais cette eau ne rencontre plus son équivalent en acide nitrique, et ne fait qu'étendre l'acide obtenu dans la première phase de l'opération.

Lorsqu'on emploie, comme on le fait maintenant partout, le nitrate de soude au lieu du nitrate de potasse, on obtient de l'acide monohydraté rouge en modérant le chauffage et employant un équivalent d'acide sulfurique contenant une quantité d'eau insuffisante pour faire passer l'acide nitrique à l'état de monohydrate. Le bisulfate n'étant alors pas décomposé totalement, une partie de l'acide nitrique, proportionnelle à la quantité d'eau qui manque, se réduit à l'état de vapeurs nitreuses qui colorent l'acide. On peut obtenir sensiblement un équivalent d'acide nitrique monohydraté et à peine coloré en rouge avec un équivalent de nitrate de soude en employant un équivalent d'acide sulfurique un peu moins concentré et modérant le chauffage pour ne pas arriver à la température de décomposition de l'acide nitrique.

Ainsi, pour obtenir de l'acide monohydraté, il faut employer de l'acide sulfurique d'un degré très élevé.

On prépare souvent l'acide monohydraté rouge en additionnant le nitrate de soude de 1 pour 100 d'acide arsénieux ou d'amidon.

L'acide monohydraté est très peu employé. L'acide qu'on trouve dans le commerce contient de 4 à 7 équivalents d'eau. Les deux types commerciaux sont l'acide à 40° B. (54,9 AzO^5 + 47,1 HO) et l'acide à 56° B. (45,3 AzO^5 + 54,7 HO).

L'eau nécessaire à la production de ces acides faibles peut être introduite dans l'acide sulfurique employé, dans les vases de condensation ou dans l'acide et les vases de condensation.

En général on adopte le dernier système. L'emploi d'acide étendu a l'avantage d'empêcher l'effervescence assez violente que produit le contact d'acide plus concentré avec le nitrate et par suite de permettre de traiter un plus grand poids de nitrate à la fois, de faciliter la liquéfaction du bisulfate et par suite la réaction sur l'acide nitrique. De plus, les expériences de M. Berthelot ont montré qu'en présence de l'eau, les bisulfates alcalins se décomposent même à la température ordinaire en sulfate neutre et acide sulfurique libre, et que la quantité décomposée croît avec la quantité d'eau ajoutée: il faut donc, pour un équivalent de nitrate de soude, employer d'autant moins d'acide sulfurique en plus d'un équivalent que l'acide sera plus étendu.

Plus il y aura d'eau, moins il y aura d'acide nitrique décomposé dans la

première phase de la réaction, et moins la température aura besoin d'être élevée dans la dernière, par suite plus le rendement en acide nitrique blanc sera considérable.

Par contre, de l'acide sulfurique trop étendu attaque la fonte des appareils ; il faut dépenser plus de charbon pour vaporiser l'eau introduite, et, comme on ne peut trop chauffer l'appareil pour ne pas décomposer d'acide nitrique, on est conduit à prolonger la durée des opérations.

Pour ces raisons, les fabricants ont été conduits à adopter l'emploi d'acide à 58° ou 60° B.¹, que la tour de Glover fournit sans frais de concentration, et à ajouter le restant de l'eau nécessaire dans les appareils de condensation. On n'en met pas dans les premiers vases.

Quand on emploie le nitrate de soude, on pourrait théoriquement employer équivalents égaux de nitrate et d'acide, mais on aurait un pain difficile à extraire. Aussi dans la pratique force-t-on la dose d'acide sulfurique en se réglant sur l'emploi possible du sulfate acide obtenu. Lorsqu'on doit vendre le sulfate à d'autres industriels, la présence d'acide libre est gênante ; dans ce cas il faut n'ajouter que 6 ou 7 % de SO_3H_2 en excès, soit 7,5 à 10 % d'acide à 60° B. ; il en résulte une légère perte en nitrate non décomposé, et, après refroidissement, le pain de bisulfate est très dur et ne peut être extrait que péniblement. Si on utilise directement le bisulfate chez soi, soit dans la fabrication du sulfate de soude, soit dans le mélange pour soude brute, on force la dose d'acide et on dépense de 100 kilos à 110 kilos d'acide à 60° B. (78,1 à 85,9 SO_3H_2) pour 100 kilogrammes de nitrate (soit, en comptant du nitrate industriel à 96 %, NaO, AzO_3 , 1,4 à 1,5 équivalents d'acide sulfurique pour 1 de nitrate réel). Le sulfate acide ainsi obtenu est encore fluide à la fin de l'opération, ce qui facilite beaucoup la vidange des appareils. On obtient alors, pour 100 kilogrammes de nitrate industriel, de 110 à 115 de nitrate acide contenant de 21,5 à 25,5 d'acide libre (SO_3H_2). L'acide libre n'est pas perdu, puisqu'il rentre dans la fabrication.

Le rendement théorique en acide à 36° B. (7 équivalents) est 140,24 % de NaOAzO_3 , soit 134,65 % de nitrate industriel à 96 % de nitrate pur.

Le rendement pratique varie de 129 à 131,5. Exceptionnellement quelques fabricants atteignent 135 : le rendement étant rapporté au nitrate industriel. Si on le calcule par rapport au nitrate pur, il est de 134,4 à 137, exceptionnellement 138,5.

Appareils pour la fabrication de l'acide nitrique.

Cornues en verre. — Dans quelques installations tout à fait spéciales, où il s'agit avant tout d'obtenir de l'acide nitrique pur et surtout exempt de fer, on emploie encore les cornues de verre, comme dans les laboratoires de chimie.

Les cornues ont généralement 25 litres de capacité ; elles reçoivent 12 kilo-

1. L'acide à 58° B. est souvent obtenu en étendant l'acide à 60° avec de l'eau saturée de nitrate de soude provenant du lessivage des sacs à nitrate.

grammes de nitrate de soude. Si l'on veut obtenir de l'acide nitrique ordinaire, on emploie 10^{kg},5 d'acide sulfurique à 60° B. Les cornues (Pl. 4, fig. 1) enduites d'un lut de bouse de vache, d'argile et d'eau séché à une douce chaleur, sont disposées au nombre de quatre sur deux rangs dans un carneau B, où elles sont chauffées par l'air chaud fourni par un foyer chargé de houille à courte flamme. Cet air chaud, amené par un carneau A, est distribué régulièrement dans le carneau B par des buses verticales.

Le col de ces cornues est assez large. On commence par introduire les 12 kilogrammes de nitrate de soude, bien pur, par le col de la cornue, puis on essuie soigneusement le col avec un tortillon de papier et on met les cornues en place sur un fromage en terre réfractaire. Ensuite on introduit un manchon en plomb dans le col, et, à travers ce manchon, on glisse un entonnoir en plomb ou en verre à long bec, par lequel on verse l'acide sulfurique. On retire ensuite entonnoir et manchon avec de grandes précautions, afin d'éviter qu'aucune goutte d'acide ne se répande sur le col, et on réunit de suite les cornues aux bonbonnes de condensation au moyen de ballons à deux tubulures. On emploie généralement trois bonbonnes réunies par des coudes en grès, la troisième contenant un peu d'eau pour retenir les derniers produits nitreux. Quelquefois on recueille à part les premières vapeurs dégagées au début de l'opération, et on ne place le condenseur définitif qu'après que la première phase du dégagement est terminée.

Les joints entre les diverses parties de l'appareil, devant être détruits à chaque opération, sont mobiles; on les fait soit avec un mastic à l'huile, soit avec de l'amiante comprimée.

Lorsque l'opération touche à sa fin, les parois se surchauffent un peu, à cause d'une absorption moins grande de chaleur sous forme de chaleur latente; il se dégage alors des vapeurs rutilantes. Comme la production est très faible dans cette dernière phase, on arrête généralement l'opération au début de l'apparition des vapeurs colorées, on fait tomber le feu pour empêcher la fusion du bisulfate, on laisse refroidir la cornue et on la vide en dissolvant son contenu par l'eau bouillante.

L'acide de la première bonbonne titre généralement de 41 à 42° B.; on mélange tous les liquides obtenus dans une grande jarre en grès, et on les ramène à 56° B. par une addition d'eau de pluie.

Avec 100 kilos de nitrate de soude pur et 87^{kg},5 d'acide à 60° B. on obtient généralement 127 kilogrammes d'acide nitrique à 56° B. et 95-96 de sulfate de soude. On emploie donc un excès de 18,5 % d'acide sulfurique. Le rendement théorique étant 140,4, il y a une perte de 13,5 environ, soit 10 %.

Si l'on veut obtenir de l'acide fumant, on emploie 12 kilos de nitrate à 95 % et 8 kilogrammes d'acide à 66° B., soit 1,16 équivalent d'acide pour 1 équivalent de nitrate; le rendement est de 64,3 d'acide fumant de densité 1,48 (47° B.) pour 100 de nitrate.

La fabrication dans les cornues de verre est presque abandonnée, la plus grande partie de l'acide nitrique consommé dans l'industrie est préparée dans des appareils en fonte.

Cylindres en fonte. — La fonte résiste parfaitement au contact de l'acide sulfurique chaud, pourvu que la concentration soit suffisante, et à celui de l'acide nitrique en vapeurs. L'emploi d'appareils en fonte se trouvait donc tout indiqué, et il a permis de faire sur une échelle plus considérable la préparation de l'acide nitrique, toutes les fois que celui-ci ne demande pas à être absolument exempt de fer.

La disposition de l'appareil varie suivant l'usage auquel est destiné le bisulfate de soude, résidu de la fabrication. S'il n'est pas employé dans l'usine même ou vendu pour la fabrication du sulfate de soude, on doit y laisser le moins possible d'acide libre : le bisulfate n'est pas liquide, et il faut que l'appareil soit d'un démontage facile pour que le bisulfate solide puisse être extrait.

Les figures 2 et 3, Pl. 4, correspondent à cette disposition.

Deux cylindres en fonte de 0^m,60 de diamètre et 1^m,60 de longueur totale et de 4 centimètres d'épaisseur sont scellés par leurs extrémités dans un même fourneau. Ils sont généralement clos par deux disques en fonte de 0^m,4. Ces disques exposés au refroidissement sont assez vite attaqués. Aussi le disque postérieur qui est fixe est parfois remplacé, avec raison, par un tampon en pierre siliceuse, moins attaquable par l'acide¹. Ce disque porte à sa partie supérieure un mamelon percé d'une ouverture cylindrique de 0^m,05 de diamètre, dans lequel est luté le tube de dégagement.

Le tampon antérieur présente de même à son centre une ouverture de 0^m,05. Le tampon fixe est maintenu en place par des cales en fragments de briques espacés, ou en fragments de lave, et luté avec un mélange constitué de

10 parties	lave de Volvic en poudre,
7	— limaille de fonte,
7	— soufre en poudre,
7	— argile réfractaire,
10	— brique réfractaire broyée.

Ce mélange à peine humide est soigneusement maté dans le joint et acquiert une dureté considérable.

Le joint du tampon fixe est assuré par des fragments de briques soigneusement calés, puis rempli d'un mélange presque sec de brique pilée et d'argile.

Le foyer est relativement petit : la surface de grille a 0^mq,30. Les joues sont très évasées, pour que le combustible rayonne sur toute la surface inférieure des cylindres. Les gaz de la combustion se dirigent en arrière pour s'élever par deux ouvertures ménagées dans des voûtelettes régnant à la hauteur de l'axe des cylindres, puis reviennent vers l'avant en léchant la moitié supérieure des cylindres, et s'échappent par un carneau muni d'un registre de réglage.

Les cylindres reçoivent par opération 75 kilogrammes de nitrate de soude. La charge introduite, on fait le joint antérieur, que l'on assure au moyen de coins serrant sur une barre mobile posée dans des crochets scellés dans le

1. On trouve à Rive-de-Gier des schistes qui conviennent très bien pour cet emploi.

fourneau; on vérifie l'état du tuyau de dégagement et, tout étant prêt, on introduit au moyen d'un entonnoir en plomb passant dans le trou central du tampon 72 à 75 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° B.; puis on ferme ce trou au moyen d'un tampon en fonte ou en grès luté avec de l'argile.

Lorsque l'opération est terminée, on laisse refroidir, puis on introduit dans le trou du tampon antérieur un crochet suspendu à un chemin de fer aérien; on ébranle le tampon, on le retire de côté, et on brise à coups de pic le pain de bisulfate pour l'extraire.

Cette vidange du cylindre est pénible et entraîne une perte de temps notable. De plus, pour achever de décomposer le nitrate, il faut donner à la fin un fort coup de feu, et l'on dégage beaucoup de vapeurs nitreuses, dont la condensation difficile exige l'emploi d'un grand nombre de ballons. Aussi, dans les usines où un sulfate plus acide peut être employé sans inconvénients, préfère-t-on obtenir un sulfate fluide que l'on peut faire couler aussitôt l'opération terminée.

On emploie alors la disposition suivante (fig. 5, Pl. 4) :

L'appareil producteur est un cylindre de 1^m,57 de longueur et de 1^m,50 de diamètre, ouvert à une de ses extrémités et fermé à l'autre par une calotte sphérique de 0^m,33 de flèche. L'épaisseur de la fonte est de 0^m,04. L'extrémité ouverte est renforcée par un bourrelet conique de 0^m,12 de longueur. Ces cylindres sont coulés debout, et on y ménage une masselotte qui sert à les centrer dans le fourneau.

L'ouverture du cylindre est fermée à poste fixe par un disque en grès ou en schiste siliceux de 0^m,20 d'épaisseur, scellé avec le même lut que celui qui a été décrit ci-dessus. Il est percé suivant son diamètre vertical de trois ouvertures qui sont, en partant du bas :

1° La porte de chargement de 0^m,50 à 0^m,55 de largeur sur 0^m,25 de hauteur, fermée en marche par un tampon en fonte dont les joues débordent de 4 à 5 centimètres sur la paroi : ce tampon est luté avec de l'argile ou un mélange de bisulfate et d'argile et soigneusement maintenu par un coin serré contre une tringle mobile qui passe dans deux crochets scellés dans la maçonnerie du fourneau.

2° L'ouverture centrale de 0^m,05 de diamètre qui sert à amener l'acide sulfurique et qui est également tamponnée en marche.

3° Enfin, à la partie supérieure, un trou de 10 centimètres de diamètre, dans lequel est scellé à demeure un coude en grès servant au dégagement des vapeurs.

Le foyer a, comme ci-dessus, 0^m,30 de surface, et les gaz de la combustion sont également forcés à lécher le cylindre sur toute sa surface.

Chaque cylindre a son fourneau spécial. Il reçoit 300 à 350 kilogrammes de nitrate en été, suivant que la température gêne plus ou moins la condensation des vapeurs; on va jusqu'à 450 kilogrammes en hiver. La proportion d'acide à 60° B. employée est d'environ 106 kilogrammes pour 100 kilogrammes de nitrate.

Lorsque l'opération est terminée, on suspend le tampon inférieur à un crochet, on l'ébranle et on laisse couler le bisulfate encore pâteux sur une bavette en tôle, qui l'amène dans un moule de tôle en forme de tronc de pyramide, où il

se solidifie. On retire 116 kilogrammes de sulfate contenant 22 à 23 pour 100 d'acide libre ($\text{SO}^3.\text{HO}$) pour 100 de nitrate employé.

Ces appareils utilisent assez mal la chaleur et sont exposés à des coups de feu qui déterminent des fissures dans la fonte. Il est vrai qu'on peut les utiliser en les retournant de façon que la fissure ne soit plus dans le bain de bisulfate, on la bouche avec un mastic d'amiante, de kaolin et de silicate. Un accident plus sérieux se produit lorsqu'on ne maintient pas soigneusement l'étanchéité de la maçonnerie du fourneau autour du cylindre; il se produit alors des rentrées d'air froid qui déterminent des condensations d'acide et la fonte est rapidement percée. Aussi dans beaucoup d'usines a-t-on renoncé aux cylindres pour employer les marmites de fonte.

Chaudrons ou marmites. — Ces appareils (fig. 4, Pl. 4) se rapprochent beaucoup plus par leur forme de la disposition des cornues. Ils se composent d'un vase en fonte de 0^m,04 d'épaisseur, sauf au fond, où le métal a 5 centimètres, de 1^m,50 de diamètre environ et 1^m,50 de hauteur, pouvant recevoir 450 kilogrammes de nitrate. Le chargement se fait par la large tubulure supérieure, bouchée, en cours de travail, par un tampon en fonte mastiqué avec un mélange d'argile et de gypse. L'introduction de l'acide se fait soit par un trou ménagé dans le tampon, soit par une tubulure spéciale. Une autre tubulure faisant saillie hors du fourneau, et garnie intérieurement d'un tube en grès soigneusement luté pour protéger les parties froides contre l'acide nitrique, sert au dégagement des vapeurs. Enfin une tubulure horizontale de 0^m,06 de diamètre intérieur, partant du fond du chaudron et aboutissant hors du fourneau, sert à la vidange, lorsqu'on emploie assez d'acide sulfurique pour que le sulfate acide soit encore fluide à la fin de l'opération.

Le chaudron est chauffé par un foyer latéral: les gaz de la combustion l'entourent complètement pour empêcher l'attaque de la fonte par l'acide. Au-dessus de la tubulure de remplissage est ménagée dans le massif du fourneau une porte fermée par une plaque en fonte creuse remplie de cendres, afin d'éviter les pertes de chaleur.

Conduite de l'opération. — Lorsque le cylindre ou la marmite a reçu sa charge de nitrate, on vérifie tous les joints et l'on introduit rapidement l'acide sulfurique, préalablement mesuré dans une jauge située à un niveau supérieur.

La réaction dégage suffisamment de chaleur pour que des vapeurs d'acide nitrique se produisent: mais, comme, au début de l'opération, il y a un excès d'acide sulfurique non encore transformé en bisulfate, et capable de retenir l'eau de constitution de l'acide nitrique, une partie de celui-ci se dégage sous forme de vapeurs rutilantes; cette partie décomposée est d'autant moins importante que l'acide sulfurique est moins concentré. Avec de l'acide à 58°, la production de vapeurs rouges est assez faible, si l'on modère convenablement le chauffage. Dès que l'attaque est commencée, on allume le feu et on en modère l'allure pendant les cinq ou six premières heures pour éviter une production exagérée de vapeurs rouges. Au bout de ce temps, ces vapeurs disparaissent. On pousse alors le feu, et la distillation de l'acide nitrique se produit

régulièrement; dans cette phase, l'acide sulfurique est transformé complètement en bisulfate, en cédant à l'acide nitrique la quantité d'eau nécessaire à sa constitution, puis le bisulfate de soude se décompose peu à peu en continuant l'attaque. Mais, lorsque celle-ci est presque complète, la transformation de l'acide nitrique de l'état liquide à l'état de vapeurs enlève de moins en moins de calories, la matière se surchauffe au delà de 150° et l'on voit réapparaître des vapeurs jaunes qui annoncent la fin de l'opération. Il faut alors conduire le feu avec beaucoup de soin si l'on tient à produire de l'acide peu coloré, à moins de recourir aux précautions spéciales que nous indiquerons plus loin.

Dès que la réaction est terminée, ce qu'on reconnaît à la disparition des vapeurs jaunes et au refroidissement du tuyau de dégagement, on fait tomber le feu, et l'on coupe le tirage pour éviter la rupture du cylindre par un refroidissement brusque, puis on fait couler le sulfate acide s'il est fluide, ou on laisse refroidir le cylindre pour pouvoir extraire le pain de sulfate solidifié.

Avec une charge de 450 kilogrammes, il faut :

- 1 heure pour charger l'appareil, poser le tampon et faire les joints;
- 6 heures pour le dégagement des vapeurs rouges;
- 5 à 6 heures pour la distillation d'acide blanc;
- 4 à 5 heures pour le dégagement des vapeurs jaunes.

Lorsqu'on travaille avec les cylindres, on constate la fin de l'opération en enfonçant une tringle par le trou d'arrivée d'acide et voyant si la matière pâteuse qui y adhère n'est plus colorée en jaune.

Une opération dure généralement de 12 à 18 heures, suivant la charge adoptée.

Appareils de condensation. — Dans l'installation des appareils de condensation, il faut tenir compte que l'on a à recueillir de l'acide nitrique liquide qui distille, et à retransformer en acide nitrique les vapeurs rutilantes qui se forment à la première et à la dernière phase de la réaction. Ces vapeurs sont condensées généralement dans des bonbonnes remplies d'eau et froides, où l'acide hypoazotique se transforme en acide nitreux et acide nitrique.

Entre l'appareil producteur et les bonbonnes de condensation on dispose un tuyau de dégagement formé par des allonges coniques en grès emboîtées l'une dans l'autre dans le sens du mouvement des fluides, et réunies par un lut d'argile réfractaire et de goudron, ou mieux par la composition suivante :

- 5 kilogrammes huile de lin bouillante;
- 2 kilogrammes soufre;
- 2 kilogrammes déchets de caoutchouc;
- Sulfate de baryte pour faire une pâte épaisse que l'on pose à chaud.

Ces allonges ont un diamètre moyen intérieur de $0^{\text{m}},05$ pour les petits appareils, de $0^{\text{m}},09$ pour les grands.

Afin de suivre la marche de l'appareil en constatant la couleur des gaz, on remplace une des allonges de grès par un tube conique en verre de même

dimension, ou bien on en perce une à la partie supérieure, et on y lute une capsule de verre où les gaz tourbillonnent et laissent voir leur couleur.

Lorsqu'on dispose de tubes en grès de bonne qualité, il est convenable de donner à cette partie de l'appareil une longueur de plusieurs mètres pour refroidir les vapeurs d'acide nitrique et protéger par suite les premières bonbonnes. Dans ce cas, il faut ménager une pente suffisante à la conduite pour que l'acide condensé ne puisse couler par les joints des allonges.

Dans un certain nombre d'usines anglaises on remplace les allonges par un serpentín en grès, entouré d'eau; la maison Doulton fabrique de ces pièces en grès d'une qualité excellente, mais le prix en est élevé.

L'appareil de condensation proprement dit consiste en une série de bonbonnes en grès de 100 à 190 litres de capacité, réunies en haut par des coudes en grès soigneusement lutés et possédant en outre soit une tubulure supérieure par où l'on siphonne l'acide, soit une tubulure inférieure munie d'un robinet en grès pour la vidange. La première disposition est la plus fréquemment adoptée.

Le nombre de ces bonbonnes varie avec la puissance de production de l'appareil.

Lorsqu'on travaille avec les petits cylindres chargés chacun à 75 kilogrammes de nitrate, on emploie généralement 9 bonbonnes.

Avec les grands cylindres, on emploie de 16 à 24 bonbonnes, dont 6 servent à recueillir l'acide nitrique et les autres à condenser les dernières traces de cet acide et à retenir les vapeurs nitreuses.

Généralement on alimente les premières bonbonnes avec les liqueurs pauvres provenant des précédentes; toutefois, quand on veut obtenir de l'acide à 40° B., on ne met rien dans les premières bonbonnes.

On fait le soutirage à la fin de chaque opération.

Les premières bonbonnes, recevant de l'acide très chaud, si la longueur des allonges n'est pas suffisante pour former un réfrigérant assez énergique, sont exposées à se briser; aussi, dans beaucoup d'usines, a-t-on soin de les chauffer au début en dirigeant au dessous les gaz de la combustion; dans d'autres usines, on les plonge dans un bain de sable qui leur conserve la chaleur acquise dans les opérations précédentes. Cette disposition est vicieuse, car on ne s'aperçoit de la rupture de la bonbonne que lorsque tout le sable est imbibé et que l'acide recueilli par les dalles qui forment le fond du bain vient à couler par des tuyaux ménagés à cet effet. Il en résulte une ruine rapide de la maçonnerie.

Les dernières bonbonnes, avons-nous dit, sont spécialement destinées à recueillir les vapeurs nitreuses: cette disposition est très imparfaite, car, les vapeurs nitreuses ne se décomposant qu'au contact de l'eau en acide nitreux et acide nitrique, il faut développer beaucoup cette surface pour offrir aux vapeurs et à l'eau un contact suffisant; on est donc obligé d'employer un nombre exagéré de bonbonnes, de façon à donner à la surface liquide une étendue suffisante. Dans un certain nombre d'usines on a renoncé avec grande raison à cette disposition encombrante, et l'on a substitué aux bonbonnes de queue une tourelle en grès remplie de briques siliceuses ou de silex de la

craie sur laquelle on fait couler lentement une pluie d'eau : on augmente l'effet utile de cette tourelle en y faisant arriver de l'air qui fournit à l'acide hypoazotique l'oxygène nécessaire pour sa transformation en acide nitrique au contact de l'eau (Pl. 5). A notre connaissance, l'adoption d'une très petite tourelle a permis de porter le rendement de 129 à 132 kilogrammes d'acide à 56 B. pour 100 kilogrammes de nitrate de soude : quelques fabricants conduisent même le gaz sortant de cette tourelle aux colonnes de Gay-Lussac quand le voisinage de cet appareil le permet.

Fractionnement des produits. — L'acide nitrique des premières bonbonnes est assez concentré pour être livré au commerce; les deux premières bonbonnes donnent généralement de l'acide à 41°, les quatre suivantes de l'acide entre 40° et 55°; celui des suivantes est trop étendu.

Généralement on soutire l'acide des premières bonbonnes dans de grandes jarres en grès où se fait l'opération de la mise à degré. L'acide des bonbonnes suivantes est reversé dans les précédentes.

Pour les dernières bonbonnes qui contiennent de l'acide très faible de 1 à 7°, on les fait communiquer ensemble au moyen de caoutchoucs qui réunissent des tubulures ménagées à une vingtaine de centimètres du fond, de sorte que le mouvement des liquides se fait de lui-même dès qu'on soutire l'acide de la bonbonne de tête¹.

Lorsque la fabrication de l'acide nitrique ne sert qu'à alimenter les appareils de production de l'acide sulfurique, peu importe que l'acide soit coloré en roux par les produits nitreux; mais, si une partie de l'acide produit est livrée au commerce, on est obligé de fabriquer soit de l'acide à peine ambré, soit de l'acide blanc.

Lorsque le commerce n'exige que de l'acide peu teinté, on se contente de fractionner les produits de la distillation directe : en effet, les premières et dernières vapeurs sont seules colorées, et on n'a qu'à les diriger dans un appareil de condensation spécial à l'aide d'un robinet à trois voies en grès (fig. 6, Pl. 4), dont le boisseau porte deux ouvertures à angle droit ou une simple échancrure. Lorsque les vapeurs sont incolores, on tourne d'un quart de tour la clef et l'on recueille le liquide condensé et les vapeurs dans la série des vases destinés à l'acide blanc.

Cette disposition oblige à employer un grand nombre de ballons, puisqu'il y a deux condensations distinctes; voici la disposition adoptée dans une usine qui emploie les grands cylindres chargés en hiver à 450 kilogrammes :

Condensation de l'acide blanc	{	acide fort	6	bonbonnes	de 190	litres
		— faible	24	—	—	
»	»	jaune	{			
		— fort	4	—	—	
		— faible	14	—	—	
			48			

1. Cette disposition n'est pas sans inconvénients. Nous avons vu un commencement d'incendie provoqué par l'inflammation spontanée d'un de ces caoutchoucs.

Ce fractionnement des produits est inutile, si on trouve à vendre l'acide légèrement ambré : on peut arriver en effet au même résultat avec une disposition beaucoup plus simple que nous avons vue fonctionner et qui donne des résultats au moins aussi satisfaisants lorsqu'on emploie de l'acide à 58° et qu'on peut prolonger la durée de l'opération de façon à éviter tout coup de feu au début. Cette disposition a de plus l'avantage de donner une condensation plus méthodique que celle qui est indiquée ci-dessus.

Les vapeurs, après avoir suivi un long tuyau en grès de 4 mètres environ, arrivent dans une série de bonbonnes en cascade réunies par des coudes en grès. Les dernières traces d'acide passent dans une tour en grès, de 2^m,50 de hauteur, remplie de fragments de coke ou de silex arrosés par un filet d'eau. Là, l'acide hypoazotique et l'oxygène provenant de la décomposition de l'acide azotique se recombinent partiellement pour régénérer de l'acide azotique très étendu. On facilite cette opération en donnant un appel capable de faire pénétrer de l'air avec les vapeurs par un orifice ménagé au bas de la tour.

L'eau sortant de la tour alimente la dernière bonbonne, puis passe peu à peu de l'une à l'autre. La tubulure de sortie des liquides plonge dans la bonbonne. On voit que, chaque fois, l'acide déplacé est pris au fond de la bonbonne, c'est-à-dire que l'acide étendu arrivant dans une bonbonne détermine l'écoulement de l'acide plus dense réuni au fond. L'enrichissement est rendu ainsi plus rapide et la condensation plus facile que si, à chaque passage, il y avait mélange des acides, comme cela arrive dans la disposition indiquée ci-dessus.

On règle le degré de l'acide qui s'écoule de la première bonbonne par l'alimentation de la tour. En donnant un fort tirage en queue, on arrive à entraîner dans la tour les vapeurs rutilantes.

Comme la première bonbonne reçoit les impuretés et contient de l'acide plus jaune que les autres, on en recueille souvent le produit à part et on livre au commerce le liquide fourni par la seconde. Neuf bonbonnes suffisent à la condensation des vapeurs dégagées par un grand cylindre.

Cette disposition est économique, car on n'a à déluter aucune partie de l'appareil. Un homme suffit sans fatigue à mener deux cylindres et à emmagasiner les produits, puisqu'il n'y a plus de transvasements.

Le rendement atteint souvent 133 kilogrammes d'acide à 56° B. pour 100 kilogrammes de nitrate de soude commercial.

Blanchiment. — Pour obtenir de l'acide parfaitement blanc, c'est-à-dire dépouillé des vapeurs nitreuses, on chauffe l'acide nitrique pendant quelque temps à la température de 85°. L'opération est singulièrement facilitée par une circulation d'air.

L'opération se fait généralement dans des touries en grès chauffées dans un bain de sable ou mieux dans un bain d'eau que l'on porte à la température convenable par un jet de vapeur. Les vapeurs très désagréables qui se dégagent sont recueillies dans un tuyau d'échappement qui aboutit à un collecteur commun, débouchant soit dans une tour à coke arrosée d'eau, soit dans un condenseur de Gay-Lussac.

Production directe de l'acide blanc (Pl. 5). — Puisqu'il suffit de chauffer l'acide pour le blanchir, on peut l'obtenir blanc du premier coup en entretenant à une température convenable les bonbonnes qui sont en tête de la série. Ces bonbonnes sont plongées jusqu'aux tubulures dans un bain de sable chauffé par la chaleur perdue du four de décomposition, ou mieux encore par un petit foyer spécial alimenté par des escarbilles. On emploie généralement cinq bonbonnes de 180 litres pour un cylindre de 1^m,50 de diamètre sur 1^m,40 de longueur; à la suite de ces cinq bonbonnes viennent un collecteur de 140 litres, puis 11 à 17 bonbonnes de 100 litres pour condenser les vapeurs rutilantes. L'emploi d'une tourelle permet de diminuer notablement le nombre des bonbonnes non chauffées.

On arriverait très probablement à une disposition plus simple et très économique en adoptant le principe mis en lumière par M. Th. Schlcësing pour la condensation des vapeurs, et consistant à porter les corps à condenser en présence du réactif absorbant à la température où ils sont réduits en vapeurs.

L'acide nitrique quadrihydraté du commerce bouillant entre 122 et 128°, il faudrait chauffer l'intérieur de la tour à cette température, et l'on recueillerait un acide parfaitement blanc et d'un degré constant. Le grès ne se prêterait pas à cette construction, mais une tour en fonte garnie de voussoirs en briques siliceuses résisterait très probablement, car la fonte pourrait être chauffée par des chaleurs perdues à une température suffisante pour en empêcher l'attaque. Toutefois cette disposition n'ayant pas été essayée, nous ne l'indiquons que sous toutes réserves.

Purification de l'acide nitrique. — Nous avons vu comment on élimine les vapeurs nitreuses qui rougissent l'acide nitrique.

L'acide nitrique contient, outre les produits nitreux, de l'acide chlorhydrique provenant du chlorure de sodium qui accompagne toujours le nitrate de soude, des traces d'iode et de l'acide sulfurique; il y a également un peu de sulfate de soude et du peroxyde de fer.

Le plus souvent on précipite l'acide chlorhydrique par un très léger excès de nitrate d'argent: il se fait un précipité de chlorure d'argent qui tombe très lentement et qu'on sépare par décantation.

A la liqueur claire on ajoute du nitrate de baryte, et après une digestion prolongée, on distille l'acide.

Souvent on ajoute du nitrate de plomb qui précipite les acides sulfurique et chlorhydrique, puis on distille.

On peut aussi se contenter de chauffer l'acide comme pour le blanchiment, en y faisant barboter de l'air qui entraîne l'acide chloro-azoteux.

D'après Stiëren, on peut obtenir de l'acide pur en rectifiant l'acide nitrique sur du salpêtre. Le chlore et l'iode passent avec les premiers produits que l'on recueille à part tant qu'ils se troublent par le nitrate d'argent. On arrête la distillation quand il ne reste qu'une faible quantité d'acide dans la cornue, pour ne pas entraîner d'acide sulfurique. Stiëren aurait ainsi obtenu, avec 85 kilogrammes d'acide à 40° B., 56 kilogrammes d'acide pur à 41° B. et 36 d'acide impur à 56° B.

PRIX DE REVIENT.

Le prix de revient de l'acide nitrique varie notablement avec le prix d'achat du nitrate de soude; voici le prix moyen de revient d'acide nitrique à 36° préparé dans les grands cylindres :

Main-d'œuvre	$\left\{ \begin{array}{l} 1/4 \text{ du salaire du contremaître et des sur-} \\ \text{veillants.} \\ \text{Salaire des ouvriers.. . . .} \end{array} \right.$	0 ^f ,59
		1,13
76 ^k ,55 nitrate de soude (rendement 131 %)	à 27 ^f .	20,69
83 ^k ,96 acide à 60° (emploi 110 % de nitrate)	à 2 ^f ,25.	1,89
56 ^k houille	— — à 2 ^f ,15.	0,77
Éclairage.		0,27
Entretien des appareils spéciaux.		2,55
Frais généraux.		0,65
		28 ^f ,54
A déduire :		
88 ^k ,54 sulfate acide (116 ^k % de nitrate)	à 2 ^f ,25.	1,99
Prix de 100 ^k d'acide à 36° B.		26 ^f ,55

Ce prix s'applique à une fabrication d'acide nitrique dans une usine d'acide sulfurique, comportant au moins deux grands cylindres à nitrate.

LIVRE III

FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

Historique. — Notre grand chimiste, M. J.-B. Dumas, a dit que la prospérité industrielle d'un pays pouvait se mesurer par la quantité de soude produite. En changeant légèrement les termes, on eût pu dire, il y a quelques années encore : par la quantité d'acide sulfurique produit, car la production de la soude par la méthode Leblanc était le grand exutoire de la fabrication de l'acide sulfurique.

Aussi la date mémorable de la découverte de la soude artificielle doit être notée comme l'origine des développements de cette importante industrie, dont le progrès avait été bien lent jusque-là.

L'acide sulfurique était cependant connu depuis longtemps : les alchimistes du huitième siècle savaient le préparer ; à cette époque l'Arabe Geber parle d'un esprit qu'on dégage de l'alun. Un alchimiste persan, Abn-Beckr-Alrhasas, en fait mention en 940.

Vers la fin du treizième siècle, le moine dominicain Basile Valentin l'observe dans les produits de la distillation du vitriol vert (sulfate de fer) : il cite ce phénomène dans son *Apocalypse chimique* et, dans son *Currus triumphalis antimonii*, il relate qu'on obtient par la combustion du soufre dans l'air humide un liquide dissolvant les métaux. Mais il n'a aucun moyen pour reconnaître l'identité des deux corps qu'il décrit, et les tient pour différents. En 1570, Dornœus donne à cet acide le nom d'huile de vitriol. En 1595 Libavius reconnaît que les acides obtenus dans les deux préparations décrites par Valentin sont identiques.

En 1613, Angelus Sala prépare l'acide *vitriolique* en brûlant du soufre dans l'air humide. Ce procédé pénible est employé jusqu'en 1666, année où Nicolas Lemery et Nicolas Lefèvre l'améliorent en ajoutant au soufre du salpêtre, et

opérant la combustion du mélange dans une cuiller en tôle, au milieu de ballons en verre de 100 à 200 litres, contenant un peu d'eau.

Le principe de la fabrication de l'acide sulfurique était trouvé : et l'on pouvait dès lors préparer les quantités d'acide nécessaires aux besoins restreints de l'industrie contemporaine.

Ce procédé fut, paraît-il, introduit par Cornelius Debbel en Angleterre, et la première fabrique fut montée à Richmond, près de Londres, par le chimiste Ward vers 1740. Elle paraîtrait bien enfantine aux fabricants de nos jours, Ward se servait de grands vases de verre cubant environ 300 litres et disposés par batteries dans un bain de sable. Chaque vase portait une tubulure horizontale dans laquelle on glissait une capsule en tôle supportée par un têt en poterie, contenant le mélange de soufre et de salpêtre allumé (8 parties de soufre, 1 de salpêtre), puis la tubulure était close, et on laissait la combustion s'achever : *on recommençait jusqu'à ce que l'eau tiède contenue dans les ballons fût suffisamment chargée d'acide*, puis on la concentrait dans des cornues de verre. L'acide vendu par Ward sous le nom de *oil of vitriol made by the bell* (huile de vitriol à la cloche) créa une vraie révolution commerciale en faisant tomber les prix de 100 fr. 40 le kilogramme à 5 fr. 75.

Un grand perfectionnement fut bientôt introduit par le Dr Rœbuck, de Birmingham, et Garbett, qui remplacèrent en 1746, dans leurs usines de Prestonpans (Écosse), les cornues de verre par des chambres doublées de plomb, et la cuiller à combustion par un chariot roulant qu'on introduisait par une porte au milieu de la chambre, le fond de celle-ci étant couvert par un peu d'eau. L'acide obtenu servait principalement au blanchiment des toiles. L'industrie naissante se développa assez rapidement. On augmenta peu à peu le cube des appareils, et l'on put abaisser le prix à 1 fr. 52 le kilogramme.

L'acide sulfurique préparé par la combustion du soufre resta longtemps monopolisé par les fabricants anglais, d'où le nom d'acide *sulfurique anglais*, qu'il portait récemment encore.

En 1769 cependant, la nouvelle fabrication fut introduite à Rouen par Châtel et C^{ie}, sous la direction de l'Anglais Holker.

Un nouveau progrès fut bientôt réalisé par les indienneurs rouennais : ils opérèrent la combustion du soufre dans un courant d'air pour aider l'action du salpêtre, et en 1774 La Folle imagina d'injecter de la vapeur d'eau dans les chambres.

En 1795, MM. Clément et Desormes montrèrent le rôle prédominant que devait jouer l'air atmosphérique dans l'oxydation de l'acide sulfureux et établirent que le salpêtre ne servait que d'intermédiaire.

C'était le premier pas fait vers une combustion continue. On croit que c'est le petit-fils de Holker qui introduisit ce perfectionnement, vers 1810, dans l'usine de Chaptal, Darcet et C^{ie} ; cependant M. Mactear affirme qu'il existait déjà en 1807 à Saint-Rollox. On vit de suite diminuer la consommation du salpêtre et augmenter le rendement en acide sulfurique.

En 1807 Longchamp conseilla de substituer le nitrate de soude au salpêtre.

En 1834 on installa à Rouen les premières grandes chambres communiquantes.

En 1855, Gay-Lussac introduisit à l'usine de Chauny les premiers appareils pour la condensation des produits nitreux à la sortie des chambres, et parvint à réduire dans une notable proportion la consommation de nitrate. Toutefois les condenseurs ne furent adoptés définitivement qu'en 1842.

De la même époque date une révolution dans la fabrication de l'acide sulfurique. Jusque-là on n'employait, pour la production de l'acide sulfureux, que le soufre de Sicile; mais, en 1858, le commerce du soufre fut monopolisé par le gouvernement napolitain et concédé à la maison Taix et C^{ie} de Marseille. Le prix des 100 kilogrammes de soufre s'éleva brusquement de 12 fr. 50 à 35 francs. En présence d'une telle perturbation, les fabricants cherchèrent d'autres matières premières. La solution de ce problème économique était heureusement trouvée depuis 1855 par la maison Perret et fils de Lyon; on mit à profit la grande découverte de MM. J.-B. et Michel Perret, et, bien que le monopole du soufre n'ait pas tardé à disparaître, à la suite des mécomptes qu'il donna, l'emploi des pyrites prit de jour en jour une plus grande extension et remplaça presque complètement celui du soufre.

On se limita d'abord à l'emploi des pyrites riches de fer et à celui des pyrites cuivreuses; mais bientôt de nouveaux progrès furent faits dans la construction des fours de grillage, et, non-seulement on arrive maintenant à brûler suffisamment le soufre des pyrites de fer pour les transformer en un bon minerai de fer, mais on grille des minerais réputés peu utilisables, comme la blende, en convertissant presque tout leur soufre en acide sulfurique, au lieu de laisser s'échapper dans l'atmosphère des torrents d'acide sulfureux. Certaines galènes sont même utilisées aujourd'hui, comme nous l'avons vu plus haut.

Citons encore, parmi les importants perfectionnements apportés dans la fabrication, l'emploi de la tour concentrante et dénitrante imaginée par Glover, en 1861, à Newcastle, et dont l'emploi s'est rapidement répandu.

Dans ces dernières années, on s'est principalement attaché à perfectionner la combustion des matières premières et à étudier les réactions qui se passent dans les appareils de plomb. Nous ne pouvons nous dispenser de citer à ce sujet les remarquables travaux de Weber (1862-1866), C. Winkler (1867), Hasenclever (1871), A. Smith (1872), Bode (1872), Kuhlmann (1873), Lunge et de Naef (1884), sur lesquels nous reviendrons plus loin.

La presque totalité de l'acide sulfurique est produite au moyen de l'oxydation de l'acide sulfureux provenant du soufre brut, du soufre régénéré ou de sulfures métalliques. A côté de cette industrie existe celle qui repose sur la distillation de sulfates acides, facilement décomposables, et qui est limitée à la production d'acide sulfurique fumant ou même d'acide sulfurique solide. Elle formera le sujet d'un chapitre à part.

PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE

Avant d'aborder les détails de la fabrication, nous rappellerons en quelques mots les principes généraux sur lesquels elle repose, nous réservant de revenir avec développement sur l'étude des réactions qui s'opèrent, lorsque la descrip-

tion des appareils et l'énumération des précautions à prendre pour leur bonne marche aura éclairci déjà la question.

L'acide sulfurique monohydraté est formé par la combinaison de 1 équivalent de soufre, 3 équivalents d'oxygène et 1 d'eau. Mais l'acide obtenu dans les chambres de plomb est beaucoup plus étendu, et marque de 50° à 55° B. (62,5 à 70 p. 100 d'acide monohydraté). Nous verrons plus loin les raisons qui empêchent impérieusement le fabricant d'obtenir un acide plus concentré.

L'oxygène est presque exclusivement puisé dans l'atmosphère, l'eau est presque toujours fournie sous forme de vapeur; la tension de cette vapeur varie beaucoup d'une usine à l'autre, mais ceci exerce peu d'influence. Pour constituer l'acide étendu qui se forme dans les chambres et tenir compte de la vapeur d'eau entraînée par les gaz à la sortie des appareils, il faut fournir 2^k,02 d'eau pour 1 kilogramme de soufre utilisé.

L'oxydation du soufre se produit en deux phases.

Dans la première, le soufre libre ou combiné est transformé en acide sulfureux par la fixation de deux équivalents d'oxygène. Cette première opération est faite dans des fours disposés de façon que la chaleur développée par la combustion du soufre maintienne la masse à brûler à la température nécessaire pour l'entretien de cette combustion. On conçoit que l'aménagement de ces fours doive varier suivant la matière première employée. La transformation du soufre en acide sulfureux est toujours accompagnée de la production d'un peu d'acide sulfurique anhydre ou hydraté : de là les fumées blanches que l'on constate. Ainsi que l'a montré entre autres M. Scheurer-Kestner, la présence du sesquioxyde de fer influe beaucoup sur ce phénomène; comme les maçonneries des fours et conduits seraient mises vite hors d'état par cet acide, s'il venait à se condenser, on doit prendre de grandes précautions contre un refroidissement trop énergique de cette partie de l'appareil.

A moins que la destination des résidus de la combustion n'exige le contraire, on doit s'attacher à brûler aussi complètement que possible le soufre, mais sans le sublimer. En effet, à 1 kilogramme de soufre brûlé correspond théoriquement la production de 3^k,0625 d'acide sulfurique monohydraté. Comme les différents frais de la fabrication restent sensiblement constants quel que soit le grillage du minerai de soufre, on conçoit qu'une perte de 1 pour 100 de soufre ou une perte de 4 à 5 pour 100 donnent des prix de revient très différents. Considérons, en effet, une pyrite à 50 pour 100 de soufre, par exemple; appelons A la somme du prix d'achat et de tous les frais de fabrication, le prix de l'acide sulfurique monohydraté sera respectivement :

	A	Rapports.
Prix théorique.	<u>1,5312</u>	1
	A	
Prix avec une perte de 1 p. 100 de soufre.	<u>1,5006</u>	1,02
	A	
Prix avec une perte de 5 p. 100 de soufre..	<u>1,3781</u>	1,11

Ces chiffres expliquent l'intérêt apporté depuis quelques années au perfectionnement du grillage. De plus, si on traite des pyrites de fer, on n'arrive à vendre les résidus que s'ils ne retiennent pas plus de 4,5 p. 100 de soufre; le mauvais grillage détermine donc pour le fabricant une nouvelle perte.

Le même raisonnement s'appliquerait au cas où le soufre, au lieu de rester dans les résidus, s'échapperait sous forme de vapeur sans trouver plus loin les conditions favorables à sa combustion.

Dans la deuxième phase de l'opération, l'acide sulfureux doit fixer encore un équivalent d'oxygène. Cette réaction se produit spontanément dans l'air humide, mais avec une telle lenteur qu'elle ne peut faire la base d'un traitement industriel. Elle devient plus rapide sous l'influence de certains corps.

On peut déterminer l'oxydation de l'acide sulfureux en l'amenant au contact de l'oxygène en présence de corps poreux, argile calcinée, ponce, oxydes de chrome, de fer, de cuivre portés à une température convenable; mais cette action de contact n'est pas suffisamment énergique pour être utilisée: tout au plus permet-elle dans certains cas de retenir une partie de l'acide sulfureux provenant du grillage métallurgique (emploi de schistes alumineux en Allemagne). Le platine seul, à l'état très divisé, possède une activité suffisante pour combiner l'acide sulfureux et l'oxygène pur ou peu dilué dans des conditions acceptables, lorsque le produit a une grande valeur. On l'emploie pour la préparation d'acide fumant.

Dans la pratique, on recourt uniquement aux produits oxygénés supérieurs de l'azote. Depuis les travaux de Clément et Desormes, on sait que ces corps agissent comme véhicule de l'oxygène qu'ils empruntent à l'atmosphère pour le céder à l'acide sulfureux, et se trouver de nouveau aptes à fixer une nouvelle dose d'oxygène. Ce rôle des produits nitreux pourrait théoriquement se continuer indéfiniment: pratiquement il y a toujours des pertes dont les unes paraissent difficiles à éviter, tandis que les autres dépendent du plus ou moins de soin apporté à maintenir les conditions les plus favorables aux réactions (température, quantité de vapeur d'eau à fournir, etc.).

Cette deuxième phase est donc la plus délicate et appelle tout spécialement l'attention du constructeur et du fabricant. Elle exige des installations coûteuses et entraînant un entretien considérable.

Les réactions principales se passent entre corps gazeux, occupant par suite un volume énorme par rapport au produit définitif, d'autant que l'oxygène nécessaire à l'oxydation totale du soufre, étant emprunté à l'atmosphère, amène avec lui tout l'azote qui l'accompagne et qui forme environ les quatre cinquièmes du volume de l'air. De plus, les réactions ne sont pas instantanées; les produits nitreux, étant en proportion relativement faible par rapport à la masse gazeuse à oxyder, doivent remplir un grand nombre de fois leur rôle de véhicule. On doit donc s'attacher à donner aux gaz le temps nécessaire pour réagir, en les mettant dans les conditions les plus favorables pour que la double réaction qui a pour siège le produit nitreux intermédiaire se fasse le plus rapidement possible. Nous verrons que, sous ce rapport, l'habileté du constructeur et du fabricant joue un rôle très considérable.

Enfin les liquides et les gaz sortant de l'appareil de fabrication entraînent

des produits nitreux. Il faut s'attacher à diriger la marche de l'opération de façon que la perte de ces produits par l'extraction de l'acide sulfurique soit aussi faible que possible : le fabricant y parvient en réglant le degré de l'acide qui doit être assez faible pour ne pouvoir dissoudre l'acide nitroso-sulfurique en présence d'acide sulfureux, mais assez élevé pour ne pas permettre la formation d'acide nitrique.

En ce qui concerne les produits nitreux existant dans les gaz à la sortie des chambres, on doit les amener à un état d'oxydation tel qu'ils soient facilement retenus par l'acide sulfurique concentré qui traverse les appareils de récupération, puis les réintroduire dans la circulation.

Quelque soin que l'on prenne pour éviter les pertes de produits nitreux, on ne peut éviter un certain déchet. Il y a donc lieu d'en réintroduire pour maintenir dans les chambres le stock reconnu nécessaire pour une bonne marche, en se mettant dans les conditions les plus favorables pour éviter dès le début une perte de ces produits.

Des considérations générales que nous venons de développer résulte la division naturelle du sujet en plusieurs chapitres :

- Production de l'acide sulfureux,
- Transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique,
- Récupération des produits nitreux,
- Réintroduction des produits nitreux et remplacement des pertes,
- Purification de l'acide,
- Concentration de l'acide,
- Théorie de la fabrication de l'acide sulfurique.

CHAPITRE II

PRODUCTION DE L'ACIDE SULFUREUX

1^{re} SECTION

COMBUSTION DU SOUFRE

Le soufre que l'on emploie généralement en France et en Angleterre pour la production de l'acide sulfureux est celui de Sicile, qui contient d'habitude 1 ou 2 0/0 de résidus terreux.

On utilise également une quantité notable de soufre provenant de la revivification des marcs de soude ou de l'épuration des gaz de l'éclairage.

Les chambres à acide sulfurique étant disposées pour une marche continue, il convient de les alimenter par un courant gazeux de composition aussi uniforme que possible. Pour cela, on groupe un certain nombre de fours que l'on charge alternativement de façon que les uns soient en pleine activité lorsque les autres sont plus ou moins avancés, ou bien on fait usage de fours à combustion continue.

Fours à allure intermittente. — Le premier type de fours était à allure intermittente : il était très simple, étant donnée la facile combustion du soufre.

La combustion se faisait sur une sole en fonte à rebords légèrement inclinés de 8 à 10 centimètres de hauteur, excepté sur la face de devant, qui était un peu plus basse pour permettre l'enlèvement des cendres. Cette sole était souvent posée sur une voûtelette en briques, à 0^m,75 ou 0^m,80 du sol, disposition défectueuse en ce qu'elle empêchait d'éviter une trop grande élévation de température, et, par suite, une sublimation du soufre : aussi le plus souvent laissait-on le dessous de la sole libre et ménageait-on au-dessous une circulation d'air réglée par le registre *b*.

La sole était légèrement inclinée d'arrière en avant pour ramener le soufre fondu vers l'arrivée d'air frais. Elle n'occupait pas toute la profondeur du four ; en arrière, existait une chambre à combustion permettant aux vapeurs de soufre de se mélanger à l'excès d'air et de brûler avant d'arriver à la manche de départ.

Les parois du four et la voûte étaient généralement en briques. En avant était une porte de travail maintenue par un contrepoids à l'ouverture nécessaire pour fournir l'air nécessaire à l'opération : on avait souvent un registre spécial pour l'accès de l'air.

On brûlait généralement de 80 à 85 kilogrammes de soufre par mètre carré de sole et par 24 heures. Les charges étaient faites toutes les quatre heures, de sorte qu'en accouplant quatre fours, on arrivait à une régularité satisfaisante pour la production de l'acide sulfureux.

Les fours à soufre ainsi construits sont défectueux : les murs se détériorent rapidement et entretiennent une température assez élevée pour déterminer la volatilisation d'une partie du soufre.

L'ouvrier suit la marche de la combustion en se réglant d'après l'aspect de la flamme. Celle-ci doit être presque verticale et d'une belle teinte bleue; quand elle devient brune, cela veut dire qu'il se volatilise du soufre : on doit dès lors chercher à refroidir le four en activant la circulation de l'air sous la sole et diminuant l'intensité de la combustion par une diminution du tirage. Toutefois, avec les grands fours, cet artifice était souvent insuffisant. On a cherché à se rendre maître de la température en formant les parois du four de plaques de fonte entre lesquelles on peut régler un courant d'air. Ces fours travaillent bien, mais la fonte s'attaque rapidement et de plus la chaleur n'est pas utilisée.

La disposition adoptée dans une usine de M. Kuhlmann, tout en présentant ce défaut, donnait des résultats remarquables. Les chambres étaient alimentées par une batterie de cinq demi-cylindres horizontaux tout en fonte, ayant 1 mètre de largeur, 1 mètre de hauteur et 2 mètres de longueur, portant une porte pour l'entrée d'air et le chargement du soufre d'un côté, une buse pour la sortie des gaz à l'autre extrémité. Les tuyaux de sortie étaient assez longs et aboutissaient à un petit tambour de tête, où ils perdaient leur vitesse et avaient le temps de se refroidir et de déposer le soufre sublimé avant de pénétrer dans le système de chambres proprement dit. Ces fours brûlaient de 100 à 120 kilogrammes de soufre par mètre carré de sole.

On a naturellement cherché à utiliser la chaleur rayonnée par les fours à soufre. Les figures 1 à 6, pl. 6, donnent les détails de construction d'un four à soufre de très petites dimensions qui a fonctionné à l'usine Popp et C^e, de Prague, et qui servait à concentrer de l'acide sulfurique jusqu'à 60°.

Les deux soles, chargées alternativement, avaient chacune 1^m,21 de longueur sur 0^m,79 de largeur, soit une surface de 0^m,95, ou ensemble 1^m,90. On chargeait par heure 17^{kg},920 de soufre brut (*secunda*), soit par 24 heures 450 kilogrammes de soufre, ou 226 kilogrammes par mètre carré.

Le four proprement dit était suivi d'une chambre de combustion, puis les gaz des deux fours se réunissaient dans une nouvelle chambre dallée en fonte pour se rendre au tuyau de tirage. Deux murettes, en gênant le mouvement des gaz, facilitaient le mélange de la vapeur de soufre, qui pouvait s'échapper du four avec l'excès d'air introduit.

La chambre de combustion et le four étaient dallés en fonte et portaient chacun une chaudière de plomb. L'acide des chambres arrivait dans la chaudière d'arrière, puis passait par un trop-plein dans la seconde. L'arrivée intermittente était réglée par un robinet.

La chaudière d'acide faible avait 0^m,875 de surface et 0^m,24 de profondeur, l'autre 1^m,80 de surface sur 0^m,51 de profondeur. On obtenait journellement

avec les quatre chaudières environ 900 kilogrammes d'acide à 60° avec de l'acide des chambres à 50°, soit environ la moitié de la production de l'appareil.

Chez M. Kuhlmann, on avait cherché à utiliser la chaleur des fours pour produire la vapeur nécessaire à la marche des chambres; mais cette disposition présente de grands inconvénients, comme tous les appareils à deux fins : la combustion du soufre n'étant pas continue, la production de vapeur était très irrégulière. Aussi ces fours étaient-ils abandonnés.

L'allumage des fours à soufre est très facile. Généralement on chauffe la cuvette par un petit foyer, on allume le soufre fondu au moyen d'une tige de fer rougie au feu, puis on ouvre peu à peu le registre de façon que l'air soit chassé progressivement par l'acide sulfureux sans qu'il y ait ni extinction ni explosion. La température s'élève peu à peu et, au bout de quelque temps, les charges s'allument d'elles-mêmes.

D'habitude, on fournit les vapeurs nitreuses nécessaires à la fabrication en attaquant du nitrate de soude par l'acide sulfurique à l'intérieur même des fours. Le mélange est fait dans des marmites que l'on pose sur la sole : ou dans des cuvettes plates en fonte que l'on fait glisser sur des rails situés au-dessus du niveau de la couche de soufre en combustion. On fait une charge de nitrate par charge de soufre.

Ces fours très simples ont les inconvénients inhérents à tous les foyers à allure intermittente. Il est clair que la quantité de soufre en combustion varie constamment et d'une façon brusque. La quantité d'air à fournir est donc sans cesse variable et l'on n'est pas dans les conditions de régularité exigées par la bonne marche des chambres.

De plus, à chaque charge il faut ouvrir complètement le registre pour décroasser, charger de nouveau, retirer et introduire les caisses à nitrate. Il en résulte des modifications brusques de tirage, et, suivant les circonstances, il s'engouffre un excès d'air dans les chambres, ou il s'échappe des fours de l'acide sulfureux.

Pour parer à ces inconvénients, on a cherché à construire des fours continus, où le combustible arrive à la demande du foyer, et où, par suite, le tirage est facile à régler.

Four Harrisson Blair (fig. 7 et 8, Pl. 6). — Le type le plus rationnel de fours continus a été construit par M. Harrisson-Blair : les fabricants qui s'en servent en sont très satisfaits; cependant il s'est peu répandu, parce qu'il ne se prête pas à de petites installations et qu'il a été imaginé lorsque les plus grands fabricants commençaient à monter les fours à pyrites.

Ce four est divisé en trois parties bien spécialisées.

Le premier compartiment est une chambre de volatilisation, le second la chambre de combustion proprement dite, le troisième est destiné à recevoir les bacs à nitrate.

Ainsi, dans ce four, loin de redouter la volatilisation du soufre, on se la propose pour but, et l'on n'a qu'à régler cette volatilisation qui se produit par une combustion incomplète de la matière première.

La volatilisation du soufre se produit dans une chambre surbaissée A, de 3 mètres de longueur sur 2 mètres de largeur et 0^m,30 de hauteur. Les maçonneries de cette chambre sont assez épaisses pour empêcher le refroidissement et déterminer par suite une volatilisation considérable de soufre. La cuvette de cette chambre est en briques soigneusement rejointoyées; elle a une pente générale d'arrière en avant, puis commence à se relever à 0^m,60 de la porte de travail. On accumule sur ce plan incliné les cendres, qui y séjournent 24 heures pour achever de se brûler; après quoi on les retire: ce n'est qu'à ce moment qu'il se produit de fausses rentrées d'air. La porte de travail glisse sur un cadre légèrement incliné, afin d'assurer une fermeture hermétique; elle est munie de registres permettant de régler le tirage.

On fait le chargement toutes les 24 heures, soit par une trémie garnie d'un tuyau réfractaire, soit par la porte de travail.

Comme on n'admet par les registres qu'une quantité d'air insuffisante, une partie seulement du soufre est brûlée et le reste se volatilise. Le mélange passe par un ouvrage B, muni d'un registre, dans la chambre à combustion C, qui a 2^m,60 de longueur et 2 mètres de largeur; ses parois sont en maçonnerie; le plafond est formé de plaques de fonte sur lesquelles reposent les cages à nitrate. La chambre à combustion est divisée en plusieurs compartiments par des murs en chicane destinés à assurer la parfaite combustion du soufre. L'air nécessaire pénètre par l'ouvrage F, muni d'un registre de réglage. La combustion doit être complète dans le dernier compartiment; on s'en assure en constatant par l'ouvrage G qu'il n'y a plus de flamme. Les gaz passent ensuite par une série d'ouvertures *oo* sur les caisses à nitrate, puis s'élèvent dans une chambre D de réfrigération pour se rendre enfin par une cheminée E en fonte dans les chambres de plomb. Cette cheminée doit être assez haute pour assurer le tirage; on lui donne généralement au moins 7 mètres sur 0^m,60 de diamètre. Généralement elle aboutit à un réfrigérant en plomb arrosé d'eau, ayant pour dimensions 5^m,40 de longueur, 1^m,60 de largeur et 0^m,45 de hauteur.

Chaque four, en pleine marche, peut brûler 3700 à 4000 kilogrammes de soufre par 24 heures. Il fonctionne encore bien à une marche moitié moindre.

Il est probable qu'on pourrait, avec quelques modifications très simples, en supprimant les chambres de refroidissement, faire passer les gaz dans une petite tour de Glover, ce qui rendrait le travail plus économique.

Avec les fours ordinaires l'emploi d'un réfrigérant est absolument inutile; les gaz sortent, en éfièt, à la température de 100 à 120°, nécessaire pour empêcher une condensation d'acide nitrique; on est même souvent obligé de protéger la cheminée d'appel contre le refroidissement ou de travailler avec de l'acide nitrique.

Le rapport entre la capacité des chambres et les dimensions des fours à soufre n'est pas bien établi. On admet cependant qu'on peut brûler 1 kilogramme de soufre par mètre cube de chambre (dépassant 2000 mètres carrés), si la combustion est bien régulière. Nous pensons qu'on doit pouvoir, avec un four Blair, atteindre une combustion d'au moins 1^{kg},250.

2^e SECTION

GRILLAGE DES SULFURES MÉTALLIQUES

Préparation mécanique du minerai. — Les mines de pyrite livrent au fabricant la pyrite soit sous forme de blocs volumineux ou pyrite en roche, soit sous forme de menu ou poussière.

On conçoit que la dimension des fragments de pyrite n'est pas indifférente : un bloc de pyrite trop gros pourra sortir des fours de grillage sans être oxydé jusqu'au centre ; d'autre part, des fragments trop petits employés dans un four à roche pourront boucher tous les interstices et empêcher le tirage. Il y a donc un moyen terme à adopter suivant la nature du minerai et suivant la disposition du four.

Dans les fours anglais à grilles, que nous étudierons plus loin, on préfère des morceaux passant dans un anneau de 55 millimètres de diamètre. C'est sensiblement la dimension qui est adoptée pour les fours coulants, tandis que certains fours nécessitent une dimension de 12 à 15 millimètres. Il faut donc faire subir au minerai une préparation mécanique préalable.

Suivant les habitudes des fabricants, et, sans nul doute, suivant la destination des minerais grillés et l'importance de la production, on voit donner la préférence tantôt au travail manuel, tantôt au travail mécanique pour le cassage de la pyrite.

Il n'est pas douteux que le travail mécanique procure une économie notable sur le travail manuel, mais, en revanche, un ouvrier attentif peut donner plus d'uniformité aux morceaux et produire beaucoup moins de menus, ou fragments passant au crible de 6 millimètres. Au reste, le travail manuel n'est pas aussi coûteux qu'on pourrait le croire, il dépasse rarement 2 francs par tonne, tout en variant avec la nature de la pyrite. On commence généralement par faire un premier classement au moyen de pelles à grilles qui séparent les menus et les morceaux de bonne grosseur, puis on casse les roches au *marteau à devant* de 10 kilogrammes, enfin on achève avec la massette de casseur de pierres.

Dans les usines où la consommation est très importante, on est néanmoins amené à adopter le cassage mécanique. L'outil le plus recommandable sous ce rapport est le concasseur Blake tel qu'il est établi par M. H. R. Marsden de Leeds (fig. 9, pl. 6).

La partie essentielle de ce concasseur consiste en deux mâchoires cannelées en fonte durcie, l'une fixe et verticale A, l'autre mobile B, oscillant autour de l'arbre C et dont la distance à la première est réglée par un coin L. La mâchoire mobile est inclinée environ à 70°, laissant ainsi une ouverture béante pour le chargement des fragments. La bielle DE, montée sur un arbre coudé, et les leviers coudés FF' déterminent le mouvement en avant, tandis que le retour est assuré par la tringle G et le fort ressort en caoutchouc H. Dans son mouvement en avant, la mâchoire mobile saisit les fragments de pyrite entre ses

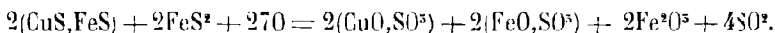
cannelures et celles de la mâchoire fixe et en détermine le cisaillement; puis, dans son retour rapide, elle laisse échapper les fragments broyés, dont le calibre maximum est réglé par la position du coin L. Ces fragments tombent sur une toile sans fin qui les guide jusqu'à un crible.

On ne peut prendre trop de soins pour ce travail préliminaire d'où dépend le succès du grillage. Avec des fragments de grosseur régulière, on peut faire passer une petite dose de menus; mais, si on a broyé trop gros ou trop fin, cela devient impossible, sous peine de gêner le tirage. L'emploi de trop gros fragments est une des causes les plus fréquentes d'un mauvais grillage. Non seulement il reste des noyaux crus dans les morceaux, mais, quand les gros fragments descendent, ils désorganisent toute la couche et finissent par obstruer la grille.

Lorsque les pyrites sont tendres, comme celles qu'on extrait actuellement à Sain-Bel, ou qu'elles se délitent au feu, le mieux est de les réduire en menus, et de les brûler dans des fours appropriés. Le *broyeur Vapart*, appareil basé sur le choc des morceaux entre eux et contre des parois de fonte rigides, sous l'influence de la force centrifuge, se prête bien à cet emploi. A la sortie du broyeur, les pyrites sont criblées et les refus du crible renvoyés à l'appareil.

FOURS POUR LE GRILLAGE

Généralités. — Le grillage des sulfures métalliques naturels ou artificiels a pour but soit d'expulser aussi complètement que possible le soufre des minerais, c'est le cas des pyrites uniquement ferrugineuses, et de la blende, soit de transformer par une oxydation partielle, puis des réductions convenables, les sulfures de fer et de zinc en oxydes scorifiables et de conserver le cuivre ou le plomb sous forme de sulfures plus riches, jusqu'à ce que la composition des *mattes* obtenues permette de les soumettre à un traitement oxydant, définitif (c'est le but que l'on se propose dans le traitement des minerais sulfurés de cuivre et de plomb par voie sèche); soit enfin de convertir le sulfure de cuivre en sulfate de cuivre soluble, le sulfure de fer en sulfate et en sesquioxyde inerte à l'action des dissolvants ultérieurement employés, afin de soumettre les résidus du grillage au traitement pour cuivre par voie humide. Dans ce cas la réaction cherchée est représentée par la formule brute suivante :



Nous avons vu, d'autre part, que les températures auxquelles se font l'expulsion du soufre et la décomposition du sulfate sont très différentes suivant le métal combiné (voir page 148)

On conçoit donc que les appareils de grillage diffèrent notablement suivant la destination ultérieure du résidu, et que le grillage doit aussi être conduit d'une façon diverse suivant que le métal doit être complètement oxydé, ou qu'au contraire on doit s'attacher à laisser du soufre à la disposition du métal à séparer ultérieurement.

De plus, si la fabrication de l'acide sulfurique doit être annexée à la préparation métallurgique, ou en faire le but essentiel, il est nécessaire de disposer les fours de grillage de façon à obtenir un dégagement gazeux de composition convenable et constante, et à ce que la température dégagée par l'oxydation du soufre et du métal soit suffisante pour entretenir la marche de l'appareil sans l'addition d'un combustible étranger.

Enfin la construction sera essentiellement différente suivant l'état du minerai; on conçoit en effet qu'un four primitivement destiné à l'emploi de gros fragments serait obstrué par les menus ou les poussières.

Nous diviserons donc l'étude des fours de grillage applicables à la fabrication de l'acide sulfurique en trois parties :

- 1^o Fours pour minerais en gros fragments ;
- 2^o Fours mixtes pour minerais gros et menus ;
- 3^o Fours pour minerais en poussière.

Dans chacune de ces parties nous aurons à étudier des types différents suivant la nature du minerai à traiter.

FOURS POUR LES GROS FRAGMENTS

A partir du jour où la fabrication de l'acide sulfurique prit un essor considérable grâce au développement du procédé Leblanc, on chercha à utiliser le soufre des sulfures métalliques pour échapper à l'obligation de puiser une matière première aussi précieuse uniquement dans les gisements de Sicile. Mais les premières tentatives furent infructueuses, à cause de la nécessité de ne pas employer de combustible étranger, et de l'impossibilité où l'on se trouvait de déterminer la combustion dans les fours à pyrite comme dans les foyers ordinaires, en faisant l'allumage par le bas. Il paraîtrait qu'un ouvrier anglais aurait trouvé par hasard le moyen actuellement employé, c'est-à-dire l'allumage par en haut. Quoi qu'il en soit, le problème n'était pas résolu d'une façon industrielle jusqu'à l'époque où la maison Perret et fils de Lyon entreprit l'exploitation des pyrites cuivreuses de Chessy.

Après des essais infructueux, M. J.-B. Perret réussit à déterminer la combustion du minerai dans un four coulant absolument analogue aux fours à chaux sans foyer. Son frère, M. Michel Perret, créa bientôt le four à grille, installé dès 1833 à Chessy. Le premier brevet date du 20 novembre 1835.

L'Autriche revendiqua cette découverte pour J. Breni, qui aurait, en 1833, introduit dans l'industrie la fabrication de l'acide sulfurique par les pyrites¹. Il paraîtrait qu'elle était employée en 1837, en Bohême, chez Wehrle et Braun².

Quoi qu'il en soit, on s'accorde à reconnaître que ce sont les efforts réunis de MM. Perret frères et de leur beau-frère et associé M. J. Olivier qui ont doté l'industrie de cette grande découverte. Cependant elle ne fut pas rapidement appréciée à sa valeur, et la fabrication de l'acide sulfurique par les pyrites resta

1. Rapport de M. Bauer sur l'exposition de Vienne.

2. Graham Otto, IV, p. 745.

considérée comme une annexe de traitement des minerais cuivreux jusqu'à ce que la création du monopole du soufre en 1838 forçât les fabricants à suivre MM. Perret dans la voie nouvelle qu'ils avaient ouverte.

Les types de fours à pyrites dérivent des deux types primitifs, le four coulant et le four à grille. On adopte l'un ou l'autre suivant la nature du minerai et sa destination ultérieure.

Fours coulants. — Les fours coulants ou *kilns* sont employés pour les pyrites pauvres d'une combustion lente, et demandant par suite à être brûlées en couche épaisse.

Le type le plus simple, représenté fig. 10, pl. 6, a été longtemps employé en Angleterre pour griller les pyrites pauvres du pays.

La cuve est à parois verticales et à section carrée de 1 mètre de côté, la hauteur ordinaire est 3 mètres.

La voûte est munie d'un gueulard de chargement *a*, fermé en marche par un tampon de fonte soigneusement luté. Les matériaux grillés, divisés par un double plan incliné *b*, sont extraits au moyen de crochets par les orifices *c*, qui servent également à l'accès de l'air; enfin des ouvreaux *j*, pratiqués dans deux parois opposées, permettent de donner de l'air pour diriger la combustion, et de piquer le minerai pour détruire les agglomérations. Enfin, par les ouvreaux les plus élevés, on vérifie, d'après l'aspect de la flamme, si l'accès d'air est suffisant pour qu'il ne se sublime pas de soufre. Si cet accident se produit, on donne plus d'air par les ouvreaux *j* et on ouvre davantage le registre *f*. On fait le contraire, si un tirage exagéré tend à refroidir la charge.

Les gaz se dégagent par un carneau établi à la suite du registre *f* et contenant généralement le pot à nitrate: leur température est suffisante pour déterminer l'action de l'acide sulfurique sur le nitrate de soude.

Le rendement de ces fours, ou plutôt la quantité de minerai grillée par vingt-quatre heures, est essentiellement variable, et dépend, ainsi que la hauteur de la couche, de la nature du minerai.

On admet que, pour une chambre de 1000 mètres cubes, il faut six *kilns* avec des minerais cuivreux pauvres, trois avec du minerai riche; mais, comme la production par mètre cube de chambre n'est pas indiquée, ce renseignement est assez vague. Cependant on peut admettre que la production est de 1^k.750 SO²,H₂O par mètre cube de chambre, puisque c'est l'ancien rendement; il faudrait donc admettre qu'un *kiln* des dimensions indiquées brûle 100 kilogrammes de soufre de pyrites pauvres, 200 kilogrammes de soufre de pyrites riches par vingt-quatre heures.

Ces fours, d'une construction simple, sont très difficiles à diriger et ne se prêtent qu'à l'emploi de pyrites pauvres ne se délitant pas; mais, pour peu que le minerai ait une tendance à s'effriter, on est exposé, avec cette disposition, à des obstructions fréquentes. Les fours installés à Oker, pour brûler les pyrites cuivreuses du Rammelsberg, tout en étant encore très primitifs, permettent de faciliter la descente du minerai et de répartir un peu mieux l'air dans toute la masse. Les fig. 11 et 12, pl. 6, représentent un groupe de quatre fours de ce type.

Ces fours ont 2 mètres de haut, 0^m,65 de côté à la base et 1^m,25 au faite.

On les charge par le gueulard *a* établi en haut des murs de face. Le minerai grillé est extrait par les ouvertures *b* ménagées en bas sur la face antérieure et la face postérieure : cette dernière, ouverte, débouche dans un passage voûté. Les ouvreaux *c*, *d*, *e* servent à surveiller le grillage, à donner de l'air et à piquer le minerai. L'acide sulfureux s'échappe par les carneaux *ff* et s'élève par la cheminée *h* pour arriver aux chambres à poussière et aux réfrigérants et se rendre de là aux appareils de fabrication. On voit en *l* l'emplacement de la cage à nitrate qui débouche dans le canal d'un des fours.

Les minerais sont de composition très variable, ils sont généralement plombeux et zingueux.

La combustion est lente ; on passe, par vingt-quatre heures dans chaque four, 225 kilogrammes de minerai gros et menu tenant en moyenne :

- 15 % de pyrite cuivreuse,
- 25 de pyrite de fer,
- 41 de galène,
- 28 de blende,
- 21 de gangue composée principalement de sulfate de baryte.

A cause de la teneur en blende, on est obligé de brûler du bois pour réduire le zinc : on dépense 1 mètre cube de bois par tonne de minerai.

Il reste environ 12 % de soufre dans les résidus, dont 4 % sous forme de sulfate de zinc que l'on extrait par lavage. Le soufre n'est pas complètement expulsé, à dessein, pour qu'il puisse ultérieurement servir à la formation d'une matte.

La nécessité de consommer du combustible gêne un peu pour la production de l'acide sulfurique ; néanmoins on n'accuse qu'une consommation de 1^k,50 à 2 kilogrammes de nitrate de *potasse* (?) pour 100 kilogrammes d'acide sulfurique.

A Altenau (Bas-Hartz), on a amélioré ce type en disposant à l'intérieur un plan incliné à angles amortis pour faciliter l'extraction. Chaque four a 2^m,10 de hauteur, 1^m,46 de largeur, 1^m,46 de longueur à la base, et 1^m,20 au sommet : le plan incliné a 0^m,60 de hauteur et 0^m,40 de largeur au pied.

Ces fours sans grilles, bien que supérieurs aux précédents, ne permettent pas une grande régularité de marche, car les morceaux grillés obstruent souvent l'ouverture.

On a perfectionné à Freyberg ce type de fours en remplaçant la sole massive par une grille en forme de selle (fig. 13, pl. 6), sous laquelle règne une voûte *g*, par laquelle pénètre l'air nécessaire à la combustion.

La hauteur de ces fours est de 3^m,15 ; la section horizontale rectangulaire est assez variable : elle est de 2^m,20 sur 1^m,55 pour les minerais, de 3^m,15 sur 1^m,55 pour les mattes. Les menus tombent à travers la grille, tandis que les gros morceaux sont extraits par les portes *a*. — Le chargement se fait par les ouvertures *b* pratiquées dans la voûte ; — des portes de travail *c* se trouvent sur trois niveaux.

On brûle à Freyberg, dans ces fours, 900 à 1000 kilogrammes de mattes de plomb à 20-21 % de soufre par jour.

Ces fours doivent être considérés comme des appareils métallurgiques auxquels sont annexées des chambres de plomb : l'acide sulfurique n'est qu'un sous-produit; les matières à traiter doivent être pauvres, d'une résistance suffisante à l'écrasement et peu fusibles. Autrement on est exposé à des obstructions et à la formation de *loupes*.

Fours à grilles. — Le second type de fours, où l'accès de l'air est plus régulier, s'applique spécialement aux pyrites peu résistantes, d'une combustion facile, et exposées à la fusion, comme les pyrites riches de cuivre. Il permet d'atteindre une plus grande perfection dans le grillage, pourvu que les dimensions soient bien calculées, et se prête par suite tout spécialement au grillage des pyrites de fer et des pyrites cuivreuses à faible teneur en cuivre.

Après de longs tâtonnements, on a adopté le type anglais, qui est d'une construction courante depuis 1860. (*Pyrite Burner.*)

Ces fours (fig. 1 à 6, pl. 7) sont établis dos à dos, en séries de 10 à 12 fours sur chaque face. Cette disposition a l'avantage d'économiser beaucoup de briques et d'armatures et d'éviter des pertes de chaleur. Toutefois il ne conviendrait guère de dépasser ce nombre de fours, à moins de prévoir des dispositions spéciales pour régulariser le tirage.

On donne du fruit à l'intérieur aux parois postérieures et latérales, depuis le niveau de la porte de chargement jusqu'à celui de la grille, afin d'empêcher une trop grande pression de la charge sur les parties inférieures. Les parois latérales s'écartent ainsi d'environ 0^m,15 de la verticale, la paroi postérieure de 0^m,20 à 0^m,25. Au-dessous de la grille, les parois ont une grande inclinaison pour ramener les résidus vers la porte de défournement et en faciliter l'extraction.

Les dimensions généralement adoptées sont :

	Pour la pyrite d'Espagne.		
	mètres	mètres	mètres
Largeur de la grille	1,20	à 1,50	moyenne 1,35
Profondeur	1,35	à 1,80	— 1,75
Hauteur du cendrier	0,40	à 0,60	— »
Distance du seuil de la porte de chargement à la grille ¹	0,50	à 0,75	— 0,65-0,70
Hauteur de la porte	0,24	à 0,50	— »
Buse de sortie	0,15 × 0,15		

On charge la pyrite jusqu'au seuil de la porte.

La naissance de la voûte correspond au niveau du linteau de la porte. On lui donne généralement une flèche de 0^m,15. Les reins de la voûte portent d'habitude sur les séparations latérales.

1. La hauteur doit être réduite si l'on brûle des pyrites tombant en poussière dans le four; on descend jusqu'à 0^m,40.

L'épaisseur du mur de fond, exposé aux coups de ringards, ne doit pas être moindre que 0^m,48 au niveau de la grille, 0^m,25 dans la partie verticale. Il vaut même mieux dépasser cette dimension. Les cloisons latérales et les murs de façade ont généralement 0^m,25 d'épaisseur ; il vaut beaucoup mieux, pour éviter les fuites par les joints et un trop fort rayonnement, porter cette épaisseur à 0^m,34 et même à 0^m,45. Dans ce cas, le mur de la façade est formé de briques ordinaires doublées d'une garniture réfractaire de 0^m,12. On a ainsi une construction aussi économique et rayonnant beaucoup moins. La façade est consolidée par une plaque de fonte de 0^m,025, sur laquelle portent les armatures.

Le collecteur des gaz est toujours disposé au sommet des fours anglais. Il est avantageux de lui donner une grande section pour régulariser la répartition du tirage entre les divers fours. Il est du reste toujours bon de se ménager des registres pour régler indépendamment la marche de chaque four.

Le blindage de la façade porte plusieurs ouvertures munies de portes à coulisses ou à charnières. Il est bon d'incliner les cadres de ces portes pour qu'elles reposent bien sur leur siège et empêchent les fausses rentrées d'air, ou les sorties d'acide sulfureux.

En haut est la porte de chargement, déjà mentionnée, munie d'une petite ouverture fermée par un tampon ou un loquet, et permettant de suivre la marche du four sans modifier le tirage par l'ouverture de la porte.

En dessous, on voit la porte ou les portes servant à piquer le feu ; puis, tout en bas, la porte du cendrier, munie d'un registre servant à régler le tirage.

Enfin, au niveau de la grille, est une fente fermée par une ou deux portes battantes qui démasquent les barreaux et permettent de dégriller sans produire une trop grande introduction d'air :

Lorsque l'épaisseur des murs de façade le permet, on supprime le blindage de la partie supérieure, et l'on se contente d'une plaque de cendrier qui ne dépasse que de 0^m,075 la fente de dégrillage.

Les portes de travail sont munies de joues intérieures pour protéger la maçonnerie contre le choc des outils.

Enfin la batterie de fours est armée avec des rails et des tirants en fer rond de 45 à 60 millimètres.

La disposition des grilles est empruntée aux premiers fours de M. Michel Perret. Les barreaux portent sur trois supports en fonte encastrés dans la maçonnerie d'au moins 60 millimètres. Les portées où tournent les barreaux doivent être aussi bien fondues que possible (fig. 7 et 8, pl. 7).

Quant aux barreaux (fig. 7, 8, 9, pl. 7), ils sont généralement en fer carré de 50 millimètres ; ils sont espacés de telle sorte que les vides soient égaux aux pleins dans la position à plat. Ils portent dans les entailles circulaires des supports par des portées tournées ou étampées ayant pour diamètre le côté du barreau.

Quelquefois les supports sont cintrés de façon que la couche de pyrite soit moindre dans l'axe du four que vers les parois, où le tirage est toujours plus facile (fig. 6, pl. 9).

On voit que suivant la position donnée aux barreaux, l'intervalle libre varie ; dans le cas admis ici, l'intervalle est de 50 millimètres quand tous les barreaux

sont à plat (*a*), de 40 lorsqu'ils sont alternativement à plat et tournés à 45° (*b*), de 0^m,30 lorsqu'ils sont tous tournés (*c*). Cette disposition permet à l'ouvrier de dégriller, ou de modifier le tirage en des points déterminés du four. La manœuvre se fait au moyen de la clef à douille représentée fig. 10, pl. 7.

En marche, c'est la position *c* qui est adoptée.

Il est essentiel que chaque four soit bien isolé de son voisin par les cloisons jusqu'à la voûte; on construisait autrefois des fours qui n'étaient isolés que dans la zone occupée par les pyrites, mais il était impossible de régulariser le tirage entre les diverses grilles; aussi cette disposition vicieuse est-elle abandonnée.

L'importance des charges varie beaucoup suivant la richesse du minerai, sa composition, sa façon de se comporter au feu, et suivant la perfection que l'on veut obtenir dans le grillage.

Pour les pyrites d'Espagne et les pyrites de Sain-Bel, on peut adopter une charge normale de 155 kilogrammes à 160 kilogrammes par mètre carré de grille, avec les fours décrits ci-dessus.

Si les pyrites sont pauvres, il convient d'augmenter la hauteur de couche et l'importance des charges : avec du minerai à 40-42 on peut atteindre 175 kilogrammes, et avec du minerai à 58, 190 à 200 kilogrammes. Au reste, tout dépend du but qu'on se propose dans le grillage : si l'on ne tient pas à griller à fond, on peut aller beaucoup plus loin, pourvu que la température développée n'atteigne pas le point de ramollissement du minerai. C'est à tort cependant que M. Lunge cite, d'après Hasenclever, les chiffres de 203 kilogrammes minimum à 232, 282, 294 et même 317 kilogr. de pyrite de Meggen à 44 % de soufre : l'auteur parle de la combustion dans les kilns adoptés à Freyberg et dans le Harz¹. Le chiffre de 205 kilogrammes serait déjà très élevé pour des fours à pyrites auxquels on demanderait un bon grillage. M. Bode dit qu'on peut brûler les pyrites de Meggen à 41 % de soufre, à raison de 250 kilogrammes à 512 par mètre carré de grille, en couches de 50 à 60 centimètres, et qu'une plus faible combustion exige beaucoup d'attention. Il faut noter que, ces minerais contenant de 5 à 6 % de zinc, la combustion doit être poussée très activement : on ne dit pas la teneur des résidus. D'après le même auteur, les pyrites de Norvège (de 40 à 44 % de soufre) brûlent dans les mêmes fours à raison de 187 kilogrammes par mètre carré; elles se rapprocheraient donc du type ordinaire.

Lorsque les fours alimentent de grandes chambres et sont par suite très nombreux, on fait les charges de chaque four en une fois par 24 heures; il n'y a également qu'un dégrillage. En alternant convenablement les charges, on obtient une constance suffisante dans la composition du gaz. Mais, avec de petits appareils, on n'arriverait pas à une régularité suffisante du courant gazeux, et on est obligé de faire des charges plus faibles et plus fréquentes. Dans ce cas, si la disposition des lieux le permet, il y a grand avantage à charger le four au moyen d'une trémie pratiquée dans la voûte, de façon que la porte de travail reste ouverte le moins de temps possible.

1. *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 212.

Marche d'un four à roche. — Pour mettre en marche un four à roche, on commence par le sécher d'abord naturellement, puis par un feu de bois ou de houille établi dans le cendrier. Quand la dessiccation est suffisamment avancée pour que la maçonnerie ne coure plus aucun danger de dislocation, on allume du feu sur la grille, et on active le tirage au moyen d'un tuyau provisoire. Enfin on charge la grille, jusqu'à une dizaine de centimètres de la porte, avec de la pyrite grillée ou de simples cailloux, et on allume sur cette couche un feu de bois, puis de coke, que l'on pousse progressivement jusqu'à ce que la couche supérieure de pyrite grillée ou de cailloux soit portée au rouge naissant. On s'arrange pour obtenir ce résultat en 24 heures. On fait alors la première charge de pyrite, et, dès qu'elle est allumée, on établit la communication avec la chambre. On adopte dès lors la marche normale.

Il faut régler le plus vite possible le tirage, de façon que la quantité d'air qui traverse la grille soit suffisante non seulement pour assurer la transformation du soufre en acide sulfurique, et du fer en sesquioxyde, mais encore pour fournir l'excès d'oxygène reconnu nécessaire à la bonne marche de la chambre (environ 5 %).

La température d'un four à roche bien réglé est suffisante pour détruire presque complètement le sulfate de fer : la décomposition du sulfate de cuivre y serait lente et difficile, mais nous savons déjà qu'on ne doit pas s'y attacher.

L'analyse du résidu est indispensable pour suivre exactement la marche d'un four; cependant son aspect est déjà suffisant pour renseigner le praticien sur des accidents de fabrication.

Une pyrite bien grillée est légère, poreuse et à cassure uniforme; elle a, dans toute son épaisseur, une couleur rouge caractéristique si elle n'est pas cuivreuse, rouge noirâtre si elle est cuivreuse. Une pyrite très mal grillée présente à l'intérieur des grains non altérés bien reconnaissables; un grillage simplement mauvais est accusé par une teinte bleuâtre du noyau due au monosulfure de fer. La présence de parties fondues accuse également un grillage défectueux.

Sauf un accident, on ne trouve plus de pyrite crue dans les résidus; le soufre y existe à l'état de sulfate de fer basique difficilement soluble dans l'eau, et à l'état de monosulfure de fer, si la pyrite est uniquement ferrugineuse. D'après MM. Scheurer-Kestner et Rosenstiehl¹, la pyrite grillée de Sain-Bel ne contiendrait que du sulfure de fer, même lorsque le grillage est assez défectueux pour qu'il reste jusqu'à 17 % de soufre dans les résidus. Cette assertion se trouve corroborée par MM. Lunge et Naville². Nous n'avons jamais eu occasion de vérifier ce fait sur des résidus frais de cette provenance; cependant nous nous permettons de mettre en doute la généralité absolue du fait, car pour les pyrites de Sain-Bel grillées dans les fours à étages, on trouve très sensiblement que la moitié du soufre est sous forme de sulfate, quelle que soit la perfection du grillage.

Naturellement, si la pyrite contient du zinc et surtout du plomb ou du carbonate de chaux ou du fluorure de calcium, la teneur des résidus en sulfate est èh vée.

1. *Bulletin de la Société chimique*, 1868, t. IX, p. 43.

2. Fabrication de la soude. T. I, p. 128.

Quand le four manque d'air, le grillage est naturellement défectueux, une partie du soufre se vaporise en pure perte, mais, de plus, le résidu de la distillation est assez fusible et forme des agglomérations où l'accès de l'air devient difficile. Alors la masse, tout en continuant à se griller plus ou moins mal, ne reçoit plus un courant gazeux capable de la refroidir, et la fusion se propage. Il se forme ce qu'on appelle des *loupes*. Si l'ouvrier s'aperçoit de l'accident à temps, il retire la masse par la porte de chargement ; mais si, par inattention, il la laisse descendre jusque sur la grille, celle-ci est partiellement obstruée ; il faut alors soit briser la loupe à coups de pinces pour l'extraire, soit la soulever avec d'énormes leviers pour la retirer par la porte de chargement, soit même faire tomber les barreaux de la grille.

La hauteur de la couche de combustible influe beaucoup sur la marche du four, et, si l'on grille des pyrites riches en couche trop épaisse, on est très exposé à la fusion.

Par contre, un trop grand excès d'air, enlevant inutilement au four de la chaleur, lui donne une allure froide et détermine rapidement un mauvais grillage dans les couches inférieures. Au début, le grillage des couches supérieures est activé ; mais bientôt la charge entière se refroidit, l'air n'apportant plus aux couches neuves le contingent de chaleur nécessaire pour les allumer activement.

Cet accident est indiqué de suite par l'analyse des gaz ; c'est d'ailleurs le plus facile à réparer : mais il influe beaucoup sur le rendement en affaiblissant la faculté de travail des chambres.

D'après ce que nous venons de voir, il est essentiel de pouvoir agir efficacement sur le tirage des fours. Lorsque toute la batterie a un tirage trop énergique, on peut évidemment restreindre par un registre la section du collecteur général ; mais cette disposition donne lieu à des irrégularités d'un four à l'autre, et expose à des refoulements très désagréables au moment des charges. Le mieux est de laisser dans le carneau d'appel un tirage suffisamment énergique pour qu'il n'y ait pas de refoulement quand on ouvre la porte de travail d'un four, et d'agir isolément sur chaque four de la batterie, en réglant l'ouverture du diaphragme ménagé dans la porte du cendrier.

Lorsqu'on charge les fours une seule fois par 24 heures, on conçoit que l'accès d'air doit être réglé suivant l'âge de la charge : un excès d'air au début refroidirait inutilement le four ; mais, quand le soufre commence à brûler, il faut donner le maximum d'air, pour le diminuer peu à peu à mesure que l'opération est plus avancée.

Voici d'ailleurs les règles pratiques à suivre dans un four à marche régulière :

Environ 2 heures avant une nouvelle charge, l'ouvrier tisonne le feu à une profondeur de 8 ou 10 centimètres. Il regarde de suite l'aspect de la couche supérieure. Celle-ci doit rester légèrement sombre : s'il réapparaît des flammèches, c'est que le four est en *retard* ; il convient alors de rouvrir légèrement le tirage. Si, au contraire, le four est trop noir, sans qu'il paraisse de flammèches, il y a lieu de voir de suite si le tirage n'a pas été exagéré.

Avant d'enfourner, l'ouvrier décharge régulièrement la grille en tous les points, en tournant deux ou trois fois les barreaux, puis il jette à la pelle, le

plus rapidement possible, la charge qui a été pesée et déposée devant la façade du four, et la répartit uniformément sur toute la surface. L'introduction d'une grande masse de pyrite froide fait noircir le four : on diminue alors le tirage jusqu'à ce que la charge ait atteint la température de combustion, ce qui demande environ trois quarts d'heure; lorsque les flammèches commencent à courir sur la couche fraîche, on ouvre progressivement le registre de façon que la flamme s'élève verticalement, sans s'incliner vers la sortie du four ; à mesure que la flamme disparaît, on diminue l'accès de l'air : peu à peu la température s'abaisse et le four noircit insensiblement.

Lorsque le four est en bonne marche, le dessous de la grille est presque noir, le bas de la devanture à peine tiède, tandis qu'on ne peut toucher la paroi antérieure à une quinzaine de centimètres en dessous de la porte.

Lorsque le four est trop chaud, il faut retarder la charge ou la diminuer en répartissant principalement dans les côtés où le tirage est plus facile. Un four est jugé trop chaud lorsque du soufre frotté sur la porte de chargement donne un trait qui s'allume instantanément.

Lorsque l'air vient à manquer dans un four, soit parce que le tirage est insuffisant, soit parce que les charges sont trop fortes ou contiennent trop de menus, soit enfin par une mauvaise répartition de la pyrite, les couches supérieure s'noircissent, tandis que la combustion descend dans les zones inférieures, qui deviennent lumineuses. Dans ce cas, il faut activer le tirage, et ralentir les charges pour faire remonter le feu. On est exposé à la production de loupes volumineuses.

On reconnaît facilement un manque de tirage à ce que le four *refoule* : il convient alors d'activer le tirage en queue de la chambre, et de vérifier si le carneau d'appel n'est pas obstrué.

L'allure froide peut provenir aussi de ce qu'on emploie des charges trop faibles eu égard au titre de la pyrite : on y remédie aisément en chargeant quelques pelletées de pyrite bien allumée et renforçant les charges, ou en enrichissant momentanément la pyrite en l'additionnant d'un peu de soufre. Ce procédé est souvent très utile à employer lorsque les fours ont subi un arrêt un peu long par suite de réparations à un appareil.

Enfin l'allure froide peut être due à un tirage exagéré ; on s'en aperçoit de suite à l'inclinaison de la flamme ; le remède est tout indiqué : on n'a qu'à resserrer le registre du cendrier.

On voit que le four à pyrite n'est pas un appareil très élastique et qu'on ne peut faire varier les charges qu'entre des limites assez rapprochées.

Nous avons insisté déjà sur la nécessité d'employer des morceaux de pyrite de grosseur bien régulière. Cependant, lors des déchargements et du cassage, il se produit forcément des menus. Si la pyrite ne tend pas à tomber en poussière dans le four, on peut faire passer sans inconvénient dans les charges 6 à 7 % de menus, à condition de ne pas les mélanger au restant, mais de les enfourner le long des parois, où le tirage est toujours plus énergique. Mais, si la proportion de menus devient plus forte, il faut recourir à d'autres artifices. Un des plus employés consiste à agglomérer les menus : anciennement on employait l'argile et on formait ainsi des briquettes que l'on séchait sur les fours ;

mais il est rare qu'elles ne se brisent pas dans le four, ce qui peut déterminer des obstructions ; de plus, leur grillage était toujours défectueux, et le résidu perdait beaucoup de sa valeur, par suite de la présence de 10 à 25 % de matières inertes.

Actuellement on triture très finement les pyrites sous de puissantes meules de fonte, avec très peu d'eau contenant un peu de sulfate de fer : on obtient ainsi une bouillie grasse que l'on dessèche sur les fours en couches d'une quinzaine de millimètres d'épaisseur. Cette masse fait prise et se durcit suffisamment pour se laisser traiter dans les fours à roche, mais il en résulte une dépense d'environ 2 fr. 50 la tonne.

Enfin, certaines mines de pyrites fournissent une telle quantité de menus que ces artifices deviennent absolument insuffisants. On a donc dû étudier des modèles de fours spéciaux destinés uniquement à brûler les pyrites fines : l'industrie possède actuellement des types tellement satisfaisants de ces fours qu'on arrive à y brûler des pyrites en y laissant moins de 1 % de soufre.

Avant de passer à cette étude nous décrirons un type de four analogue aux précédents, mais permettant de ne griller que de la grenaille, le *four Walker* (fig. 11 et 12, pl. 7)¹. Ce four, établi à l'usine de Ruysbrœck, près Bruxelles, convient bien pour la combustion de pyrite en grenailles comprise entre 1,5 et 12 millimètres de diamètre. C'est donc un intermédiaire entre les fours à roche que nous venons d'étudier, et les fours à poussière que nous décrirons plus loin.

Le type de ces fours dérive directement du four anglais ; il en diffère par les dimensions de la cuve et la disposition de la grille. Celle-ci a 3 mètres carrés de surface, les barreaux sont disposés en travers et non en long, et reliés ensemble de deux en deux par une bielle actionnant des manivelles venues de fonte avec les barreaux, de sorte qu'en actionnant une des deux bielles on fait tourner la moitié des barreaux de la grille et l'on fait tomber la charge dans le cendrier. Cette disposition permet de resserrer les barreaux à 2 millimètres. Ces fours sont disposés en batteries : ils ne sont pas isolés l'un de l'autre comme les précédents.

La hauteur de charge est de 0^m,12, on peut même descendre à 0^m,10. On brûle par 24 heures, sur chaque grille, de 7000 à 10 000 kilogrammes (?) de pyrite à 42 % de soufre. (Il doit y avoir erreur dans la narration : il est probable qu'on doit entendre que la combustion indiquée est relative aux 9 fours de l'usine, ce qui donne une combustion de 260 à 370 kilogrammes par mètre carré, chiffre déjà énorme.) On peut brûler plus de grosse grenaille que de fine.

Le chargement se fait par une trémie traversant la voûte ; on égalise la charge par une porte ménagée dans la devanture.

Le déchargement simultané de toute la grille est une conséquence forcée de la nature du combustible. On conçoit que, si l'on tournait les barreaux l'un après l'autre, tout l'air appelé par le tirage passerait dans les parties déjà déchargées et qu'il en résulterait une perturbation énorme dans la composition des gaz : cet inconvénient est évité par la disposition adoptée, qui permet de

1. Bode. *Dingler's Journal*, CCXII, p. 54.

faire le déchargement en moins d'une minute et de recharger dans le même temps.

Les plaques situées au-dessus de la grille permettent en plus de griller 2000 à 2250 kilogrammes de poussière.

Les résidus ont une teneur en soufre de 3 à 3,5 % : ce qui est un très beau résultat, si l'on tient compte de ce que la pyrite employée contient environ 15 % de blende.

A cause de la faible hauteur de la couche, il est essentiel que les manœuvres se fassent rapidement, afin que le four ne se refroidisse pas pendant le déchargement et le chargement : c'est, du reste, pour obvier à cet accident que tous les fours communiquent.

Ce type de four demande un fort tirage, aussi ne peut-on le combiner avec des fours à pyrites ordinaires qu'en réglant l'appel au moyen d'un ventilateur et de registres placés dans les carneaux ; nous voyons du reste peu d'inconvénients à cette disposition, pourvu que le ventilateur soit muni d'une couche isolante empêchant la condensation des vapeurs d'acide sulfurique sur les pièces métalliques.

Avec une installation ainsi conçue, le fabricant peut brûler les pyrites en morceaux et les menus, sans être aussi dépendant de la marche de ses fours que dans les appareils mixtes que nous allons décrire, et peut éviter la main-d'œuvre considérable de broyage à laquelle s'astreignent les fabricants qui résolvent la question en n'employant que des menus. En revanche, le grillage n'est pas aussi satisfaisant.

FOURS A FIN ET FOURS MIXTES.

Lorsque la proportion de menus devient considérable, il est nécessaire de modifier le type des fours de façon à utiliser convenablement ces menus.

Au début, on ne pensait pas pouvoir entretenir la chaleur nécessaire au grillage par la combustion des menus eux-mêmes, persuadé que l'on était que la combustion ne se ferait qu'à la surface de contact des poussières avec l'air chaud. On commença donc par griller les menus à l'aide d'un combustible étranger, puis on utilisa la combustion de la pyrite en roche pour déterminer le grillage de la poussière ; enfin on reconnut que la poussière se comportait très bien dans des fours appropriés.

Fours utilisant un combustible étranger. — Un des plus anciens types de four à fin est le four à moufle, dont la sole est chauffée par un combustible étranger. Ces fours étaient copiés sur ceux que l'on emploie pour le grillage des pyrites cuivreuses et de la blende. Ils sont très convenables s'il s'agit d'obtenir des résidus de très bonne qualité, mais dispendieux si l'on ne s'attache qu'à l'utilisation du soufre. Ces fours sont chargés sur une très faible épaisseur, aussi doivent-ils avoir un développement de dalles très considérable.

Anciens fours allemands. — Avant la création des fours perfectionnés que nous décrirons plus loin, on employait à Ocker et à Stadtberg des fours d'un

type particulier, nommés *Gefässofen* (fig. 1 et 2, pl. 8). Les moufles *d* étaient formées par des dalles plates réfractaires, laissant entre elles des intervalles de 0^m,15 à 0^m,20; elles avaient 1^m,57 de longueur sur 0^m,30 de largeur et étaient chargées par une ouverture antérieure de 0^m,30 sur 0^m,15. A l'autre extrémité, les gaz se dégageaient dans le canal d'appel *s*. Le combustible était brûlé sur les grilles *g* et la flamme, après avoir circulé autour des moufles, s'échappait par les tuyaux *b* et le carneau *a* : des colonnes de tuyaux *oo* distribuèrent par des buses *nm* l'air chaud, fourni par un ventilateur. Enfin, sur le four, étaient des chaudières donnant la vapeur nécessaire pour la marche des chambres. Ces fours avaient une surface beaucoup trop faible pour assurer le grillage.

Four Spence (fig. 3 et 4, pl. 8). — En Belgique, on grillait les pyrites dans un moufle de 10 mètres de longueur sur 2^m,50 de largeur, dont la sole était constituée par des dalles de 0^m,08 à 0^m,10 d'épaisseur, reposant sur des murs longitudinaux et dont la voûte avait 0^m,40 de hauteur aux piédroits et 0^m,75 à la clef. Les dalles étaient chauffées par une série de foyers, disposés l'un à côté de l'autre dans le sens de la longueur du four.

On chargeait la pyrite par une trémie pratiquée à travers la voûte ou par des portes de travail ménagées dans les piédroits. Le poussier était poussé vers la porte de déchargement et tombait dans une cave. On grillait 5000 kilogrammes par 24 heures en chargeant toutes les trois ou quatre heures. La couche de minerai avait 8 ou 10 centimètres de hauteur.

Ces fours refoulaient tellement que la loi finit par en interdire l'usage.

Le four Spence, employé en Angleterre, est une amélioration de cet ancien type.

Le moufle est constitué par une sole en dalles réfractaires, ayant à l'intérieur 21^m,30 de longueur sur 1^m,80 de largeur, des piédroits de 0^m,37 et une voûte surbaissée en maçonnerie de briques. Sous l'une des extrémités est un foyer ordinaire dont les gaz lèchent la sole, d'abord par un carneau voûté de 3^m,70 de longueur, puis par une série de passages ménagés entre les murettes qui supportent les dalles. A l'autre extrémité des moufles est une chambre pour la décomposition du nitrate. La poussée de la voûte est supportée par des plaques de fonte qui forment un revêtement complet aux parois des moufles, des montants et des tirants en fer. Pour un four de cette longueur il y a 12 portes de travail.

Les dalles sont assemblées soigneusement à mi-épaisseur : il y a d'ailleurs peu de danger que les gaz du moufle passent dans le carneau à fumée, car tous les joints sont bientôt remplis de poussière de pyrite.

Pour mettre ce four en route, on commence par le porter au bon rouge, puis on charge 150 kilogrammes de pyrite menue par porte de travail. Deux fois par heure, l'ouvrier retourne systématiquement la charge pour renouveler les surfaces de contact du minerai avec l'air. Lorsque les parties les plus voisines du foyer sont grillées, on les fait tomber par une ouverture longitudinale ménagée dans la tête de la voûte, puis on fait avancer le restant au moyen d'une spatule : sur les parties de la sole restées libres, on enfourne une nou-

velle charge de 150 kilogrammes, on étale rapidement le tout, puis on ferme les portes, laissant le four à lui-même jusqu'au prochain retournement. Il faut un ouvrier très exercé pour faire le travail sans laisser les portes trop longtemps ouvertes. Les retournements ont lieu au moins une fois par heure. L'ouvrier reconnaît que le minerai est grillé lorsque sa couleur devient foncée, puis noirâtre et qu'il coule facilement devant la spatule.

Un four ayant les dimensions indiquées grille par heure 150 kilogrammes de pyrite menue à 45 % de soufre, soit 3600 kilogrammes par 24 heures, en laissant moins de 4 % de soufre. Un homme suffit au travail complet d'un four, y compris le chauffage et le chargement de nitrate.

Le grand inconvénient de ces types de fours consiste dans les rentrées d'air, qui gênent beaucoup le travail des chambres et entraînent un accroissement de dépense de nitrate. Par contre, la main-d'œuvre est relativement faible. Appliqués aux préparations métallurgiques, ils présentent le grand avantage qu'on est libre de décharger au moment où l'on trouve le minerai convenablement grillé, tandis que, dans les fours que nous étudierons plus loin, il faut opérer les mouvements à heure fixe. C'est donc plutôt un bon appareil métallurgique permettant l'utilisation des gaz sulfureux qu'un appareil destiné à la fabrication de l'acide sulfurique.

Un four ayant les dimensions ci-dessus consomme environ 1500 kilogramme de houille par vingt-quatre heures.

Four Hasenclever à plan incliné. — M. Hasenclever a imaginé un certain nombre de fours spécialement pour le grillage de la blende. Nous savons que le sulfate de zinc, qui se produit dans cette opération, exige une très haute température pour se décomposer : aussi a-t-on été obligé d'employer un combustible étranger pour terminer le grillage.

MM. Hasenclever et Helbig ont imaginé un certain nombre de dispositions pour diminuer la main-d'œuvre en déterminant le mouvement des matières par la gravité; le four représenté (fig. 5 et 6, pl. 8) est considéré comme le meilleur par les auteurs.

La blende est soumise d'abord à un grillage méthodique partiel, puis arrive dans le moufle, où le travail s'achève.

La première phase se produit automatiquement. Pour cela, le minerai passé au crible de 3 millimètres est chargé par l'entonnoir *a* dans le canal AB dont les dalles sont inclinées à 45°, c'est-à-dire à un angle supérieur d'environ 10° au talus d'éboulement des matières pulvérulentes. Il coulerait donc jusqu'en bas et obstruerait le canal, s'il ne rencontrait, tous les 50 centimètres, des tablettes réfractaires *b* ne laissant qu'un intervalle de quelques centimètres entre elles et la sole. Le minerai s'entasse contre ces tablettes au talus d'éboulement et forme ainsi une succession de prismes qui restent suspendus tant que la poussière des étages inférieurs n'est pas en mouvement et empêchent les gaz de passer entre la sole et les chicanes. Celles-ci présentent des ouvertures alternant à droite et à gauche, de façon à permettre aux gaz venant du moufle de circuler en zigzag en léchant le minerai. Sous ce premier canal en est un second CD, traversé par les gaz du foyer, de façon à chauffer les dalles. Enfin

des ouvertures ménagées dans la paroi, permettent de tisonner le minerai et d'empêcher les agglomérations. L'entonnoir *a* est maintenu plein et les gaz s'échappent par la buse *c*, ménagée sous la dernière tablette.

La descente est produite par un rouleau à palettes *d*, constitué par un cylindre creux en fonte, auquel on donne d'habitude un mouvement de rotation continu à raison d'un tour en cinq minutes. Ce cylindre est refroidi par un courant d'air.

La matière ainsi entraînée s'entasse à l'entrée du moufle E, où un ouvrier l'étale toutes les deux heures et la fait progresser vers l'autre extrémité, d'où elle tombe par l'ouverture *e* sur une sole F où le grillage s'achève au contact direct des gaz du foyer. Ceux-ci entourent le moufle, puis s'élèvent dans le canal CD et de là rejoignent la cheminée de l'usine par le siphon G.

Le foyer était primitivement un gazogène Siemens. On le remplace maintenant généralement par un foyer à flamme directe.

On voit en *n* la porte de défournement.

En grillant dans cet appareil des blendes à 20 % de soufre, on obtient des gaz contenant 6 % d'acide sulfureux et un résidu à 1 % environ de soufre, mais tout le soufre n'est pas utilisé ; en effet, les progrès de la désulfuration sont les suivants :

A la trémie de chargement.	20 % de soufre.
Au bas du plan incliné.	10 —
A la sortie du moufle.	6,4 —
A la sortie du four.	1,2 —

On perd donc environ un tiers de soufre qui se dégage avec les gaz de la combustion.

Ces appareils dépensent autant de houille que les anciens fours à réverbère (28 % du poids de la blende¹) et exigent plus de main-d'œuvre ; par contre l'utilisation du soufre est meilleure. Aussi se sont-ils assez répandus. Un ouvrier mène facilement un four grillant 2750 kilogrammes à 3500 kilogrammes par 24 heures.

D'après M. Hasenclever², le minerai sortant du moufle peut contenir jusqu'à 16 % de soufre qui est perdu.

La température doit être supérieure à celle de fusion de l'antimoine dans toutes les parties du four

Four Eichorn et Helbig (fig. 1, pl. 9). — Ce nouveau type de four, rappelant du reste absolument la disposition du four Malètra, que nous étudierons plus loin, permet d'utiliser à peu près complètement le soufre de la blende. Le grillage de la blende se fait sur neuf étages de dalles réfractaires, creuses et traversées par des carneaux dans lesquels circulent les gaz chauds d'un foyer placé au bas du four. Ces gaz sont captés par une dérivation spéciale pour chaque

1. Le chiffre accusé par l'usine de Reckebütte, près de Schoppinitz (Haute-Silésie), est beaucoup plus élevé. On dépense 60 de houille pour 100 de blende.

2. *Polytechnisches Journal*, CCXXVII, p. 71.

étage, et se rendent dans une cheminée spéciale sans être aucunement mélangés aux gaz résultant du grillage du minerai. Il faut un foyer et une cheminée par four pour que le fabricant puisse constater qu'aucune fuite ne laisse échapper d'acide sulfureux. Du reste, l'emploi de gazogènes permet d'établir une pression dans les carnaux à fumée traversant les dalles, de façon qu'il n'y ait jamais aspiration dans le four proprement dit. Le mouvement des gaz du foyer se fait donc à angle droit par rapport au mouvement des gaz de grillage.

La température de ces fours est très élevée : dans les étages du milieu, elle atteint 700° à 750°, elle s'abaisse à 660° dans les compartiments extrêmes. L'air est préalablement chauffé avant d'entrer dans le four.

Grâce à cette disposition, on peut griller 3000 kilogrammes par jour. Le minerai reste 30 heures dans l'appareil et ne retient à la sortie que 0,9 à 1,3 % de soufre.

On peut donc considérer que ce tour permet d'atteindre, pour le grillage des blendes, la perfection obtenue auparavant dans le grillage des pyrites de fer. De l'adoption de ces fours il résultera à bref délai une grande augmentation dans la production de l'acide sulfurique en Allemagne.

FOURS MIXTES

Dans tous les fours précédents, on recourt à l'emploi d'un combustible étranger pour déterminer la combustion de la pyrite menue. Un premier progrès a été réalisé quand on a utilisé la chaleur dégagée par la combustion de la pyrite en roche au chauffage des menus.

M. Usiglio, directeur à Salindres, puis à Chauny, paraît être le premier auteur d'un four de ce genre, mais son appareil ne s'est pas répandu.

Four Olivier Perret. — Des nombreux fours mixtes proposés, deux seulement ont fait réellement époque dans l'histoire de la fabrication ; nous voulons parler des fours Olivier et Michel Perret et du four à étages inclinés de MM. Hasenclever et Helbig.

C'est du reste à M. Michel Perret que l'on doit encore les perfectionnements apportés à cette branche de l'industrie des produits chimiques. Il a montré le premier que, si la couche de pyrites ne dépasse pas une épaisseur de 4 à 5 centimètres, le grillage se fait non seulement à la surface de contact avec l'air, mais même à l'intérieur, grâce à une sorte de cémentation¹.

Les premiers fours mixtes construits par la maison Perret et Olivier permettaient déjà de brûler parties égales de menus et de roche (fig. 2 et 3, pl. 9). Chaque batterie constituait un groupe de quatre fours, afin d'éviter de trop grandes pertes de chaleur par rayonnement. La pyrite en roche était chargée par les portes *d* sur la grille *b*. On donnait souvent à la grille une disposition en dos d'âne pour faciliter l'accès de l'air vers le milieu de la charge. On voit

1. En réalité il se forme, pendant le grillage, du monosulfure de fer et du sulfate, et l'acide sulfurique produit par la décomposition de ce dernier sel au moment des coups de feu inévitables, sert de comburant et oxyde le sulfure.

en *c* le cendrier et en *d* la porte de défournement pourvue du registre de réglage.

A 1^m,50 en dessus de la grille commençait le four à fin, formé par 7 tablettes en terre réfractaire *e* de 80 millimètres d'épaisseur et espacées de 20 centimètres. On étalait sur ces tablettes une couche de pyrites menues de 50 millimètres d'épaisseur. Les produits de la combustion circulaient d'étage en étage par les canaux *f* en léchant la charge des tablettes et s'échappaient par la buse *i* pour se rendre au collecteur général. On suivait la marche de l'appareil par les regards *k*.

Voici comment se faisait le travail dans ces fours. On commençait par vider, par la porte *l*, le poussier remplissant le canal vertical *m* existant sur le côté de toutes les dalles; puis on fait tomber dans ce canal la charge de la dernière dalle : la dimension du canal est déterminée de façon que cette charge obstrue exactement le canal jusqu'à hauteur de la dernière dalle; on charge alors cette dalle de minerai frais, puis on fait successivement la même opération à chaque dalle en remontant jusqu'à la plus élevée. Par suite, une charge étant terminée, le canal *m* est complètement obstrué et le mouvement des gaz ne peut se faire que par les carneaux *f*.

Quant au travail du four à roche, il se fait comme d'habitude; nous ne reviendrons donc pas sur ce que nous avons dit plus haut.

Avec l'épaisseur de 50 millimètres, il faut au moins remuer une fois la charge, tandis qu'avec une épaisseur de 20 à 30 millimètres le phénomène de cimentation dont nous avons parlé rend ce travail inutile.

Ces fours étaient d'une disposition gênante : leur hauteur considérable (4^m,50 à 5^m) forçait de mettre le four à roche en sous-sol pour faciliter la manœuvre du four à fin. Enfin la combustion de charges fraîches dans un courant gazeux pauvre en oxygène ne permettant pas d'obtenir un bon grillage, les résidus ne titraient pas moins de 4 à 5 pour 100 de soufre.

Fours mixtes Michel Perret. — Ces inconvénients ont été en partie évités par M. Michel Perret dans son nouveau type de fours mixtes que nous reproduisons (fig. 4 et 5, pl. 9) d'après un projet dressé pour l'usine du Pontet près Avignon.

A est une grille à chevalet du type ordinaire pour les fours à roche; B est le cendrier, commandé par la porte G en deux pièces. Ce cendrier seul est en sous-sol.

Le gueulard E du four à roche est formé par un canal rectangulaire en fonte passant en dessus de la cave à menus F.

La charge du four à roche atteint l'épaisseur de 0^m,70 pour les minerais de Chessy et de Sain-Bel. La grille a 1 mètre de largeur et 2^m,40 de profondeur. On y brûlait en moyenne 250 kilogr. de pyrite, soit 104 kilogr. par mètre carré et par 24 heures.

Le four à fin est formé de 4 dalles réfractaires de 0^m,09 d'épaisseur, espacées de 0^m,13 seulement.

La pyrite crue n'est chargée que sur l'étage supérieur; au bout de 6 heures on fait descendre toutes les charges d'un étage, et elles tombent finalement dans le cendrier F, d'où on retire les résidus toutes les 24 heures. La surface de

chaque étage est de 2^m,565; on brûle en moyenne 20 kilogr. par mètre carré et par 24 heures, en laissant de 1 à 1,5 pour 100 de soufre dans les résidus. La descente méthodique de la pyrite aide beaucoup à améliorer le grillage, et constitue un grand progrès sur l'appareil précédent. Notons de plus que la disposition adoptée permet d'établir les fours en batteries.

Un homme peut mener cinq fours pendant 12 heures.

Afin d'éviter de trop grandes pertes de chaleur, on adosse les fours en deux séries séparées par le canal d'appel, dont les dimensions sont assez grandes pour que des obstructions ne soient pas trop à craindre par suite des entraînements de poussières.

Ce type de fours n'a guère été employé qu'en France. On lui reproche d'obliger à brûler des proportions à peu près invariables de roche et de menus (1 de menus pour 3 de roche), sans qu'on puisse plier la marche de l'usine aux variations d'état physique que peut présenter le minerai.

Fours mixtes Hasenclever et Helbig (fig. 6 et 7, pl. 9). — Les auteurs se sont proposé d'éviter la main-d'œuvre relative au travail des menus en déterminant automatiquement la descente.

Le four à roche est formé de quatre cuves à grille séparées les unes des autres par des murettes qui n'atteignent pas la voûte, de façon que la chambre des gaz est commune à tous les fours. Nous avons déjà eu occasion d'expliquer que cette disposition est vicieuse.

Sous la grille est un canal profond, où circulent des wagonnets pour recevoir la pyrite grillée.

L'épaisseur de la couche de pyrite en roches varie, suivant le minerai, de 0^m,40 à 0^m,70. La partie intéressante de cet appareil est le four à fin, qui consiste en une tour rectangulaire divisée en compartiments par huit tablettes réfractaires inclinées en sens opposé sous un angle de 38°. L'un des bords de ces tablettes est encastré dans la maçonnerie; l'autre est libre, alternativement à droite et à gauche, de façon à former avec la paroi correspondante de la tourelle un canal que suivent les gaz et qui les force à lécher la pyrite.

Ainsi que nous l'avons vu, le talus d'éboulement de la pyrite grillée est d'environ 33°, de sorte que les menus sont obligés de rester étalés en couche mince sur les tablettes tant que le mouvement d'un cylindre à palettes en fonte ne détermine pas d'éboulements, comme dans le four à blindes précédemment décrit.

En réalité on est souvent obligé de tisonner pour prévenir les agglomérations et faciliter la descente.

Dans un four pareil, on brûle 200 kilogr. de roche par 24 heures et 1000 kilogr. de menus de 1 à 8 millimètres de grosseur. On est soi-disant pouvoir augmenter à volonté la proportion de menus en multipliant le nombre des tourelles. Nous ne le pensons pas, parce qu'alors on serait amené, pour griller les menus, à faire passer dans le four à roche un excès d'air qui lui donnerait une allure froide, ou à adopter des introductions d'air spéciales pour les tourelles, ce qui gênerait beaucoup le tirage du four à roche.

Ainsi cet appareil nous paraît inférieur au précédent, tant parce qu'il ne per

met pas de brûler autant de menus, que parce qu'il s'engorge facilement et donne un mauvais grillage lorsque la finesse est trop grande.

FOURS A FIN.

Les fours mixtes ont incontestablement réalisé un progrès considérable dans l'industrie que nous étudions, en permettant de griller des menus sans recourir à l'emploi d'un combustible étranger ; mais ils astreignaient le fabricant à brûler une proportion à peu près fixe de roche et de menus. Ils se prêtaient donc mal, d'une part, à l'utilisation des minerais donnant beaucoup de poussières, d'autre part, au grillage des minerais sulfurés, dont l'utilisation postérieure exigeait qu'ils fussent pulvérisés.

Toutefois leur étude devait amener les fabricants à faire un pas de plus, en constatant que la chaleur de combustion du soufre est suffisante pour entretenir la température nécessaire au grillage des minerais convenablement riches.

On arriva donc à créer des types de fours uniquement destinés à la combustion directe des menus. Les deux types les plus répandus sont le four à chute de Gerstenhæfer et le four à étages de Malétra. Toutefois ce dernier tend à remplacer l'autre.

Four Gerstenhæfer (fig. 1 à 3, pl. 10). — Le four de Gerstenhæfer est le premier en date. Il excita à l'origine un véritable enthousiasme, mais fut peu à peu abandonné à cause de l'entraînement assez considérable de poussières auquel il donne lieu, de l'entretien qu'il exige, et de l'imperfection du grillage qu'il procure avec certains minerais. Toutefois, c'est un bon appareil de préparation métallurgique, ayant l'avantage de fournir un dégagement régulier des gaz sulfureux, et qui reste par suite employé dans plusieurs usines de Swansea et d'Allemagne.

Le principe de cet appareil consiste à faire mouvoir la matière à griller par son propre poids dans une tour verticale chauffée au rouge, où sont installées de nombreuses chicanes, en forme de poutres horizontales, à deux pans faiblement inclinés, le long desquels le minerai glisse, tandis que le courant d'air se meut en sens inverse de bas en haut. La chaleur est entretenue par l'oxydation même des sulfures métalliques¹.

La figure 1 représente la vue de face et une coupe parallèle à la façade d'un groupe de deux fours accolés.

La cuve est construite en briques réfractaires ; les murs ont 0^m,65 sur les longs côtés et 0^m,48 sur les petits. Les dimensions intérieures sont généralement les suivantes :

Hauteur	3 ^m ,60 à 6 ^m ,00
Largeur	1,30 à 1,40
Profondeur	0,80

1. Grüner. *Encyclopédie chimique* : Principes généraux de la métallurgie, t. V, 1^{er} cahier, 84.

Le nombre des assises de chicanes varie de 12 à 20, leur espacement est de 0^m,20.

Le minerai pulvérisé et bien séché sur les chambres à poussière tombe des caisses F (fig. 1 et 2) dans la bache en tôle *r* à travers un tamis *a*, et arrive à l'appareil de distribution. Celui-ci consiste en deux cylindres cannelés en fonte *c*, ayant 5 centimètres de diamètre et 8 de denture; l'épaisseur des dents est de 1 centimètre. Ces deux cylindres sont commandés par une vis sans fin dont on fait varier la vitesse d'après la quantité de pyrite à débiter. Les cylindres sont protégés contre le tassement du minerai par les plaques *f*. La pyrite fait fermeture hermétique.

Pour obvier à un trop grand entrainement de poussières, on a soin de séparer le courant de minerai entrant dans le four du courant gazeux; on adopte une des deux dispositions suivantes : (Fig. 3.) La pyrite tombe en un seul filet par une fente médiane sur un premier groupe de chicanes *l* qui en assure la répartition uniforme, et les gaz s'échappent par quatre buses *m* partant des angles de la voûte et se réunissant dans deux canaux principaux *n* assez élevés qui les mènent au canal général. — (Fig. 1 et 2.) La pyrite arrive en deux filets sur les parois latérales, et les gaz s'échappent par l'axe du four. Cette disposition doit être préférable à la précédente, mais oblige à augmenter la hauteur du four.

Lorsqu'un petit tas s'est formé sur un barreau, la poussière qui arrive ensuite s'éboule sur ceux de l'étage inférieur et tombe ainsi d'étage en étage.

Après avoir traversé tous les étages, elle arrive à la cave à poussière, d'où on l'extrait en évitant autant que possible toute rentrée d'air. On a amélioré récemment cette disposition en supprimant complètement cet inconvénient : le minerai grillé se réunit dans une caisse en fonte *p*, d'où une vis sans fin manœuvrée à la main l'amène dans le wagonnet *d*. On a soin de laisser un peu de minerai grillé pour assurer l'étanchéité. Pendant cette opération, les gaz sulfureux qui peuvent s'échapper du minerai grillé sont aspirés par un carneau qui communique avec la cheminée principale, et on ferme avec deux portes en tôle la paroi antérieure de l'arche où pénètre le wagon.

On voit en O un foyer destiné à la mise en train du four, on le supprime ensuite quand les pyrites doivent alimenter des chambres de plomb : il est utilisé, au contraire, s'il s'agit de regriller des résidus ou des minerais exigeant une très haute température. Quand on ne doit brûler que des pyrites, ce qui est rare maintenant, on supprime le foyer et on fait l'allumage en brûlant du combustible.

La porte *s*, munie d'un registre, sert au réglage de l'air.

Sur la façade antérieure du four sont ménagées des fenêtres à châssis en fonte, par lesquelles on nettoie les chicanes, généralement toutes les trois heures, pour éviter les obstructions. Ces fenêtres sont fermées, en marche normale, par une plaque de fonte portant une petite ouverture fermée par un tampon en terre cuite, et destinée à servir de regard et au besoin à introduire des quantités d'air supplémentaires.

Pour mettre ce four en train, on commence par en porter l'intérieur très lentement au rouge vif au moyen du foyer auxiliaire, ou d'un foyer provisoire

établi dans le cendrier. Quand le four a atteint la température voulue, on met le distributeur en route en ne faisant faire aux cylindres qu'un tour en cinq minutes, ce qui correspond à une durée de 6 heures à 8 heures pour le remplissage du four. Le minerai s'allume peu à peu et, lorsqu'il est arrivé au quatrième étage, compté à partir du bas, la chaleur dégagée par sa combustion suffit à entretenir le four en marche : on supprime alors le foyer. On laisse encore quelque temps les gaz s'échapper, pour que l'air et l'acide sulfureux aient complètement chassé l'acide carbonique, puis on met le four en communication avec les chambres de plomb, et on augmente peu à peu la vitesse du distributeur.

La marche de ces fours est tout à fait méthodique et les matières, rencontrant de l'air plus riche en oxygène à mesure qu'elles descendent, sont dans de bonnes conditions pour se désulfurer. Mais la conduite de l'appareil demande beaucoup de surveillance : l'ouvrier qui le mène doit entretenir avec le plus grand soin la propreté des barreaux, et éviter toute agglomération.

Lorsque le grillage s'effectue dans les conditions normales, la température du four est à son maximum vers le milieu du four, où elle atteint le blanc; en haut, les barreaux sont au rouge sombre, en bas, ils sont noirs.

Une admission d'air trop faible fait descendre la zone de combustion : il faut donner plus d'ouverture au registre, au besoin ouvrir quelques regards de nettoyage et s'empresse de vérifier s'il n'y a pas quelque obstruction dans les carreaux de sortie des gaz.

Si l'admission d'air est trop forte, la zone de combustion s'élève et les couches supérieures, contenant encore beaucoup de sulfure, peuvent fondre; il faut s'empresse de diminuer le tirage, d'augmenter la distribution du minerai et, au besoin, de refroidir le four en mélangeant des résidus grillés au minerai dans la caisse d'alimentation.

Suivant la nature du minerai et les dimensions du four, on fait passer des charges très différentes : certains fabricants vont jusqu'à 5000 kilogrammes par jour; toutefois une charge de 3000 kilogrammes paraît la plus convenable.

Il y a peu de renseignements concordants sur la marche de ces fours; cela paraît surtout provenir de ce qu'on y travaille des minerais très différents : les minerais plombeux, étant sujets à fondre, conviennent peu pour ce type d'appareils, mais il paraît que les fours bien installés et traitant des minerais non plombeux ou très pauvres en plomb donnent un bon grillage, quand on y a introduit les modifications convenables pour obvier à l'entraînement des poussières.

La matière séjournant peu de temps dans le four, il convient de la réduire à un grand état de ténuité, ce qui devient onéreux.

Il semble résulter des renseignements contradictoires publiés sur ces fours qu'ils conviennent bien au traitement de minerais pauvres, dans lesquels on ne vise pas surtout à une désulfuration complète, et avec lesquels il fournit des gaz suffisamment riches pour assurer le travail des chambres.

Ainsi M. Bode dit qu'on peut y brûler de la blende en ne laissant que 5 à 6 % de soufre dans les cendres, ce qui est un beau rendement; que les mattes cuivreuses du Mansfeld ayant sensiblement pour composition CuS, FeS et contenant

25 à 29 % de soufre, en cèdent la moitié et fournissent des gaz à 6 % d'acide sulfureux.

D'après cet auteur, le grillage serait meilleur dans le four Gerstenhœfer que dans les fours à roche pour des matières de même provenance. Toutefois, pour le traitement des pyrites riches, ce four est progressivement abandonné et remplacé par le type des fours à étages.

Four Malétra. — Le four Malétra est un four à étages analogue au four Perret, avec cette supériorité essentielle qu'il ne recourt pas à la combustion de pyrite en roche pour entretenir la température nécessaire, de sorte que les menus, rencontrant de l'air plus riche en oxygène à mesure qu'ils descendent, peuvent être presque absolument oxydés. La construction de ces fours est très simple, et la main-d'œuvre relativement peu coûteuse : aussi se sont-ils répandus très rapidement en France et en Allemagne.

On a donné des dispositions très différentes à ces fours : mais, en principe, ils consistent toujours en six ou sept étages de dalles réfractaires sur lesquelles la pyrite est étalée. La pyrite crue est uniquement répandue sur l'étage supérieur ; à des intervalles réguliers, toutes les quatre, cinq ou six heures, suivant la marche adoptée, l'ouvrier fait tomber le minerai grillé sur l'étage immédiatement inférieur, en ayant grand soin de bien étaler la matière sur toute la surface de la dalle exposée au rayonnement de celle qui est au-dessus.

La charge minimum pour des pyrites à 50 % de soufre, comme celles de Saint-Bel, paraît être de 28 kilogrammes par mètre carré, la charge moyenne 32 kilogrammes, la charge maximum 36 à 38 kilogrammes, si l'on s'attache à obtenir des résidus contenant moins de 1 % de soufre.

Nous avons dit que M. Michel Perret a montré qu'en couche mince la pyrite de fer subit une sorte de cémentation ; ce phénomène doit être attribué à une réaction de l'acide sulfurique dégagé par le sulfate de fer, qu'on trouve toujours dans les résidus¹, sur le monosulfure de fer. Il y a donc grand intérêt à conserver le plus possible la chaleur dans les étages moyens pour déterminer le dégagement de l'acide sulfurique des sulfates de peroxyde et de protoxyde de fer, et, pour cela, on doit proscrire les revêtements de fours trop minces qui ont le grand inconvénient de rayonner beaucoup trop : différentes dispositions ont été proposées pour réchauffer les étages inférieurs. Nous étudierons en détail les essais faits en vue d'améliorer les grillages et de donner aux résidus de pyrite la plus grande valeur au point de vue métallurgique.

Un des premiers types du four Malétra est représenté (fig. 1 et 2, pl. 11). Quatre fours sont groupés dans le même massif. Cette disposition de fours adossés est très bonne pour maintenir le degré de chaleur convenable. Chaque étage a d'ordinaire une profondeur utile de 2^m,50 ; il est constitué par dix dalles de 0^m,65 à 0^m,70 de largeur, sur 0^m,50 de hauteur utile et 0^m,08 d'épaisseur. Il est essentiel que la pâte de ces dalles soit très compacte pour résister longtemps au frottement des outils, mais en même temps il faut que ces dalles résistent à

1. En analysant des résidus de pyrites venant de fours Malétra de types différents et ayant des titres en soufre variant de 0,42 à 1,85, l'auteur a toujours trouvé sensiblement parties égales de soufre sous forme d'acide sulfurique et sous forme de monosulfure de fer.

des variations brusques de température. On y arrive en faisant entrer dans la composition de la pâte beaucoup de ciment en gros grains. Les dalles sont assemblées à mi-épaisseur. Elles ne doivent présenter aucun ressaut au joint. On leur donne assez souvent une légère courbure pour qu'elles ne s'affaissent pas quand elles viennent à se fêler; cette disposition est déféctueuse, parce que la pyrite bien grillée coule devant l'outil et va s'accumuler dans les angles sous une épaisseur qui rend l'accès de l'air difficile. Il faut une grande vigilance de la part de l'ouvrier pour éviter cet inconvénient. Le fabricant fera mieux de s'attacher à avoir des dalles au moins planes sur la face supérieure : il pourra du reste donner une flèche à la face inférieure, de façon à conserver plus de résistance à poids égal, et à ce que, en cas de fissure, les deux fragments restent arc-boutés.

Chaque étage, sauf le plus élevé, est divisé en deux par les sommiers qui supportent les dalles : comme les portes de travail sont en face de ces sommiers, et que, par suite, ceux-ci gênent un peu l'ouvrier, on est amené à ne pas dépasser les largeurs indiquées ci-dessus.

Chaque étage a un rôle spécial : dans les derniers, le grillage doit s'achever; dans les premiers, on brûle la pyrite; la hauteur des étages doit forcément varier suivant leur position : les étages inférieurs sont plus resserrés, afin de chauffer le plus possible l'air et la matière à griller par le voisinage de la dalle immédiatement supérieure; les deux étages supérieurs doivent au contraire être plus écartés, afin d'éviter la fusion. On donne généralement aux divers étages en partant du bas les écartements suivants : 0^m,10; 0^m,10; 0^m,11; 0^m,11; 0^m,17 et 0^m,25 entre le dernier étage et la clef de voûte.

Quelques fours sont à trois rangs de dalles sur la largeur : il y a dans ce cas deux lignes de sommiers et deux portes de travail par étage. Les portes sont encore en face des sommiers; mais comme la dalle du milieu est plus facile à desservir, on lui donne 0^m,75 à 0^m,85 de largeur.

La forme des sommiers n'est pas indifférente : l'épaulement qui porte les dalles, étant exposé au choc des outils, ne doit pas être trop mince, sinon le four est ruiné avant que les dalles soient usées. Dans beaucoup d'anciens fours on a eu le tort de donner aux ailes des sommiers une forme en doucine très creuse; nous avons vu démolir des fours au bout de cinq ans de marche à cause de cette disposition vicieuse : les dalles n'étaient plus du tout soutenues; le mieux est de donner aux sommiers la forme d'un trapèze.

Les dalles ne doivent jamais être encastrées dans la maçonnerie; sinon, pour en changer une, on est exposé à briser toutes celles du même étage, et la réparation devient longue et coûteuse; de plus, en cas d'arrêt du four, les dalles se brisent ou détériorent la maçonnerie en se contractant.

Actuellement on supprime souvent les sommiers du milieu, et on forme la largeur de l'étage avec une seule dalle de 1 mètre à 1^m,40 de portée : dans ce cas, il est très prudent de donner une flèche à la face inférieure pour consolider les reins; ces dalles peuvent avoir 0^m,09 au milieu, 0^m,11 aux extrémités : on augmentera légèrement les épaisseurs si la qualité de la terre réfractaire l'exige. L'emploi de larges dalles permet de donner plus de profondeur à chaque étage, l'outil de l'ouvrier n'étant plus gêné par les sommiers. L'auteur

a construit des fours ayant 1^m,50 de largeur sur 3 mètres de longueur utile : les ouvriers ne se plaignaient pas de rencontrer une difficulté spéciale et le grillage était parfaitement satisfaisant. Cette disposition permet d'économiser de la main-d'œuvre : elle a de plus l'avantage de diminuer l'influence du rayonnement des parois, puisqu'à égalité de surface extérieure, on peut brûler un plus grand poids de pyrite.

Une erreur, très répandue il y a quelques années, consistait à donner trop peu d'épaisseur aux murs des façades. Un des dessins d'exécution reproduit dans la planche 12 de cet ouvrage porte 0^m,12 pour l'épaisseur des murs. L'auteur lui-même du projet nous a dit que l'épaisseur des murs devait être beaucoup plus forte. Dans un atelier où le rayonnement de la façade des fours (bien qu'elle eût une épaisseur de 0^m,37) devenait gênant pour les ouvriers pendant l'été, nous avons augmenté l'épaisseur de 0^m,12, en appliquant contre l'ancienne maçonnerie un revêtement de briques creuses de 0^m,05, séparé du mur par un intervalle de 0^m,07 rempli de poussier de pyrites : nous avons tellement élevé la température intérieure du four que les portes de travail étaient lumineuses en plein hiver ; nous avons reconnu qu'en proportionnant bien les hauteurs des étages, cette élévation de température ne compromet pas la bonne allure des étages supérieurs (la deuxième dalle était presque au blanc, et il n'y avait aucune trace de fusion pour la pyrite de Sain-Bel ; l'écartement entre la première et la deuxième dalle était de 0^m,17) ; elle paraît au contraire exercer une influence avantageuse sur la marche du four, qui devient plus régulière, et sur le grillage, qui a été sensiblement amélioré. La disposition indiquée est très disgracieuse quand elle est appliquée après coup, mais mériterait d'être prise en considération dans une construction neuve ; elle a de plus le grand avantage de supprimer toute émanation des gaz acides qui finissent par ruiner les façades des fours les plus soigneusement établis.

Dans les fours accouplés par quatre dont il est présentement question, les caves recevant les résidus grillés sont vidées par une porte pratiquée dans les faces latérales, le registre d'entrée d'air est à côté de cette porte.

Cette disposition, excellente au point de vue de la bonne conduite du travail, a le grand inconvénient d'exiger beaucoup de place, puisqu'il faut au moins 5 mètres autour de chaque massif de fours.

Aussi a-t-on renoncé au type primitif dans la plupart des installations.

Dans un certain nombre d'usines, on est resté fidèle au type de fours accolés en deux séries, afin d'éviter l'influence du rayonnement, mais on a dû établir les caves sous le sixième étage et faire le défournement par une porte établie dans la devanture, et pourvue d'un registre de réglage pour l'admission de l'air. Cette nouvelle disposition présente peu d'inconvénients si les ouvriers prennent soin de ne pas laisser la pyrite fraîche se mélanger avec les résidus grillés. On a souvent aussi renoncé à établir le carneau général sur les fours : il est dans ce cas ménagé entre les deux séries (fig. 3 et 4, pl. 11) ; nous ne voyons aucun avantage à adopter ce mode de construction, qui fait perdre de la place : il est évident qu'un carneau établi au-dessus des fours est moins gênant pour le tirage.

Dans beaucoup d'usines, on a abandonné franchement le type primitif. Tous

les fours sont en ligne ; on y trouve certainement l'avantage de pouvoir défourner les résidus par l'arrière (pl. 12) ; presque toujours, dans ce cas, on est amené à établir le canal d'appel derrière les fours au-dessus de la cave à résidus pour éviter le refroidissement. Nous ne sommes pas partisan de cette disposition, car à moins d'avoir un canal d'appel énorme, il est impossible de disposer les fours de façon que l'appel se fasse sentir également sur tous : les fours de l'extrémité voisine de la chambre sont presque toujours froids par excès de tirage, ceux de l'extrémité opposée par défaut. Si l'on construit une batterie un peu considérable, il faut s'attacher à établir le tirage au moins sur le milieu de la série, de façon à diminuer la différence piézométrique qui ne peut manquer d'exister entre les fours les plus voisins du canal d'appel et les fours les plus éloignés. A notre avis, il ne devrait pas y avoir plus de six fours sur chaque canal dérivé.

Cette disposition a cependant un avantage considérable si le constructeur, abandonnant complètement le type primitif, établit les portes de travail sur les deux faces du four (fig. 1 et 2, pl. 13). Dans ce cas, le travail se fait dans un temps beaucoup plus court et les fausses rentrées d'air qui gênent certainement la marche de la chambre ne se produisent que pendant un temps moindre. Il convient alors de disposer les fours de façon que les ouvriers n'aient jamais à mouvoir la pyrite autrement qu'en la poussant de façon à ne développer que le travail musculaire le moins pénible. Dans ce cas, le canal d'appel est établi forcément sur les fours, comme dans le type primitif. Ce genre de fours étant fait pour diminuer au maximum la période d'ouverture des portes, on doit s'attacher à supprimer le temps perdu pour le chargement de la pyrite neuve ; par suite, il est bon, partout où la disposition des lieux le permet, de faire tomber la pyrite par une trémie dont le tuyau traverse le canal d'appel et qui se ferme au moyen d'un petit cône suspendu à un levier. Le joint est rendu parfaitement étanche par la poussière de pyrite.

Un four Malétra bien installé et conduit peut fournir des résidus titrant moins de 1 % de soufre : nous avons vu de ces fours donner régulièrement un grillage à moins de 0,75 %, la pyrite étant chargée à raison de 34 à 35 kilogrammes par mètre carré de dalles et par 24 heures. Lorsqu'on dépasse cette dose, la teneur des résidus augmente, mais à 36 kilogrammes on doit encore avoir au plus 1 % de soufre en moyenne. Les mêmes fours chargés à 32 kilogrammes ont donné des résidus ne contenant que 0,42 % de soufre.

Lorsque ces fours sont en bonne marche, on doit voir à peine une flamme bleue lorsqu'on décharge le 1^{er} étage, le 2^e étage doit être au rouge très vif, la pyrite du 3^e étage doit couler devant l'outil, le 6^e étage doit être parfaitement noir, et le soir on doit apercevoir seulement le fond du four au niveau du 5^e étage éclairé par le rayonnement du 4^e.

Des analyses faites sur des fours en bonne marche, nous avons déduit la proportion suivante de soufre dans les résidus :

Charge.	Soufre	50 %
1 ^{er} étage.	—	32
2 ^e	—	17

3 ^o étage	Soufre	7 %
4 ^e	—	3
5 ^e	—	2
6 ^e	—	0,75

Sur le dernier étage, la moitié environ du soufre est sous forme de sulfate de fer : cette relation paraît se vérifier, dans un type déterminé de four, quelle que soit la perfection du grillage : nous l'avons vérifiée à très peu près sur des résidus titrant 0,42 et sur d'autres titrant près de 2 %.

Lorsqu'on donne une quantité d'air exagérée, les étages inférieurs se refroidissent et la température s'élève sur les étages supérieurs ; le grillage paraît s'améliorer d'abord, mais bientôt on obtient de mauvais résultats.

Si, au contraire, l'air manque, l'étage inférieur devient lumineux et le titre en soufre des résidus s'élève rapidement.

Lorsque le grillage est manqué, on constate, en cassant les fragments de pyrite, que le centre est teinté en bleu violacé. Cet accident se présente également lorsque la température s'élève trop dans les étages supérieurs, et détermine un commencement de fusion sur le 2^e étage : l'air ne peut plus pénétrer au centre des grains et le grillage ne peut s'achever. On remédie à cet inconvénient en donnant un peu d'air par la 2^e porte de travail et au besoin en mélangeant aux charges de la pyrite grillée.

L'admission d'air aux étages intermédiaires sert également à faire repartir des fours en retard, et à brûler le soufre qui se vaporise sur le premier étage dans des fours trop chauds et manquant d'air, ou lorsque la pyrite est humide et dégage de l'hydrogène sulfuré ; mais cet expédient, souvent très utile, ne doit être employé qu'avec ménagement, afin de ne pas trop refroidir, par manque d'air, les étages inférieurs. Nous verrons néanmoins, dans quelques lignes, qu'il peut être employé couramment, lorsque les fours sont disposés en conséquence.

Les résidus frais du grillage des pyrites de fer présentent, avons-nous dit, environ la moitié de leur soufre sous forme de sulfate de peroxyde de fer ; dans quelques usines on a même basé sur ce fait un procédé d'analyse grossier, mais rapide, en tout cas suffisamment exact pour suivre la marche des fours et régler les primes et les amendes à distribuer aux ouvriers.

Ce procédé consiste à agiter un poids connu de pyrite grillée avec un volume connu d'eau, et à prendre au bout de vingt-quatre heures la densité de la solution : on en déduit la teneur en sulfate de fer, d'où la teneur en soufre total.

Le sulfate de fer demande une température relativement élevée pour se décomposer. Or, avec la disposition habituelle des fours, on fait passer sur le dernier étage tout l'air nécessaire à la conversion du soufre en acide sulfurique, et cet afflux d'air froid sur une matière arrivée à sa limite d'oxydation abaisse sa température au point où le sulfate ne se décompose plus. On a cherché à éviter cet inconvénient en faisant passer les gaz des fours sous la sixième dalle de façon à la réchauffer. On utilise alors le dessous des fours comme chambre à poussière. On a même cherché à utiliser la chaleur de ces gaz à réchauffer

en même temps l'air destiné à l'alimentation du four. Les figures de la planche 12 représentent les dispositions adoptées dans ce but pour une batterie de fours. Nous avons été obligés à essayer le premier procédé : nous avons cru reconnaître bien nettement une amélioration dans le grillage, mais, par contre, il en résulte une résistance considérable au tirage, et nous croyons que ce procédé, préconisé un moment dans certaines grandes compagnies, est absolument à rejeter. Lorsque la disposition des appareils le permet, nous croyons qu'il vaut beaucoup mieux recourir à la méthode recommandée par M. Michel Perret, qui consiste à ne donner sur l'étage inférieur que la quantité strictement nécessaire d'air pour achever le grillage, et à fournir le supplément par un registre ménagé dans la première porte de travail. Malheureusement on ne peut recourir à ce procédé que si l'on dispose d'un tirage suffisant. Il va sans dire qu'il convient, dans ce cas, de donner aux parois du four une épaisseur suffisante pour que le rayonnement soit aussi faible que possible. Nous croyons que c'est dans ce sens qu'il faut chercher les conditions d'un bon grillage. Dans ce cas, l'étage inférieur, au lieu d'être noir, devra être légèrement lumineux le soir. Il est essentiel, pour réaliser les conditions convenables, de ne créer aucune résistance au mouvement des gaz ; aussi croyons-nous, au risque de nous répéter, devoir insister sur la convenance d'établir le canal d'appel sur les fours mêmes et d'éviter tout mouvement des gaz de haut en bas : c'est à l'oubli de cette condition essentielle que sont dus bien des échecs. Il ne faut toutefois pas oublier que la circulation des gaz sur la voûte des fours peut déterminer une surélévation de température dangereuse dans les étages supérieurs : il convient donc de donner un peu plus de hauteur à ces étages que dans les types ordinaires. On peut également agir sur la température des gaz dans le collecteur en couvrant celui-ci en dalles de terre réfractaire ou de fonte que l'on protège à volonté contre le rayonnement par une couche de sable ou de poussières de pyrite, de façon à laisser échapper la quantité de chaleur estimée surabondante.

Tous les fabricants qui utilisent le four Malétra en font un grand éloge : Avec de la pyrite à 50 % de soufre, comme celle de Sain-Bel, on obtient de bons résultats en brûlant de 32 à 37 kilogrammes de pyrite par mètre carré et par vingt-quatre heures : on peut descendre à 28 kilogrammes, mais exceptionnellement, car les fours commencent à se refroidir à cette marche.

Le four Malétra ne convient plus lorsque la pyrite est pauvre : il paraît qu'on obtient de mauvais résultats lorsqu'elle titre en dessous de 38 % de soufre.

Ce four est relativement plus facile à conduire qu'un four à roche, mais demande un peu plus de main-d'œuvre. On compte généralement qu'un homme peut y charger, brûler et décharger 1000 kilogrammes de pyrites par vingt-quatre heures : on peut aller facilement jusqu'à 1250 kilogrammes.

Le travail le plus économique consiste à confier 5 fours à chaque ouvrier : dans ce cas chaque four est chargé toutes les cinq heures.

Pour mettre en route une batterie de ces fours, il convient de l'abandonner pendant au moins quinze jours (ou plutôt trois semaines s'ils sont à grandes dalles) à une dessiccation naturelle, puis on sèche artificiellement pendant

quinze jours par un petit feu de bois entretenu dans le cendrier. Lorsque la maçonnerie est sèche, on serre les tirants (il est même bon de contre-bouter fortement les deux têtes de la batterie) et l'on commence à allumer du feu sur les dalles, en commençant par le bas ; lorsque le four est au rouge¹, ce qui demande de quatre à cinq jours, on supprime la cheminée provisoire de tirage, on charge de la pyrite sur les trois étages supérieurs bien nettoyés, on établit la communication avec la chambre, et on commence le service régulier.

Celui-ci consiste à faire tomber dans le cendrier la pyrite grillée du sixième étage, puis à étaler sur celui-ci la pyrite du cinquième, et ainsi de suite jusqu'au troisième. On ouvre alors la porte supérieure, on refoule la charge du deuxième étage, on étale sur celui-ci la charge du premier, que l'on remplace de suite par de la pyrite fraîche, puis on rouvre la deuxième porte de travail pour étaler sur le troisième étage la pyrite accumulée au fond.

Lorsqu'on prévoit un arrêt pour des réparations à la chambre, on met les fours *en retard*, c'est-à-dire qu'on diminue l'appel d'air pour que les charges restent plus chaudes sur les étages inférieurs, puis on pose les registres sur les carreaux, on ferme et on lute toutes les ouvertures. Un four reste généralement ainsi soixante-douze heures sans risquer de s'éteindre. Il est cependant souvent utile, lors de la remise en route, d'ajouter un peu de soufre aux premières charges.

Fours pour le grillage d'anciens résidus de pyrite. — Les résidus du grillage de la pyrite de fer sont actuellement considérés comme un excellent minerai à condition d'être convenablement désulfurés. Mais les anciens résidus contiennent beaucoup trop de soufre pour être traités directement, et d'autre part le grillage de ces résidus causerait dans le voisinage de graves dégâts. Aussi pendant longtemps ont-ils été considérés comme sans aucune valeur. Cependant, en 1885, la compagnie de Saint-Gobain a vendu à la société de Terre-Noire les immenses dépôts qu'elle possède à Chessy et dans plusieurs de ses usines, et le problème de la désulfuration des anciens résidus s'est posé pour la première fois. Le soufre n'est pas assez abondant pour qu'on pense à faire brûler ces mauvais minerais, d'autant plus qu'à la longue une grande partie du soufre est passée sous forme de sulfate basique de fer.

M. Michel Perret a proposé à la société de Terre-Noire de monter pour cette opération difficile des fours à étage d'une disposition spéciale.

Le minerai est étalé dans des sortes de mouffles constitués par l'intervalle ménagé entre deux séries de dalles, dont l'accouplement correspond à l'étage des fours ordinaires : sur la dalle supérieure on brûle des escarbilles. En définitive, c'est un calorifère Perret à dalles creuses. La consommation de combustible atteindrait au plus 5 % du poids de minerai traité. Ce chiffre

1. Il est inutile d'atteindre le rouge vif, comme on le fait généralement. C'est compromettre sans nécessité la solidité des dalles.

est très faible, mais s'explique par le fait que l'acide sulfurique du sulfate de fer sert d'oxydant, et, que, par suite, on a fort peu de gaz à faire passer sur le minerai et à échauffer *en pure perte*.

La crise qui sévit sur la métallurgie a jusqu'ici empêché toute installation à l'usine de Chessy destinée à ce travail de regrillage; nous n'avons donc aucun résultat définitif à fournir sur cette question intéressante.

CHAPITRE III

COMPOSITION DES GAZ FOURNIS PAR LES FOURS

Généralités. — La combustion du soufre, ou le grillage des sulfures métalliques, fournit un mélange d'acide sulfureux, d'oxygène et d'azote.

Le plus grand soin doit être apporté par le fabricant au réglage de la quantité d'air à admettre dans les fours, de façon que le mélange gazeux qui sort de ceux-ci ait précisément la composition la plus favorable à la transformation rapide et complète de l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Il est évident que, pour assurer l'oxydation complète de l'acide sulfureux, il faut que les gaz contiennent un équivalent d'oxygène libre pour un d'acide sulfureux. Mais l'expérience démontre que dans un tel mélange, la réoxydation des produits nitreux ne peut se produire que très difficilement, et que ce phénomène essentiel exige la présence d'un excès d'oxygène tel qu'il y ait environ 2 équivalents d'oxygène pour 1 d'acide sulfureux. Cette relation doit exister partout; elle doit donc être observée à l'entrée dans les chambres, c'est-à-dire au point où la proportion d'acide sulfureux atteint son maximum. Étant donnée la composition des gaz employés industriellement, on a traduit cette loi d'une façon empirique en disant qu'à la sortie des chambres, les gaz doivent encore contenir de 4 à 6 % d'oxygène : en moyenne 5 %.

Les divers fabricants ne sont pas absolument d'accord sur la valeur de cet excès d'oxygène à laisser dans les gaz. On admettait, il y a quelques années, qu'avec les gaz provenant de la combustion directe du soufre il fallait 5 % d'oxygène, avec ceux qui sont fournis par la combustion des pyrites 6 à 6,5 % : aucune raison n'était d'ailleurs donnée pour expliquer cette différence. Toutefois, avec beaucoup de bons fabricants, nous avons reconnu que cette loi empirique n'a aucun caractère rigoureux, et qu'on peut travailler dans d'excellentes conditions en réglant le tirage de façon à n'avoir que 4 à 4,5 % d'oxygène libre à la sortie des chambres. Nous ne serions pas étonné que cette loi ne fut que la traduction d'observations mal interprétées, et qu'on ait été amené à augmenter la dose d'oxygène dans les gaz uniquement parce qu'on y introduisait ainsi un certain excès de gaz inertes qui, en absorbant de la chaleur, abaissaient la température du courant gazeux beaucoup plus élevée dans le cas de la combustion de la pyrite que dans le cas du soufre. Il est certain que, depuis l'adoption des fours de Glover à grandes dimensions que l'on construit aujourd'hui, et dont un des résultats est précisément de refroidir davantage les gaz, et depuis l'adoption d'un roulement de produits nitreux plus considérable, on tend à revenir sur la rigueur de cette loi.

Nous allons voir par ce qui suit que l'adoption d'un taux d'oxygène ou d'un autre conduit, toutes choses égales d'ailleurs, à fixer des dimensions sensible-

ment différentes pour les chambres de plomb, et que la composition des gaz fournis par les fours varie sensiblement avec la matière brûlée.

I. — GAZ DES FOURS A SOUFRE

En se combinant au soufre, 2 volumes d'oxygène donnent un peu moins de 2 volumes d'acide sulfureux. Toutefois la contraction est si faible que nous pouvons la négliger. Si donc il ne convenait pas de fournir un excès d'oxygène pour assurer la réoxydation des produits nitreux, il suffirait de faire passer dans les fours à soufre trois volumes de ce gaz pour former deux volumes d'acide sulfureux et assurer leur conversion en acide sulfurique. Comme l'air atmosphérique est la seule source à laquelle on emprunte l'oxygène, et qu'il contient sensiblement 21 volumes d'oxygène et 79 d'azote, la composition des gaz à la sortie des fours serait :

SO ²	14
O	7
Az	79
	100

Mais, nous l'avons vu, il faut un certain excès d'oxygène, et l'on s'assure que cet excès existe réellement en constatant qu'il reste un taux φ d'oxygène dans les gaz épuisés à leur sortie des appareils de transformation. Au point où l'on fait ce dosage, les 14 volumes d'acide sulfureux et 7 d'oxygène ont disparu, et il reste 79 d'azote, plus la quantité d'air nécessaire pour apporter ce taux φ d'oxygène.

Si donc nous appelons x la quantité d'oxygène en excès à introduire dans les fours, nous devons avoir la relation :

$$x = \frac{\varphi}{100} \left(79 + x \frac{100}{21} \right) = 0,79 \times \frac{21 \times \varphi}{21 - \varphi},$$

et la quantité d'azote appelée en même temps est : $x \times \frac{79}{21} = 0,79 \times \frac{79 \times \varphi}{21 - \varphi}$.

Si l'on fait abstraction des très petites quantités d'acide sulfurique et d'acide persulfurique formées dans les fours, il n'y a pas de contraction due à une fixation d'oxygène dans ces appareils, et la composition du mélange gazeux à la sortie de ces appareils est :

SO ²	14
O	$7 + 0,79 \times \frac{21 \times \varphi}{21 - \varphi}$
Az	$79 + 0,79 \times \frac{79 \times \varphi}{21 - \varphi}$
	$100 + \frac{79 \times \varphi}{21 - \varphi}$

Faisons successivement $\varphi = 4$ et $\varphi = 5$, nous aurons pour la composition d'un litre de gaz :

	$\varphi = 4$	$\varphi = 5$
Acide sulfureux	0 ^m ,1181	0 ^m ,1125
Oxygène.	0 ,0919	0 ,0977
Azote.	0 ,7900	0 ,7900

Ou bien pour 1 litre d'acide sulfureux (supposé à 0° et sous la pression de 760^{mm}), le mélange gazeux occupera dans les mêmes conditions :

	8 ^l ,469	8 ^l ,906
--	---------------------	---------------------

et, comme un litre d'acide sulfureux pèse 2^{gr},86056 (Bunsen) et contient poids égaux de soufre et d'oxygène, il faut, pour brûler 1 kilogramme de soufre. 5^{mc},921

6^{mc},227

d'air pesant. 7^k,660

8^k,065

et par suite le poids total des gaz produits est : . . . 8^k,660

9^k,065

et le poids spécifique : 1^k,4626

1^k,4557

Par suite, toutes choses égales d'ailleurs, le fabricant qui, en menant soigneusement son appareil, n'aura besoin que de 4 % d'oxygène en excès, pourra fabriquer dans le même cube de chambres plus d'acide sulfurique que s'il laissait 5 % d'oxygène à la sortie : la relation entre les deux productions sera : $\frac{6,227}{5,921} = 1,05$.

2. — GAZ DES FOURS A PYRITE DE FER

Le cube d'air qui entre dans les fours à pyrite pour brûler 1 kilogramme de soufre et le transformer en acide sulfurique est beaucoup plus considérable que dans le cas précédent.

La pyrite de fer pure a en effet pour composition :

Fe.	28	46,667
S ²	32	53,333
	<hr/>	<hr/>
	60	100,000

et comme, dans l'opération du grillage, le fer brûle et se transforme en sesquioxyle, on voit que, pour transformer tout le soufre en acide sulfurique, il faut fournir la quantité d'oxygène indiquée par l'équation suivante :



soit 3,75 équivalents d'oxygène, au lieu des 5 équivalents nécessaires dans le cas précédent.

Abstraction faite, pour l'instant, de l'excès d'oxygène à introduire pour

réoxyder les produits nitreux, l'oxygène nécessaire à l'oxydation d'un kilogramme de pyrite pure se répartira comme suit :

$$\begin{aligned}
 466^{\text{sr}},67 \times \frac{3}{2} \times \frac{8}{28} &= 200^{\text{sr}},00 \text{ pour oxyder le fer,} \\
 533,33 \times 2 \times \frac{8}{16} &= 533,33 \text{ pour former l'acide sulfureux,} \\
 533,33 \times 1 \times \frac{8}{16} &= 266,67 \text{ pour oxyder l'acide sulfureux.} \\
 \hline
 &1000^{\text{sr}},00
 \end{aligned}$$

Il faut donc un poids d'oxygène égal au poids de la pyrite brûlée. Multiplions ces nombres par $\frac{100}{32}$, nous aurons la répartition des quantités d'oxygène théoriquement nécessaires pour transformer un kilogramme de soufre de pyrite en acide sulfurique :

	Oxygène		Azote	Air
	grammes	litres	correspondant litres	correspondant litres
Pour oxyder le fer.	375,00	262,2	986,4	1248,6
Pour former l'acide sulfureux.	1000,00	699,1	2629,9	3329,0
Pour oxyder l'acide sulfureux.	500,00	349,6	1315,0	1664,2
	<u>1875,00</u>	<u>1310,9</u>	<u>4931,3</u>	<u>6242,2</u>

Appelons, comme ci-dessus, φ le taux d'oxygène qui doit exister à la sortie des appareils, et x la quantité d'oxygène à introduire en excès pour obtenir ce taux, nous aurons :

$$x = \frac{\varphi}{100} \left(4931,3 + x \frac{100}{21} \right) = 1035,57 \times \frac{\varphi}{21 - \varphi}$$

l'azote correspondant sera : $x \times \frac{79}{21} = 5895,73 \frac{\varphi}{21 - \varphi}$

et l'air ainsi introduit en excès $4931,30 \frac{\varphi}{21 - \varphi}$.

La transformation d'un kilogramme de soufre de pyrite en acide sulfurique exige donc l'introduction d'un volume d'air égal à $6242,2 + 4931,30 \frac{\varphi}{21 - \varphi}$.

Tandis qu'il sort des fours à soufre un volume de gaz égal au volume d'air introduit (les gaz étant supposés à la même température), les fours à pyrite laissent échapper un volume inférieur au volume entrant, puisqu'une partie de l'oxygène reste fixée sur le fer.

La composition théorique du mélange gazeux à la sortie est :

Acide sulfureux	699 ^{lit} ,1	
Oxygène	349 ,6 + 1055,57	$\frac{\varphi}{21-\varphi}$
Azote	4951 ,5 + 3895,75	$\frac{\varphi}{21-\varphi}$
	5980 ,0 + 4951,30	$\frac{\varphi}{21-\varphi}$

Donnons à φ les trois valeurs 4, 5, 6; les nombres ci-dessus deviennent :

	$\varphi = 4$		$\varphi = 5$		$\varphi = 6$	
Acide sulfureux . .	699,1	9,79	699,1	9,29	699,1	8,79
Oxygène	593,2	8,30	673,2	8,95	763,8	9,60
Azote	5847,8	81,91	6148,7	81,71	6489,6	81,61
	7140,1	100,00	7521,0	100,00	7952,5	100,00

On voit qu'on économise 11,38 % du cube à marcher avec 4 % d'oxygène en excès au lieu de 6.

Le poids du mètre cube de gaz sortant des fours, calculé à 0° et sous la pression de 760^{mm}, est :

	kilogr.	kilogr.	kilogr.
Acide sulfureux	0,280	0,266	0,251
Oxygène	0,119	0,128	0,137
Azote	1,029	1,027	1,025
	1,428	1,421	1,413

Comparaison entre les gaz des fours à soufre et ceux des fours à pyrite. — Des calculs qui précèdent il résulte que, pour un même poids de soufre converti en acide sulfurique, les appareils de transformation sont traversés par un plus grand cube de gaz dans le cas de la combustion des pyrites que dans le cas de la combustion du soufre.

En effet, donnons à φ les valeurs 4 et 5 pour le cas du soufre, 4, 5, 6 pour le cas des pyrites : il faut, pour brûler un kilogramme de soufre, faire entrer dans les chambres les volumes suivants de gaz, supposés à la température de 0° et sous la pression de 760^{mm}:

	$\varphi = 4$	$\varphi = 5$	$\varphi = 6$
Cas du soufre	592 ^{lit}	6227	
Cas des pyrites	7140	7521	795 ^{lit}

Par suite, toutes choses égales d'ailleurs, les appareils alimentés par le grillage des pyrites doivent, pour une même production, avoir un plus grand cube que ceux qui reçoivent les produits de la combustion du soufre. Si l'on admet,

comme jadis, 5 pour la valeur de φ dans le cas du soufre, 6 pour sa valeur dans le cas des pyrites, le rapport des cubes correspondant à une même production est 1,276.

Production directe d'acide sulfurique dans les fours à pyrite. — Nous avons admis jusqu'ici que le grillage de la pyrite donnait simplement naissance à de l'acide sulfureux. L'inspection seule d'un four montre qu'il n'en est pas ainsi, car, dès que les gaz arrivent au contact de l'air, ils donnent naissance à d'épaisses fumées blanches : ces fumées sont dues à l'hydratation d'acide sulfurique anhydre ou du moins très peu hydraté formé dans les fours. L'analyse du courant gazeux montre d'ailleurs que la production d'acide sulfurique dans les fours mêmes est loin d'être négligeable.

Si le soufre se transformait simplement en acide sulfureux, gaz contenant son propre volume d'oxygène, le volume de l'oxygène libre, augmenté du volume de l'acide sulfureux et du volume de l'oxygène fixé par le fer équivalent à l'acide sulfureux dosé, devrait être au volume de l'azote dans le rapport de 21 à 79. Ainsi, appelant a le volume de l'acide sulfureux, b le volume de l'oxygène libre, c le volume de l'azote, on devrait avoir la relation :

$$21c = 79 \left(a + \frac{5a}{8} + b \right) = 79 \left(\frac{11a}{8} + b \right).$$

Cette égalité ne se vérifie jamais : tous les fabricants sont d'accord à ce sujet, et l'on peut même constater des anomalies très considérables.

M. Scheurer-Kestner a publié une étude sur cette question¹ et a montré que la différence devrait provenir de la formation d'une quantité très variable, mais toujours notable d'acide sulfurique ; il a confirmé le fait en 1884-1885², en montrant qu'il y a un accord très satisfaisant entre les résultats déduits de cette hypothèse et les nombres fournis par le dosage simultané de l'oxygène, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique existant dans le courant gazeux.

Voici quelques exemples de la composition des gaz fournis par le grillage de la pyrite de Sain-Bel dans des fours à étage :

SO ² . . .	4,34	6,5	6,9	7,2	7,3	7,29 ^(a)	7,49 ^(b)	7,5	7,8
O . . .	11,18	8,5	8,2	7,8	7,9	10,54	10,69	8,0	8,1
Az . . .	84,48	85,0	84,9	85,0	84,8	82,37	81,82	84,5	84,1
$\frac{\text{SO}^2 + \text{O}}{\text{Az}}$	18,37	17,65	17,78	17,65	17,92	21,40	22,22	18,54	18,90

le rapport $\frac{\text{SO}^2 + \text{O}}{\text{Az}}$ serait 26,57 s'il n'y avait pas production d'acide sulfurique.

Nous ne saisissons pas comment M. Scheurer-Kestner a établi son calcul.

Voici, ce nous semble, comment on peut déterminer la quantité d'acide sulfurique formé. L'azote, n'entrant en rien dans les réactions qui peuvent se pas-

1. *C. R. de l'Académie des sciences*, 1875.

2. *Ibidem*, 24 nov. 1884, 2 mars 1885.

ser, donne une mesure exacte de la quantité d'air qui a pénétré dans les fours : désignons donc par x la quantité d'oxygène qui a manqué pour satisfaire à l'équation; cette quantité, ajoutée au taux d'oxygène existant à l'état libre et à l'état d'acide sulfureux dans les gaz, ainsi qu'à la quantité d'oxygène équivalente fixée sous forme d'oxyde de fer, doit former les $\frac{21}{79}$ de la quantité d'azote dosée dans chaque mélange. S'il n'y avait pas eu d'acide sulfurique formé, les deux tiers de ce volume x auraient été sous forme d'acide sulfureux, et un tiers sous forme d'oxygène libre; on aurait donc eu :

$$21c = 79 \left[\frac{11}{8} \left(a + \frac{2x}{3} \right) + b + \frac{x}{5} \right]$$

d'où

$$x = 0,2127c - 1,1a - 0,8b;$$

soit, pour les nombres du tableau précédent :

$$x = 4,245 \quad 4,129 \quad 3,906 \quad 3,919 \quad 3,687 \quad 1,229 \quad 0,612 \quad 3,523 \quad 2,828$$

Il est disparu dans le four même, sous forme d'acide sulfurique, une quantité d'acide sulfureux égale à $\frac{2}{3} x$, soit :

$$2,830 \quad 2,753 \quad 2,604 \quad 2,613 \quad 2,458 \quad 0,819 \quad 0,408 \quad 2,215 \quad 1,885$$

et le rapport du soufre arrivé dans le four à l'état d'acide sulfurique au soufre dégagé sous forme d'acide sulfureux est :

$$0,652 \quad 0,423 \quad 0,377 \quad 0,365 \quad 0,336 \quad 0,112 \quad 0,054 \quad 0,295 \quad 0,242$$

Le taux du soufre transformé dans le four en acide sulfurique est :

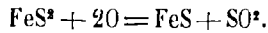
$$0,394 \quad 0,333 \quad 0,274 \quad 0,266 \quad 0,252 \quad 0,101 \quad 0,052 \quad 0,227 \quad 0,195$$

Malheureusement, aucune indication n'est fournie par l'auteur sur la durée de chaque expérience ou sur la phase de l'opération correspondant à l'analyse des gaz; il n'y a donc de réellement instructives que les deux expériences qui portent les n^{os} (a) et (b), et qui ont duré l'une 5 heures, l'autre 7 heures. De ces deux expériences on peut conclure qu'en moyenne il n'y a pas plus de 10 % du soufre oxydé totalement dans les fours à étages, et des autres qu'à certains moments ce taux peut être beaucoup plus élevé.

L'exactitude des calculs reproduits ci-dessus repose sur l'hypothèse d'un grillage parfait de la pyrite : il est clair que si on laisse beaucoup de soufre non oxydé, il en résulte une erreur notable, puisque, dans l'équation qui nous sert de point de départ, nous supposons que la pyrite est entièrement transformée en sesquioxyde de fer. Mais nous savons que dans les fours à étages on peut laisser moins de 1,5 % de soufre dans les résidus, et nous croyons que M. Scheurer-Kestner garantit cette teneur maximum. Or la moitié environ du

soufre est à l'état de sulfate de fer; que le soufre se dégage sous forme d'acide sulfurique ou reste dans le résidu à l'état de sulfate, cela ne change en rien la conclusion; l'erreur ne porte donc que sur le soufre restant à l'état de monosulfure.

Dans ce cas l'équation de la réaction est :



Tout l'oxygène passe sous forme d'acide sulfureux, sans qu'une trace soit fixée sur le fer, et l'équation générale n'est plus exacte. Mais on reconnaîtra que l'erreur est faible, puisque le soufre restant dans le résidu sous forme de monosulfure ne constitue que 0,8 % au maximum du poids du résidu.

Dans une série d'expériences entreprises pour doser directement l'acide sulfureux existant tout formé dans le gaz des fours à étages, M. Scheurer-Kestner faisait passer ces gaz dans une solution d'iode qui absorbait l'acide sulfureux, puis dans du chlorure de baryum, et dosait, dans chaque expérience, l'acide sulfureux et l'acide sulfurique total, d'où il déduisait l'acide sulfurique préexistant; il a trouvé ainsi les proportions suivantes d'acide sulfurique anhydre rapportées à 100 volumes d'acide sulfureux :

2,8	5,8	1,2	1,0	0,0	2,8	8,4	3,0
6,8	0,4	0,8	1,0	2,5	9,3	4,1	

Moyenne 3,33, soit 1,16 par rapport au soufre total dégagé des fours.

A coup sûr, ces nombres doivent être au-dessous de la vérité, car on sait quelle difficulté on rencontre quand il s'agit de retenir des poussières en suspension dans un courant gazeux. Quoi qu'il en soit, ils sont très instructifs et montrent pourquoi les canaux sont si vivement attaqués quand leurs parois se refroidissent au-dessous du point d'ébullition de l'acide sulfurique, et pourquoi la condensation de l'acide sulfurique obtenu par le grillage des pyrites est plus difficile que celle de l'acide au soufre, enfin pourquoi les appareils de fabrication sont un peu plus rapidement attaqués par le premier acide que par le second, lorsqu'on ne prend pas les précautions convenables.

M. Scheurer-Kestner a montré, par des essais de laboratoire, que l'acide sulfureux et l'oxygène se combinent pour donner des vapeurs d'acide sulfurique anhydre quand on les fait passer sur de l'oxyde de fer chauffé au rouge, et que si la température est convenablement ménagée, on retrouve encore du sulfate de fer. On conçoit donc l'utilité de maintenir à une haute température les étages inférieurs des fours à fin pour achever le grillage des pyrites.

Les premières publications de M. Scheurer-Kestner ont excité de nombreuses revendications de priorité. Nous n'avons pas à prendre parti dans le débat, nous nous bornerons à extraire des travaux qui ont été rappelés à ce sujet les indications qui peuvent être utiles. A ce point de vue, nous ne pouvons passer sous silence le remarquable travail de Plattner de Freyberg (*Die metallurgischen Röstprozesse*, 1856). L'auteur y a étudié la façon dont se comporte un mélange d'acide sulfureux et d'air, sous l'action de la chaleur, non seulement

en présence du sesquioxyde de fer, mais aussi en présence d'autres corps, et a constaté la formation d'acide sulfurique.

Tout d'abord Plattner vérifie, comme l'a fait plus tard M. Scheurer-Kestner, sans connaître le travail de son devancier, qu'il ne se forme pas d'acide sulfurique quand on fait passer un mélange d'acide sulfureux et d'air à travers un tube de verre chauffé au rouge, mais que la présence d'une spirale de platine dans le tube détermine l'apparition de fumées blanches d'acide sulfurique « que les gaz soient secs ou humides ».

Plattner étudie ensuite l'influence des substances suivantes, très divisées : or, argent, fer, cuivre métalliques, oxyde de fer magnétique, sesquioxyde rouge, oxydes de cuivre, de plomb, de zinc, de cobalt, de nickel, de manganèse, chaux vive, sel marin, et reconnaît la formation d'acide sulfurique dans un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène, que ce mélange soit sec ou humide. Il résume ainsi ses observations : « Dans l'oxydation des sulfures métalliques, la quantité d'acide sulfureux dégagée, qui se trouve encore en contact immédiat avec l'oxyde métallique produit simultanément, se change, à la température élevée du mélange et sous l'influence de l'oxygène atmosphérique injecté, en acide sulfurique : tantôt ce corps se combine de suite avec l'oxyde métallique déjà formé, et donne un sulfate métallique, si celui-ci peut exister à la température ambiante, tantôt il se dégage à l'état libre.

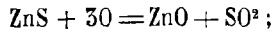
Plattner pousse plus loin ses études, et arrive à conclure que l'acide sulfureux produit par le grillage des sulfures métalliques peut, dans certaines conditions, et spécialement en l'absence d'une quantité suffisante d'air atmosphérique, emprunter de l'oxygène aux oxydes métalliques qu'il rencontre, et se transformer par suite en acide sulfurique. Il s'appuie, pour établir ce fait, sur des expériences en petit. « On n'a qu'à faire passer de l'acide sulfureux sec sur des oxydes métalliques chauffés à l'abri de l'air, jusqu'au rouge naissant, dans un tube de verre. » C'est ainsi qu'il observa toujours la formation d'acide sulfurique en partie libre, en partie combiné, en expérimentant avec l'oxyde de plomb, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de zinc, le sesquioxyde de fer (ce dernier corps « provoquait de suite la décomposition de l'acide sulfureux en soufre et acide sulfurique »). Il constatait la formation de soufre sublimé, d'un sulfure métallique, et, éventuellement, la transformation de l'oxyde employé en un oxyde inférieur. « Il est donc mis hors de doute que l'acide sulfureux gazeux, en l'absence d'air atmosphérique, peut se transformer en soufre et acide sulfurique au simple contact de substances solides portées au rouge. » Plattner a plus tard vérifié le fait avec du fer, de l'argent, du cuivre métallique, du quartz, du monosulfure de fer (qui produit beaucoup d'acide sulfurique), du sulfure de zinc (qui en produit peu).

3. — GAZ DES FOURS A BLENDE

Le grillage de la blende, dans les fours perfectionnés que nous avons décrits, permet d'obtenir des gaz qui se prêtent très bien à la marche des chambres de plomb. En effet, le sulfure de zinc a pour formule :

Zn.	32,6	67,08
S.	16	32,92
	48,6	100,00

et l'oxydation du sulfure se traduit par la formule



par suite, pour griller à fond 1 kilogramme de sulfure de zinc et transformer le soufre en acide sulfurique, il faut fournir les quantités suivantes d'oxygène :

$$0^{\text{k}},6708 \times \frac{8}{32,6} = 0^{\text{k}},1646 \text{ pour oxyder le zinc,}$$

$$0^{\text{k}},3292 \times 2 \times \frac{8}{16} = 0,3292 \text{ pour former l'acide sulfureux,}$$

$$0,3292 \times 1 \times \frac{8}{16} = 0,1646 \text{ pour oxyder l'acide sulfureux}$$

$$0^{\text{k}},6584$$

soit, pour brûler 1 kilogramme de soufre existant à l'état de sulfure de zinc et le transformer en acide sulfurique :

	Oxygène		Azote correspondant litres	Air correspondant litres
	grammes	litres		
Pour oxyder le zinc	500	349,6	1315,1	1664,7
Pour former l'acide sulfureux. .	1000	699,2	2629,9	3329,0
Pour oxyder l'acide sulfureux. .	500	349,6	1315,1	1664,7
	2000	1398,4	5260,1	6658,4

Désignons comme précédemment par φ le taux pour 100 d'oxygène qui doit exister à la sortie des appareils et par x la quantité d'oxygène à introduire en excès pour obtenir ce taux, nous aurons :

$$x = \frac{\varphi}{100} \left(5260,1 + \frac{100}{21} x \right) = 1104,6 \frac{\varphi}{21 - \varphi}$$

l'azote correspondant sera :

$$x \times \frac{79}{21} = 4155,5 \frac{\varphi}{21 - \varphi}$$

et l'air correspondant :

$$5260,1 \frac{\varphi}{21 - \varphi}$$

La transformation de 1 kilogramme de soufre de blende en acide sulfurique exige donc l'introduction dans les fours d'un volume d'air égal à

6658,4 + 5260,1 $\frac{\varphi}{21-\varphi}$. Il faut donc beaucoup plus d'air que pour la combustion d'un kilogramme de soufre de pyrite; la différence est

$$4161,2 + 5281,8 \frac{\varphi}{21-\varphi}.$$

Examinons maintenant la composition des gaz à la sortie des fours, c'est-à-dire après disparition de la quantité d'oxygène équivalente au zinc; le mélange gazeux contiendra :

Acide sulfureux	699 ^{lit} ,2
Oxygène	349 ,6 + 1104,6 $\frac{\varphi}{21-\varphi}$
Azote	5260 ,1 + 4155,5 $\frac{\varphi}{21-\varphi}$
	6508 ^{lit} ,9 + 5260,1 $\frac{\varphi}{21-\varphi}$

Les gaz étant plus pauvres que dans les cas précédents, on peut donner à φ une valeur un peu moindre; prenons comme exemple 3,5, 4,5, 5,5.

Les nombres ci-dessus deviennent :

	$\varphi = 3,5$		$\varphi = 4,5$		$\varphi = 5,5$	
Acide sulfureux . .	699,2	9,49	699,2	9,04	699,2	8,55
Oxygène	570,5	7,75	650,8	8,41	741,5	9,06
Azote	6091,2	82,76	6587,3	82,55	6754,6	82,39
	7360,9	100,00	7337,3	100,00	8175,3	100,00

Le poids du mètre cube de gaz sortant des fours, calculé à 0° et sous la pression de 760 millimètres, est :

	kilogr.	kilogr.	kilogr.
Acide sulfureux	0,271	0,258	0,244
Oxygène	0,111	0,120	0,129
Azote	1,039	1,037	1,035
	1,421	1,415	1,408

On voit que l'adoption des fours à blende perfectionnés a non seulement permis de ne plus répandre dans l'atmosphère des torrents d'acide sulfureux, mais encore d'obtenir des gaz de composition presque identique à la composition des gaz fournis par les pyrites de fer, et par suite très convenables pour la fabrication de l'acide sulfurique. Il est donc à prévoir que l'emploi de ces fours se répandra de plus en plus dans les pays du Rhin, et y déterminera un

accroissement notable dans la production de l'acide sulfurique. Or, comme le bassin du Rhin fournit à lui seul le cinquième de tout le zinc produit en Europe, il en résultera probablement une crise dans l'industrie de l'acide sulfurique, par suite d'un excès de production, jusqu'à ce que l'emploi sans cesse croissant des superphosphates dans l'agriculture ouvre un débouché suffisant aux nouvelles usines.

Résumé. — Des chiffres relatifs à la composition des gaz fournis par les trois minerais de soufre que nous avons étudiés, il résulte que, toutes choses égales d'ailleurs, la fabrication de l'acide sulfurique au soufre demande un cube d'appareils moindres que la fabrication avec les pyrites et la blende. Toutefois, ainsi que nous le verrons plus loin, la différence est relativement faible lorsque les appareils sont munis de tous les perfectionnements. En effet, les usines qui grillent la pyrite ou la blende ont presque toutes adopté l'emploi de la tour de Glover, tandis que la température des gaz produits par le soufre ne permet pas de l'utiliser. Or la tour de Glover fournit à elle seule de 18 à 20 % de tout l'acide sulfurique, et soulage d'autant les chambres, de sorte que celles-ci peuvent être très sensiblement plus petites que ce qu'indiquerait une comparaison simplement basée sur les chiffres établis ci-dessus.

CHAPITRE IV

TIRAGE DES FOURS

Influence de la nature du minerai brûlé et de la composition des gaz sur le tirage. — Dans le chapitre précédent nous avons vu que le volume de l'air appelé dans les fours et des gaz qui en sortent varie beaucoup, tant par suite de la nature du minerai brûlé que par suite de la richesse en oxygène du mélange d'azote et d'oxygène à la sortie des chambres.

Il faut un tirage beaucoup plus énergique pour l'alimentation des fours à sulfures métalliques que pour celle des fours à soufre, d'autant plus que, dans ces derniers, l'air ne rencontre aucune résistance, tandis que, dans les autres, surtout si l'on brûle du minerai en roches, la circulation est plus ou moins gênée.

Influence de la température extérieure. — Dans les calculs qui précèdent nous avons toujours supposé l'air ou les gaz parfaitement secs à la température de 0° et sous la pression de 760 millimètres. Or la relation entre un volume d'air humide et à une température et à une pression données, et le volume du même poids d'air sec à 0° et sous la pression de 760 millimètres est : $V = V_0 \frac{760}{H-f} (1 + \alpha t)$.

- H étant la pression barométrique actuelle,
- t la température,
- f la tension de la vapeur d'eau,
- α le coefficient de dilatation des gaz.

On peut voir que l'influence de l'humidité et des variations faibles du baromètre est peu importante. Il n'en est pas de même de l'influence de la température. A la température de 25° qu'on atteint normalement, pendant une partie de l'été, dans les climats tempérés, le volume gazeux, correspondant à la combustion de 1 kilogramme de soufre, devient pour les trois matières premières considérées et pour les valeurs de p ci-dessous :

VALEUR DE ϕ									
	4			5			6		
	VOLUME à 0°	VOLUME à 25°	AUGMEN- TATION	VOLUME à 0°	VOLUME à 25°	AUGMEN- TATION	VOLUME à 0°	VOLUME à 25°	AUGMEN- TATION
	m. c.	m. c.	m. c.	m. c.	m. c.	m. c.	m. c.	m. c.	m. c.
Soufre. . . .	5,921	6,463	0,542	6,227	6,797	0,570	»	»	»
Pyrite de fer.	7,140	8,104	0,702	7,521	8,522	0,739	7,952	8,936	0,751
Blende. . . .	7,646	8,619	0,723	7,952	9,116	0,754	8,413	9,564	0,802

On voit, par cet exemple, de quel intérêt il est d'installer les fours dans un local bien aéré, afin que leur rayonnement n'échauffe pas trop l'air de l'atelier. Cette précaution est déjà nécessaire pour assurer le bien-être des ouvriers et la conservation des charpentes. Mais il faut bien se garder contre l'établissement de courants d'air violents : ceux-ci, en s'engouffrant dans les registres d'accès d'air et les portes de travail, troubleraient d'une façon désastreuse l'allure des fours les mieux surveillés. Sous ce rapport, l'intérêt du fabricant est d'accord avec les règles de l'hygiène. Autant que possible, les portes de l'atelier des fours doivent être pratiquées sur les faces du bâtiment les moins exposées aux vents régnants, et les baies ménagées pour l'aérage doivent être munies de persiennes ou, ce qui est plus économique, de briquetages laissant autant de vides que de pleins. Ces baies doivent s'ouvrir au-dessus du niveau des fours. Enfin, des lanterneaux, largement ouverts dans les toitures, doivent donner une libre issue à l'air chaud et aux vapeurs acides qui peuvent s'échapper lors du travail des fours.

Influence de l'altitude. — L'altitude exerce également une influence notable. Considérons en effet une usine située, comme certaines fabriques de la haute Silésie, à une altitude telle que la pression barométrique moyenne soit de 731 millimètres; les gaz y occuperont un volume plus grand qu'au bord de la mer, dans le rapport de 1,059 à 1, et par suite il faudra un tirage plus énergique pour permettre de brûler le même poids de soufre.

Influence de la densité du mélange gazeux. — Pour déterminer la circulation des gaz dans les fours et les appareils de fabrication, on recourt soit à un appel artificiel (appel d'une cheminée de l'usine, ventilateur), soit au tirage naturel provenant des conditions mêmes de construction de l'appareil.

Nous avons vu dans la première partie de cet ouvrage (page 34) que les variations de volume et de température qui se produisent dans les parties intermédiaires d'un circuit, ne modifient en rien l'effort moteur et n'influent que sur les résistances. Nous étudierons plus loin le moyen de diminuer, si c'est possible, les résistances passives qui en résultent, et nous nous bornerons ici à envisager l'effort moteur dû à la température et à la composition des gaz à leur entrée et à leur sortie.

Considérons donc des gaz sortant des chambres de plomb à une température de 20°, l'air extérieur étant à 15°; nous aurons, suivant la valeur de φ adoptée par le fabricant :

	$\varphi = 4$	$\varphi = 5$	$\varphi = 6$
	Az 96 0 4	Az 95 0 5	Az 94 0 6
Poids du mètre cube à 20° (p).	1 ^k ,1773	1 ^k ,1789	1 ^k ,1805
Poids du mètre cube d'air à 15° (ϖ)	1,2263	1,2263	1,2263
Différence $\varpi - p$	-0 ^k ,0490	-0 ^k ,0474	-0 ^k ,0458

Il y a une rupture d'équilibre tendant à faire monter les gaz, et cet effort est presque indépendant de la valeur de φ . Si donc les gaz débouchent dans une cheminée verticale de h mètres de hauteur, nous aurons un appel dont la valeur est mesurée en colonne d'eau par :

$$P = h \frac{p - \varpi}{1000} = h \times 0,049^{\text{mm}}$$

Dans ce calcul nous ne faisons pas intervenir la teneur en eau et en produits nitreux, mais ces corps exercent des influences contraires très faibles et que l'on peut négliger.

Examinons maintenant l'influence de la composition et de la température du gaz à la sortie des fours. Là encore, la valeur de φ exerce peu d'influence : nous lui donnerons la valeur moyenne 5 : nous avons alors pour le poids du mètre cube à 0° :

Cas de soufre brut	1 ^k ,4557
Cas des pyrites de fer	1 ^k ,4204
Cas de la blende	1 ^k ,4127

Les densités sont assez peu différentes, mais il faut tenir compte de ce que les gaz à la sortie des fours ont une température élevée dans les deux derniers cas, tandis qu'à la sortie des fours à soufre ils atteignent au plus 125°. Considérons deux cas : 1° les fours à sulfures métalliques ne sont pas pourvus de chambres à poussières ni de concentration sur gaz ; on peut alors estimer que la température des gaz au pied de la cheminée d'ascension est d'environ 400°; 2° les fours sont pourvus d'une concentration : dans ce cas on conserve aux gaz une température d'environ 280° à 500° pour éviter des condensations d'acide qui ruinaient rapidement les maçonneries.

Le poids du mètre cube de gaz est :

	Température 125°	Température 300°	Température 400°
Cas du soufre	0 ^k ,9904		
Cas des pyrites de fer	»	0 ^k ,6770	0 ^k ,5764
Cas de la blende	»	0,6755	0,5756

Le poids du mètre cube d'air à 15° étant 1^k,2263, l'effort moteur par mètre de hauteur dans la cheminée de refoulement est :

Cas du soufre. . . .	0 ^{mm} ,23 d'eau		
Cas des pyrites de fer. . . .	»	0 ^{mm} ,55 d'eau	0 ^{mm} ,65 d'eau
Cas de la blende. . . .	»	0 ^{mm} ,55 —	0 ^{mm} ,65 —

Il y a donc grand intérêt à établir la plus grande différence possible de niveau entre la sortie des fours et le réfrigérant quelconque adopté pour refroidir les gaz, et à faire aboutir celui-ci, sans plongement, à la partie la plus élevée des chambres.

A cet effort moteur on doit ajouter celui qui est produit dans le four lui-même : il est nul dans le four à soufre, mais dans les fours à minerais métalliques il devient très appréciable, surtout dans les fours à étages, où la résistance peut être considérée pratiquement comme nulle à l'intérieur du four proprement dit.

Influence de la disposition des conduites. — Dans beaucoup d'usines, au lieu d'établir le collecteur des gaz sur le sommet des fours, et de les diriger de suite vers la cheminée d'ascension, on recourt à un collecteur souterrain intermédiaire. Alors les gaz descendent du haut des fours au-dessous du sol, pour suivre ce collecteur et aller ensuite rejoindre la cheminée principale. Il résulte de là des résistances passives, et une diminution de l'effort moteur, dont il est bon de se rendre compte.

Désignons par :

- θ la température extérieure,
- t_1 la température moyenne dans le four,
- t_2 la température moyenne dans la conduite plongeante,
- t_3 la température moyenne dans la cheminée montante,
- h_1, h_2, h_3 les hauteurs respectives en mètres des fours et des conduits,
- p le poids du mètre cube d'air à 0°,
- ω le poids du mètre cube des gaz à 0°,

la valeur de l'effort moteur calculé en millimètres d'eau sera

$$P = \frac{1}{1000} \left[(h_1 - h_2 + h_3) \frac{p}{1 + \alpha\theta} - \omega \left(\frac{h_1}{1 + \alpha t_1} - \frac{h_2}{1 + \alpha t_2} + \frac{h_3}{1 + \alpha t_3} \right) \right].$$

Par suite, si nous désignons par h_4 la différence $h_3 - h_2$, nous avons pour expression du tirage :

$$P = \frac{1}{1000} \left[(h_1 + h_4) \frac{p}{1 + \alpha\theta} - \omega \left(\frac{h_1}{1 + \alpha t_1} + \frac{h_2 \alpha (t_2 - t_3)}{(1 + \alpha t_2)(1 + \alpha t_3)} + \frac{h_4}{1 + \alpha t_3} \right) \right].$$

Comme la fraction $\frac{\alpha}{(1 + \alpha t_2)(1 + \alpha t_3)}$ est très petite, le terme en h_2 n'a qu'une influence insignifiante, et le terme en h_4 est d'autant plus grand que t_3 est plus

petit. On voit donc qu'en faisant même abstraction des pertes de charges dues aux coudes de la conduite et à sa longueur, et ne tenant compte que du refroidissement forcé dû au rayonnement et au contact avec le sol, on diminue le tirage en ayant recours aux carneaux souterrains, et cela d'autant plus qu'on refroidit davantage les gaz entre les deux colonnes montantes. Par suite, l'emploi des concentrations établies sur les canaux à la sortie des fours ne peut être conseillé si l'on n'est pas sûr d'avoir un tirage suffisant, grâce à la hauteur de la dernière colonne montante.

Il est bon de noter que, dans chaque partie verticale, on ne doit pas prendre pour température moyenne la moyenne des températures extrêmes; pour déterminer cette température moyenne, on trace la courbe des températures pour chaque section verticale du carneau, et l'on prend la température correspondant à l'abscisse du centre de gravité de l'aire ainsi obtenue. Cette courbe peut généralement être tracée assez approximativement, d'après l'étude d'appareils déjà construits.

Il résulte de suite de cette observation que, si l'on juge utile d'établir un réfrigérant sur le parcours des gaz, ce réfrigérant doit être au point le plus élevé de la conduite montante et non au voisinage des fours.

Si l'interposition d'un siphon renversé entre les fours et la conduite montante gêne le tirage, il ne faut pas pour cela proscrire l'emploi d'une conduite en siphon. Il s'agit simplement de bien le disposer. C'est ainsi que dans beaucoup de cas, on peut améliorer le tirage en prolongeant la colonne montante au-dessus du ciel des chambres et la recourbant pour que les gaz arrivent par le ciel dans la première chambre.

Considérons en effet une cheminée composée, par exemple, d'une tour d'ascension suivie d'un Glover et s'arrêtant en dessous du ciel de la première chambre; soit h la différence de niveau. Appelons, d'autre part, H la hauteur totale de la colonne, et Θ la température moyenne déterminée comme il est dit ci-dessus. Désignons par σ le tirage dû au restant du canal non modifié; l'intensité du tirage sera :

$$\sigma + H \left(\frac{p}{1 + \alpha t} - \frac{\varpi}{1 + \alpha \Theta} \right).$$

Prolongeons maintenant la colonne d'ascension d'une hauteur ζ en protégeant cette colonne supplémentaire contre le refroidissement, exposons la branche horizontale suivante et la colonne descendante à l'air libre ou, si c'est possible, refroidissons-les par un courant d'eau et désignons par t_1 la température du canal supplémentaire montant, par t_2 la température du nouveau canal de chute; l'expression du tirage sera devenue :

$$\sigma + (H + \zeta) \left(\frac{p}{1 + \alpha t} - \frac{\varpi}{1 + \alpha \frac{H\Theta + \zeta t_1}{H + \zeta}} \right) - (\zeta - h) \left(\frac{p}{1 + \alpha t} - \frac{\varpi}{1 + \alpha t_2} \right).$$

Il est facile de voir que si t_2 est sensiblement inférieur à t_1 , le tirage se trouvera notablement augmenté.

Ce procédé, employé couramment pour améliorer le tirage des fours gazeux, peut s'appliquer, tout aussi bien, dans le cas qui nous occupe. Il suffit souvent d'une différence de température de 20° entre les deux branches verticales d'un siphon pour augmenter de 2 à 5 millimètres d'eau le tirage et faciliter le fonctionnement de l'appareil.

Il va sans dire que la branche montante du siphon peut être avantageusement remplacée en partie par la tour de Glover elle-même, si l'on a soin de lui construire un piédestal assez élevé. La température moyenne de la branche montante est, en effet, notablement accrue, puisque, des fours au Glover, les gaz ont au moins 300° et généralement davantage. Il suffit, dès lors, de faire descendre directement le tuyau de sortie sur le ciel de la chambre, et de se ménager, à la rigueur, le moyen de le refroidir.

Il convient d'apporter une attention spéciale à cette question du tirage lors de la construction d'une batterie de fours. Il est en effet très difficile de remédier après coup à un manque de tirage, à moins de recourir à l'installation d'un aspirateur mécanique. Dans plusieurs usines on a pris ce parti et l'on a disposé l'aspirateur en queue de l'appareil. Notre avis est qu'il vaudrait mieux monter l'aspirateur entre les fours et les chambres de plomb de façon à rendre aussi indépendantes que possible les allures de ces deux portions distinctes de l'appareil général : il serait facile de prendre les précautions nécessaires pour éviter toute condensation d'acide dans l'aspirateur. Il est certain que cet aspirateur entraînerait une certaine dépense d'entretien; nous sommes persuadé que cette dépense serait facilement couverte grâce aux facilités qui résulteraient, pour le fabricant, d'une grande indépendance entre les différentes parties de l'appareil. Quant à la dépense de vapeur causée par l'installation de ce moteur, on peut n'en pas tenir compte, parce que la vapeur détendue peut être utilisée dans la chambre.

Lorsqu'on dispose d'un tirage suffisant, on est maître de l'allure des fours; on règle l'ensemble du tirage par un registre général, et le tirage de chaque four en agissant sur le registre particulier d'accès d'air. Il serait en effet impossible de régler toute une batterie rien qu'en agissant sur le registre général, à moins de donner des dimensions exagérées au canal collecteur. Comme dans tous les conduits, dans le collecteur l'appel à la paroi et, par suite, l'appel dans chaque four va en décroissant d'un bout du canal à l'autre; aussi voit-on souvent dans une même batterie le four de tête froid par excès de tirage, le four de queue froid par manque d'air, tandis que les fours du milieu sont en bonne allure : c'est un inconvénient très difficile à éviter dans les grandes batteries de fours; aussi conseillons-nous de ne jamais mettre plus de 12 fours en ligne sur le même canal d'appel : il est clair que si les fours sont accolés, on peut mettre sensiblement le double de fours en batterie. Nous sommes même d'avis de réduire sensiblement ce nombre, sauf à recourir à l'emploi d'un carneau général de grande section et de petite longueur servant de collecteur général aux carneaux particuliers de petites batteries.

CHAPITRE V

COMMUNICATIONS ENTRE LES FOURS ET LES CHAMBRES DE PLOMB

Sauf dans les cas des anciens fours à soufre, les gaz à la sortie des fours sont à une température beaucoup trop élevée pour permettre la fabrication de l'acide sulfurique. Il est donc essentiel de les refroidir avant de les introduire dans les chambres. Suivant l'intensité de la production désirée, on fait varier la température des gaz à leur entrée dans la chambre entre 60° et 85°, la température la plus basse étant liée à la moindre production par mètre cube de chambre, pourvu que le roulement des produits nitreux soit convenable.

De plus, lorsqu'on brûle des minerais, il est souvent essentiel de purger les gaz des poussières qu'ils entraînent et qui viendraient souiller l'acide. Cette précaution est surtout indispensable lorsqu'on grille des minerais très arsenicaux, car l'acide arsénieux produit pendant le grillage se condense en grande partie dans les manches des fours et peut arriver à les obstruer. Avec les minerais pulvérulents ou se délitant dans les fours, il est très utile également de donner une grande section aux carneaux ou de faire suivre immédiatement les fours d'une grande chambre de dépôt.

Chambres à poussière. — On donne le nom de chambres à poussière à l'épauouissement donné au collecteur des gaz. Les parois sont en briques réfractaires aux acides ; le dessus est couvert par une voûte de briques ou par des dalles en fonte ou en matériaux réfractaires dont on fait varier le rayonnement en les recouvrant d'une couche plus ou moins épaisse de sable. On augmente ou l'on diminue l'épaisseur de cette couche isolante suivant qu'on veut maintenir une température élevée dans le courant gazeux ou, au contraire, la diminuer.

Dans beaucoup d'usines, où l'on est obligé de refroidir les gaz avant de les envoyer à la colonne montante, les dispositions de celle-ci ne permettant pas d'obtenir un refroidissement suffisant, les industriels ont cherché à utiliser la chaleur émise par le rayonnement des gaz et ont, par suite, adopté des dispositions pour augmenter l'émission de la chaleur.

Un des procédés consiste à faire passer les gaz sous les fours, de façon à réchauffer le dernier étage et à faciliter la décomposition du sulfate de fer qui existe dans les résidus. Nous avons déjà montré que l'on diminue ainsi très sensiblement le tirage. D'ailleurs le refroidissement obtenu à grands frais

n'est réellement sensible que lorsque cette cave est pratiquée dans un sol humide. Dans une usine dont les fours sont établis sur des limons humides, on constate un refroidissement d'environ 100°, tandis qu'une cave identique, établie par l'auteur dans des graviers très secs, n'a produit qu'un résultat insignifiant, ainsi qu'on pouvait s'y attendre. On a obtenu seulement une légère amélioration dans le grillage.

Concentrations sur les carneaux et sur les fours. — Pour refroidir les gaz sans perdre inutilement la chaleur qu'ils emportent, on établit dans beaucoup d'usines des chaudières de concentration soit sur les fours mêmes, soit sur les carneaux. A notre avis, ces deux systèmes sont défectueux, et nous trouvons beaucoup plus pratique de donner un grand développement à la tour de Glover, qui forme un excellent réfrigérant, et qui constitue la partie la plus active de l'appareil de fabrication. Cependant on peut être obligé de recourir aux concentrations sur gaz lorsque la température n'est pas assez élevée pour permettre l'emploi de la tour de Glover, ou lorsque les besoins de la clientèle exigent une certaine production d'acide à 58° ou 60° B^e moins impur que celui qui sort de cette tour.

Nous reviendrons sur la construction de ces concentrations lorsque nous traiterons de l'enrichissement de l'acide des chambres. Nous nous contenterons de dire ici que l'installation de chaudières sur les fours est défectueuse parce qu'une fuite de ces chaudières peut ruiner des appareils très coûteux. Nous préférons donc les concentrations établies sur un carneau spécial, et dans ce cas nous recommandons de faire les chaudières assez petites et assez peu profondes pour que des ouvriers exercés puissent les mouvoir facilement. On arrive ainsi à proportionner aisément l'importance de la concentration à l'allure de l'appareil en modifiant à volonté le nombre des chaudières, ce que ne permettent pas des chaudières vastes et profondes. Il va sans dire que ces chaudières doivent alors communiquer par déversement, ce qui complique légèrement la construction. On reproche aux chaudières petites et peu profondes une certaine irrégularité d'allures; cependant on arrive aisément à en régler le débit de façon que la concentration de l'acide soit sensiblement constante.

Dans les usines modernes, on renonce généralement à ces installations et l'on emploie de préférence des tours de Glover largement développées. On trouve néanmoins des systèmes mixtes dans lesquels une tour de Glover est précédée soit d'une chambre à poussières, soit d'une concentration sur gaz, soit des deux organes combinés.

Dimensions. — Plus les pyrites donnent de poussières, plus le cube des chambres à dépôt doit être considérable; il n'y a donc pas de règles fixes à adopter pour la construction de cette capacité intermédiaire à laquelle on donne généralement de un mètre cube à un mètre cube et demi, rarement deux mètres cubes pour 100 kilogrammes de pyrite ordinaire brûlée en 24 heures.

Les murs de ces chambres doivent être assez épais pour éviter la condensa-

tion de l'acide dans les joints des briques. Sans cela les parois sont rapidement déjetées et ruinées.

Les chambres à poussière proprement dites constituent donc des réfrigérants assez peu énergiques.

On utilise souvent les chambres à poussière pour y installer les *marmites à nitrate* quand les produits nitreux nécessaires à l'oxydation de l'acide sulfuréux sont obtenus par décomposition directe.

Lorsqu'on installe des *concentrations sur gaz*, la surface métallique occupée par les chaudières varie également beaucoup, suivant la température obtenue dans les fours, et suivant les dimensions de la tour de Glover, s'il en existe une. Nous verrons, en effet, plus loin que la tour de Glover ne donne de bons résultats économiques que si les gaz y entrent à une température élevée, bien qu'elle puisse encore fonctionner avec une température de 150° à l'entrée.

Quand on dispose d'une tour de Glover largement proportionnée, il est prudent de ne pas dépasser 0^m,250 à 0^m,400 de surface métallique pour 100 kilogrammes de pyrite brûlée en 24 heures, à moins qu'on ne soit astreint, par les conditions locales, à vendre beaucoup d'acide sulfurique à 60° B^e relativement pur.

Toutefois, on rencontre assez souvent des *concentrations sur gaz* ayant des surfaces métalliques plus développées. Le constructeur s'est, dans ce cas, proposé de maintenir dans des conditions aussi constantes que possible le fonctionnement de la tour de Glover, malgré les variations de température dues à l'influence des saisons et malgré les changements apportés à la marche des fours suivant les besoins de l'usine.

Dans ce but, on peut porter à un mètre carré et plus la surface des concentrations par 100 kilogrammes de pyrite brûlée, sauf à modifier le nombre des chaudières et à couvrir de sable ou de résidus de pyrite les dalles dégarnies de chaudières suivant la marche de l'appareil.

Il est bon de prendre même la précaution d'établir un *canal de secours* permettant de supprimer le passage sous les concentrations si la combustion dans les fours doit être fortement réduite.

A notre avis, il vaut mieux construire une tour de Glover à grand diamètre que des concentrations sur gaz. C'est le parti adopté dans beaucoup d'usines.

On pare aux variations de marche en faisant couler plus ou moins d'acide dans la tour.

A notre connaissance, on a supprimé plusieurs concentrations sur gaz récemment installées, à cause de l'entretien qu'elles nécessitaient et de l'allure pénible que leur présence causait dans l'appareil.

Il est de plus évident que la présence de grandes concentrations gêne beaucoup le tirage.

Réfrigérants. — Lorsqu'il n'y a pas de tour de Glover, on est obligé généralement de disposer à la suite de la cheminée d'appel un réfrigérant : le plus souvent il consiste en larges canaux de plomb à section rectangulaire, sur la face supérieure desquels on fait couler de l'eau. Lorsque les produits nitreux sont déjà mélangés aux gaz, le réfrigérant fonctionne activement comme appa-

reil de production : il s'y forme de l'acide très concentré qui attaque vivement le plomb, malgré la précaution prise de protéger les parois latérales et le fond par des briques ou des dalles réfractaires. Ces réfrigérants sont une source perpétuelle d'ennuis, et on y renonce de plus en plus.

Lorsqu'à la sortie des fours on dirige les gaz par des conduites aériennes soit vers la cheminée d'appel, soit vers les réfrigérants, on constitue généralement ces conduites par des tuyaux en fonte supportés par des piliers en maçonnerie ou en fonte. Les coudes consistent en raccords en forme de T simple ou double, dont les branches libres servent de regards de nettoyage : elles sont fermées en marche par une maçonnerie. Si les parties droites de la conduite sont suffisamment longues, il est bon de ménager de petits regards de distance en distance. De plus, on est obligé alors d'envelopper ces conduites : pour les parties verticales, on constitue le revêtement par une maçonnerie de briques ; dans les parties horizontales, le plus simple est d'envelopper le conduit de fonte par un tuyau de tôle et de remplir l'intervalle avec du poussier de pyrite ou du sable bien sec.

LIVRE III

TRANSFORMATION DE L'ACIDE SULFUREUX EN ACIDE SULFURIQUE

CHAPITRE PREMIER

CHAMBRES DE PLOMB

1^{re} DIVISION

Choix des matériaux. — Les données sur le volume des gaz fournis par la combustion du soufre ou des sulfures métalliques dans l'air se rapportent, dans les chapitres précédents, à des gaz secs et froids. Si le lecteur veut bien se reporter au tableau de la page 72, il verra combien ce volume est accru par la présence de la vapeur d'eau et par l'élévation de la température. Vient-on à réfléchir que les réactions qui vont se produire entre les éléments gazeux pour aboutir à la production de l'acide sulfurique ne sont pas instantanées, on conçoit de suite qu'il faut un vaisseau d'un énorme cube pour permettre une fabrication un peu considérable. De plus les parois de ces vaisseaux sont constamment en contact avec des vapeurs acides et de l'acide sulfurique chaud. Il convient donc de rechercher, parmi les matériaux usuels, ceux qui présentent, avec une légèreté suffisante, des garanties absolues d'étanchéité et de durée et dont l'installation et l'entretien soient assez peu dispendieux.

On a donc à faire son choix entre un nombre bien limité de matériaux. Dès le début, lorsqu'on commença à fabriquer industriellement l'acide sulfurique, on substitua le plomb au verre : c'est encore à ce métal qu'on a recours aujourd'hui.

Il présente en effet de grands avantages. Nous avons vu, page 94, que le plomb livré par les usines métallurgiques résiste bien à l'action de l'acide sulfurique moyennement concentré ; sa malléabilité permet de le laminier en

feuilles minces et de grande surface¹, il se soude facilement sur lui-même, et par suite se prête à la construction de pièces de toute forme et de toute dimension. Après usage, on peut le revendre à un prix peu différent de son prix d'achat; le sulfate de plomb retiré des vieilles chambres est également racheté par les métallurgistes; c'est donc un métal relativement économique: par contre il est très lourd et trop mou pour qu'on l'emploie sans recourir à de grandes charpentes pour le supporter, et, bien que son prix s'abaisse rapidement depuis quelques années, son emploi ne laisse pas de rendre onéreux les frais de premier établissement.

A l'époque où le prix du plomb était encore très élevé, on a proposé de le remplacer par d'autres substances réfractaires à l'action des acides, et on a essayé successivement tous les corps susceptibles de se réduire en lames minces: plaques de schiste, de basalte fondu, de verre, de poterie, de gutta-percha, etc.

Les premiers corps avaient l'inconvénient d'être de mauvais conducteurs de la chaleur, et de ne se présenter que sous des dimensions assez faibles; ils exigeaient donc de nombreux raccords (en soufre et en verre pilé) et l'élançhété d'appareils ainsi construits laisse toujours à désirer: de plus, ces corps résistent moins que le plomb à l'action prolongée des acides, et se prêtent moins facilement que lui aux réparations et à l'établissement des raccords nécessaires.

On peut faire le même reproche au caoutchouc durci.

La gutta-percha partage avec le plomb la propriété de se souder facilement sur elle-même, et de se prêter à toutes les formes désirables, et, comme elle est beaucoup plus légère que le plomb, elle pourrait, malgré son prix élevé, coûter réellement moins cher: mais elle devient complètement molle à la température qui se développe dans les appareils, et se laisse corroder par les vapeurs nitreuses; d'après Krafft, elle est attaquée dans les chambres environ six fois plus vite que le plomb.

On a donc continué à employer uniquement le plomb commercial dans la construction des appareils à acide sulfurique; et, comme le prix de ce métal tend toujours à s'abaisser, il est fort douteux qu'on lui trouve un succédané.

Construction des chambres de plomb. — Dans les premiers appareils, on établissait les chambres de plomb au niveau du sol. Cette disposition a vite été abandonnée, parce qu'on ne pouvait surveiller le fond de l'appareil et que l'on était ainsi exposé à subir de grandes pertes d'acide sans s'en rendre compte. De plus, on perdait l'avantage de pouvoir utiliser l'effort moteur qu'eût produit, dans la masse gazeuse, l'ascension des produits de la combustion dans une colonne suffisamment élevée.

Du jour où l'on eut reconnu l'utilité d'élever le fond des chambres à une hauteur telle que l'on pût circuler dessous, on se décida rapidement à le relever encore davantage, de façon que l'acide des chambres pût arriver par

1. On lamine facilement des feuilles de plomb de 3 millimètres d'épaisseur sur 3^m,50 de largeur et 7 mètres de longueur. Les dimensions courantes sont 2 mètres sur 10 mètres.

gravitation aux ateliers qui l'utilisent, sans l'intermédiaire coûteux de pompes ou de monte-acides. L'augmentation entraînée dans les frais de premier établissement par cette disposition est largement compensée par l'économie réalisée sur les transports d'acide, et par la possibilité d'utiliser le sol des chambres comme magasins ou ateliers. C'est le meilleur emploi qu'on en puisse faire. Il n'est pas bon d'établir sous les chambres les fours ou les machines. Dans le premier cas, les bois des chambres sont rapidement détériorés par la chaleur rayonnante et par les vapeurs acides qui s'élèvent accidentellement des fours; et de plus, pendant l'été, la température des couloirs se trouve élevée à un point tel que le fonctionnement des appareils devient pénible. Dans le second cas, une fuite d'acide peut compromettre la marche de l'usine en altérant les organes délicats des machines.

La planche XVIII montre une disposition adoptée dans une usine du Midi où la majeure partie de l'acide produit était livrée en nature. L'acide était mis à degré dans des bassins en plomb établis au-dessus du sol et directement alimentés par la chambre et la tour de Glover, et s'écoulait de là soit dans les tonnes, soit dans les wagons citernes.

Si l'on tient compte de ce que la chambre sert à la fois d'appareil producteur et de réservoir d'acide, et si l'on remarque que celui-ci atteint parfois jusqu'à 40 centimètres de hauteur, on voit que, dans la chambre de tête, le poids à supporter par les substructions s'élève, par le fait seul de l'acide emmagasiné, à plus de 600 kilogrammes par mètre carré de plancher, et, avec le plomb, les solives et poutres, à 750 kilogrammes environ par mètre carré. Pour tenir compte de l'altération des matériaux due à des fuites accidentelles, il est donc bon d'adopter, comme base de calculs, une pression de 800 kilogrammes par mètre carré de plancher recouvert d'acide. Il faut par suite observer toutes les règles de l'art au sujet des constructions lourdes.

Autant que possible, on choisira pour bâtir les chambres un sous-sol de gravier : un sous-sol en sable est moins bon ; le calcaire et l'argile sont dangereux à cause de l'action dissolvante de l'acide qui ne peut manquer de se produire à la longue. Il faut, dans ce cas, donner un très grand empâtement aux fondations pour que la charge par centimètre carré soit très faible.

Tant que la hauteur de la chambre au-dessus du sol ne dépasse pas cinq mètres, on peut employer des poteaux en bois comme supports : ces poteaux doivent reposer sur des dés en pierre peu attaquable. On choisira de préférence pour les poteaux le sapin rouge ou le pitch-pine. On donne d'habitude aux poteaux un équarrissage de $0,20 \times 0,30$ pour une hauteur de 4 mètres et un écartement de 4 mètres dans un sens sur 4 mètres à $4^m,50$ dans l'autre.

Pour des hauteurs plus considérables, il vaut mieux recourir à l'emploi de murs continus, de piliers en pierres ou en briques, ou de colonnes de fonte.

Les piliers en briques peuvent atteindre, sans danger, une hauteur de cinq mètres : on leur donne généralement deux briques et demie de côté. Les piliers en briques doivent être soigneusement goudronnés après construction, pour éviter l'action de l'acide sur le mortier.

Les piliers en pierre sont rares, à cause du prix de la pierre de taille ; on ne fait guère entrer la pierre que dans la construction des murs.

On emploie depuis longtemps en Angleterre, et on commence à adopter en France, les colonnes en fonte. Elles coûtent plus cher comme établissement, mais sont d'une durée indéfinie si on entretient la peinture; elles ont en outre le grand avantage de tenir peu de place. On adopte généralement, pour ces colonnes, non pas la forme cylindrique, mais celle d'une croix ou d'un H. Ces deux types se prêtent beaucoup mieux, par l'adjonction de consoles ou de cornières convenables, venues de fonte, à l'établissement de supports intermédiaires. Les colonnes sont établies sur des dès en pierre bien dressés. Il est inutile de les sceller, on peut se contenter de les maintenir sur les dès au moyen d'un goujon venu de fonte. On trouvera, dans la première partie de cet ouvrage (pages 25 et 26) les éléments nécessaires pour le calcul de ces colonnes.

Généralement on établit une ligne de piliers ou de colonnes sous la charpente de la chambre; ce n'est cependant pas la meilleure disposition: la charpente de la chambre reportée en effet sur les poutres un poids constant, moindre que le poids maximum que peut produire l'accumulation de l'acide dans la chambre: la disposition indiquée fig. 1, pl. XVIII, est plus rationnelle au point de vue de la répartition des charges.

Sur les supports verticaux parfaitement nivelés reposent les poutres qui soutiennent le plancher de la chambre. Comme ces poutres sont exposées à une détérioration profonde lorsque l'usure des plombs donne naissance à des fuites d'acide, il est bon d'adopter un indice de résistance faible pour le bois. 0^o,3 au maximum par millimètre carré. Sans cette précaution, on peut s'exposer à de graves mécomptes. On trouvera à la page 16 les éléments nécessaires au calcul des poutres. Il est bon d'interposer entre les poutres et les appuis verticaux une feuille de plomb destinée à éloigner de ces derniers les gouttes d'acide qui peuvent provenir d'une fuite.

Sur les poutres on place les solives. Dans beaucoup de vieilles usines, on formait ces solives de bois ronds: outre que cette disposition donnait une mauvaise utilisation du bois, elle rendait difficile la recherche des fuites en dissimulant une grande surface du plancher. Dans les nouvelles installations, on recourt à l'emploi de solives rectangulaires, mesurant de 75 à 100 millimètres de largeur sur 220 à 250 de hauteur. Dans le premier cas (75 × 220) l'entre-axe des solives est de 0^m,25 à 0^m,30 pour les portées inférieures à 5 mètres, dans le second cas de 0^m,30 à 0^m,40.

Lorsque les poutres sont disposées transversalement comme dans la planche XVIII, on remplace par une poutrelle de 0^m,30 × 0,22 (sablière basse) la solive qui correspond à la charpente de la chambre pour recevoir les potelets de cette paroi.

Le plancher est fait en planches de 25 à 27 millimètres, d'une largeur de 15 à 25 centimètres: il est essentiel de bien masquer les têtes des pointes dans l'épaisseur du bois pour éviter une usure du plomb, et de ravalier les extrémités et les bords pour éviter toute saillie. Les planches sont fixées en dernier lieu, au moment où l'on va poser les plombs afin d'éviter qu'elles se déjetent par une longue exposition à l'air.

Charpente de la chambre. — La charpente du premier étage étant établie,

on dresse la cage de la chambre. Elle consiste en deux sablières reliées par des potelets verticaux.

En vue des réparations ultérieures, on n'assemble les potelets à tenon et mortaise qu'avec la sablière haute; ils sont suffisamment retenus par le frottement sur la sablière basse. De la sorte, le remplacement d'un potelet est chose facile, et, si, par malheur, une fuite d'acide se produit, l'acide ne peut pénétrer jusqu'au cœur de la sablière comme il l'eût fait par la mortaise.

On donne généralement à la sablière haute un peu moins d'équarrissage qu'à la sablière basse. Souvent les potelets ont un peu de fruit, de façon à augmenter la stabilité de la chambre et à donner aux rideaux de plomb une légère tendance à s'écarter du bois.

L'expérience a montré que le plomb des parois s'use de préférence aux points où il est protégé contre le libre accès de l'air. On a, pour cette raison, renoncé à employer, pour les potelets, des bois non équarris, et, presque partout, on les forme de poutrelles à section carrée disposées de façon qu'une diagonale de leur base soit perpendiculaire à la paroi. Les poutrelles des angles (poteaux corniers) sont posées seules à la façon ordinaire. Elles ont le même équarrissage que la sablière haute. Celui-ci est déterminé par les dimensions des potelets. Pour une hauteur de chambre de 6 mètres et un écartement de 1^m,20 à 1^m,40 on donne aux potelets 0^m,15 de côté. Pour une hauteur de 7 mètres à 7^m,50, et un écartement de 1^m,40 à 1^m,50, il est bon de donner aux potelets 0^m,17, surtout s'ils ont un peu de fruit. Dans le premier cas, la sablière haute a 220 millimètres de côté, dans le second 240.

L'écartement des potelets varie suivant qu'ils sont reliés ou non par des entretoises; dans le premier cas on peut le porter à 1^m,70 pour des potelets de 0^m,17. Généralement, en l'absence d'entretoises, on ne donne pas plus de 1 mètre à 1^m,20 d'écartement aux potelets de 0^m,15.

Souvent les entretoises consistent en bois taillé de 0^m,08 × 0^m,15 : elles sont alors fixées contre la face intérieure des poteaux. Cette disposition rend les poteaux bien solidaires, mais est très gênante en cas de réparation, puisque le rideau de plomb vient s'appuyer contre les entretoises. Comme tout doit être prévu pour rendre une réparation aussi facile et aussi rapide que possible, nous préférons de beaucoup la disposition indiquée dans la planche XVIII, fig. 3 et 4, où les entretoises reposent simplement sur de petites consoles en bois clouées dans les poteaux : la traction des attaches de plomb suffit pour les tenir en place et leur permet de remplir leur rôle. Elles laissent ainsi libre passage à l'air et à la vue.

Dans un certain nombre d'usines, les chambres ne sont pas protégées contre la pluie; dans ce cas on donne une certaine inclinaison au ciel de la chambre, généralement 30 centimètres. Les sablières inclinées des têtes de chambres sont consolidées par un tirant, et la sablière longitudinale inférieure supporte un chéneau qui conduit hors de l'atelier, les eaux pluviales.

Généralement on protège au moins les faces latérales contre l'influence du vent par un passage de service couvert. Le mieux est à coup sûr d'abriter complètement la chambre contre les variations atmosphériques, en la logeant dans un bâtiment clos en maçonnerie ou en bois. C'est à ce parti qu'on s'arrête

dans tout le nord de la France et en Allemagne : on a adopté la même disposition dans plusieurs usines de la vallée du Rhône exposées au mistral. Il ne faut pas profiter de la charpente de la chambre pour supporter la toiture ; tôt ou tard les bois de la chambre sont brûlés par l'acide et on se trouve exposé à refaire bâtiment et chambre à la fois, ou du moins à entreprendre des réparations coûteuses et dangereuses.

On laisse d'habitude entre les chambres et la clôture un passage de service de 0^m,90 à 1 mètre, et entre les chambres elles-mêmes un passage de 1^m,50 à 2^m,50.

Construction des parois. — Pour éviter autant que possible les soudures, on doit choisir, pour les parois des chambres, des feuilles de plomb aussi larges que possible. On trouve maintenant des feuilles atteignant 3 mètres à 3^m,50 de largeur pour une longueur de 7 mètres. Il faut avoir grand soin que les dimensions des feuilles de plomb soient telles qu'aucune soudure ne soit dissimulée par les poteaux. Pour tenir compte de la bande de plomb utilisée par la soudure, on commande des feuilles ayant 5 centimètres de plus en largeur que les dimensions ainsi déterminées. Enfin, en vue des réparations ultérieures, il est bon de tout disposer pour que les soudures soient faites à l'extérieur.

On emploie généralement des feuilles de plomb de 3 millimètres d'épaisseur pour la construction des chambres ; toutefois on donne quelquefois une épaisseur de 4 millimètres à la tête et aux premiers mètres de la première chambre. Il est inutile de donner un surcroît d'épaisseur au fond de la chambre, car celui-ci, étant toujours couvert d'acide, est moins exposé que les parois aux variations de température ; il est d'ailleurs rapidement protégé par une couche de sulfate de plomb. Le fond n'est attaqué que si, par négligence, on laisse arriver de l'acide nitrique dans le bain d'acide.

Travail du plomb. — Nous avons vu que l'alliage du plomb avec l'étain est assez rapidement attaqué par l'acide sulfurique chaud ; aussi, tant qu'on n'a pas su souder le plomb sur lui-même, les chambres demandaient-elles des réparations très fréquentes. Pour éviter les ennuis et les pertes qui en résultaient, on s'était décidé à ne pas souder les joints horizontaux, on les repliait l'un sur l'autre en crochet, et on aplatissait le rebord au maillet. Quand ce travail était bien exécuté, on obtenait un joint aussi étanche qu'une soudure, mais la dépense de plomb était considérable (fig. 1, pl. XVII).

Maintenant on recourt toujours à la soudure *autogène*, inventée par Desbassyns de Richemond. Dans toutes les fabriques d'acide sulfurique, les plombiers sont habitués à ce travail, et arrivent à obtenir couramment des joints plus solides que la feuille même.

Outre les outils ordinaires du plombier, râpes, grattoirs, couteaux, emboutissoirs et scie à plomb, on emploie les trois ustensiles représentés figures 2, 3 et 5, pl. XVII.

1^o Un générateur d'hydrogène consistant en un réservoir de plomb épais, consolidé sur des planchettes de bois ou des bandes de fer et divisé en deux compartiments par une cloison horizontale renforcée.

Sur le double fond perforé *aa* du compartiment inférieur A, on introduit par l'ouverture *b*, munie d'un bouchon à vis, des rognures de zinc. De l'acide sulfurique étendu est versé par l'ouverture *c* dans le compartiment supérieur B. Les deux compartiments communiquent par un tuyau *d* vertical descendant sous le faux-fond. Enfin le compartiment inférieur est muni d'un robinet *e* pour l'échappement du gaz, et d'une tubulure *f* fermée par un tampon pour la vidange.

Lorsque l'acide descend par le tuyau *d*, il attaque le zinc et dégage de l'hydrogène; si les ouvertures *b*, *e*, *f* sont fermées, le gaz refoule l'acide dans le compartiment supérieur et le dégagement cesse; mais l'appareil recommence à fonctionner dès qu'on ouvre le robinet *e*.

Il est bon de laver le gaz dans de l'eau, ou mieux dans du sulfate de cuivre, pour le purger de la buée acide et de l'hydrogène arsénié entraînés.

2° Un soufflet portatif, dont la partie supérieure B forme réservoir, de façon à transformer en courant continu le jet intermittent fourni par la partie inférieure A. On voit en *a* et en *b* les soupapes de ce soufflet. Il est manœuvré par un jeune ouvrier assis sur le couvercle et qui commande le mouvement du fond mobile au moyen d'une pédale ou du levier *c*. On voit en *d* l'orifice de sortie de l'air. On a généralement des soufflets de deux calibres, le plus fort pouvant desservir jusqu'à quatre plombiers.

Il est essentiel que le souffleur arrête le dégagement d'hydrogène dès que le plombier ferme les robinets de son chalumeau, sinon il peut se produire un mélange explosif dans le soufflet.

Pour toutes les pièces à souder en place, on ne peut se dispenser de ce soufflet, mais pour ce qui se construit à l'atelier, on peut faire une économie de main-d'œuvre en supprimant le souffleur, et se servant de l'air comprimé qui actionne les monte-acide après l'avoir détendu à une pression de 0^m,40 d'eau environ. On voit sur la planche XVII (fig. 4) un détendeur très facile à établir, et dont la construction ne demande pas d'explications.

3° Un chalumeau dans lequel l'air et le gaz sont amenés par des tuyaux en caoutchouc à deux branches séparées munies de robinets de réglage (fig. 5, pl. XVII). Suivant l'amplitude et la température de la flamme qu'il veut obtenir, le plombier règle l'intensité du courant des deux gaz. Le corps portant les robinets est relié par un caoutchouc épais et étroit au corps du chalumeau proprement dit, consistant en un tube de cuivre de petit diamètre recourbé à l'extrémité et sur lequel on peut raccorder des ajutages de grosseurs diverses. La maison *Enfer* de Paris livre des chalumeaux de plombier de qualité irréprochable.

La soudure autogène la plus facile est celle qui consiste à souder deux feuilles à plat l'une sur l'autre. A moins que les deux feuilles n'aient une forte épaisseur, ou que la soudure n'ait pas besoin d'une grande solidité, on ne doit jamais se contenter de juxtaposer les deux lames, il faut qu'une des feuilles de plomb déborde d'au moins 2 centimètres sur l'autre. Le plombier nettoie au grattoir les deux parties à souder, puis il applique d'un coup la feuille supérieure sur l'autre et dirige le dard du chalumeau, long de 6 à 7 centimètres, sur le point de contact, de façon à fondre le plomb qui fait corps avec la feuille inférieure;

L'adhérence produite, il relève vivement le dard, puis continue immédiatement à côté en fondant simultanément la tranche de la feuille supérieure, une petite épaisseur de la feuille inférieure et l'extrémité d'une baguette de plomb qui donne des gouttes fluides venant *renforcer* la soudure. Ce travail demande une certaine habileté, et beaucoup de conscience et d'attention. Si les parties à souder ne sont pas bien décapées, la soudure ne prend pas; si le plombier travaille trop vite, le métal fondu ne fait pas corps avec la feuille inférieure trop froide, et la soudure fuit ou se crevasse; s'il laisse trop longtemps le dard au même point, la feuille inférieure est percée. Il faut donc que le chalumeau soit déplacé juste au moment où le plomb est assez chaud pour que la feuille inférieure commence à entrer en fusion. Toutefois, des plombiers exercés n'ont pas besoin, en faisant la soudure à *plat*, de relever le chalumeau et progressent d'un mouvement continu. On peut compter qu'un bon ouvrier fait environ 7 mètres de soudure à plat par heure sur des feuilles de trois à quatre millimètres d'épaisseur.

Si les feuilles sont plus minces, le travail est naturellement plus délicat, parce qu'il y a plus de danger de fondre la feuille inférieure. Mais la plus grande difficulté consiste à souder deux feuilles de plomb très épaisses quand elles ne doivent pas présenter de recouvrement. C'est le cas des feuilles employées pour former la cuvette d'un Glover, lorsque la dimension de celui-ci ne permet pas d'en trouver en fabrique d'assez larges pour que cette cuvette soit d'une seule pièce. On trouve indiqué dans quelques ouvrages de tailler en biseau les bords des deux feuilles juxtaposées aussi soigneusement que possible, et de couler dans la rigole ainsi obtenue du plomb très chaud. Ce procédé n'est pas assez sûr; nous préférons beaucoup tailler, comme il est dit ci-dessus, les deux bords, puis échauffer le plomb, au voisinage de la soudure, par le contact de barres de fer chaudes, et déterminer au chalumeau un commencement de fusion des deux tranches; le plomb fondu forme un petit bourrelet qui rejoint les deux feuilles; ensuite on bouche la fente en fondant simultanément au chalumeau les deux bords et faisant couler une grosse lame de plomb exposée à la flamme. L'opération ainsi conduite présente de plus grandes garanties.

Dans tous les cas, il est bon, pour assurer la soudure, de la repasser, c'est-à-dire de refondre le bourrelet formé pour qu'il soit bien homogène et que ses bords se marient avec les deux feuilles. Si le plomb est épais, la soudure doit être repassée dessus et dessous.

Lorsque les deux feuilles à souder sont verticales, l'opération devient délicate et demande un ouvrier exercé. On conçoit que le plomb fondu et très fluide tend à couler entre les deux feuilles; on ne peut donc plus faire usage de la baguette, pour épaissir la soudure. Il faut que l'ouvrier tire tout le plomb fondu de l'arête de la feuille supérieure, et détermine un commencement de fusion de la feuille inférieure pour assurer l'adhérence, mais qu'il relève son chalumeau juste au moment où le plomb va être assez fluide pour couler au delà des gouttes déjà solidifiées. Le travail doit donc être intermittent et fait de bas en haut, d'où le nom de soudure montante. Un bon ouvrier fait environ 3 mètres à l'heure de ce genre de soudure sur du plomb de 3 à 4 millim. d'épaisseur.

On conçoit, d'après ce qui vient d'être dit, qu'il est à peu près impossible de faire au plomb pur une soudure d'une certaine longueur suivant une courbe convexe vers la terre. Il faut donc recourir à quelques artifices pour souder des tuyaux horizontaux ou peu inclinés.

Si ces tuyaux sont de petit diamètre, on relève l'extrémité de l'un d'eux de façon à la rendre presque horizontale, on l'évase au moyen de l'emboutissoir (fig. 6, pl. XVII), puis on la décape soigneusement au grattoir courbe, et on y engage l'extrémité apointie et décapée de l'autre tuyau et on fait une soudure à godet en s'aidant d'une baguette de plomb tenue dans le dard du chalumeau.

Mais si les tuyaux sont de gros diamètre ou si on ne peut les déplacer, on pratique, à la partie supérieure de chacun, une échancrure suffisante pour le passage de la main armée du chalumeau, on emboutit et décape le tuyau A (fig. 7, pl. XVII), on y introduit le tuyau B, et, par l'ouverture béante restant entre les deux tuyaux, on fait une soudure intérieure sur tout le demi-cercle inférieur, puis on recouvre l'ouverture par une plaque de plomb C que l'on soude facilement à l'extérieur.

On a souvent à raccorder un gros tuyau avec une surface verticale. Si l'on a accès sur la face opposée de la feuille de plomb, on pratique dans la feuille un trou circulaire d'un diamètre inférieur à celui du tuyau, et on emboutit les bords de l'ouverture jusqu'à ce que le tuyau y entre à frottement. On fixe alors le tuyau dont les bords sont décapés et coupés en biais de façon qu'en *a* le bord repose sur la partie emboutie de la feuille, tandis que de *b* jusqu'en haut le bord du tuyau est rabattu sur le rideau. On commence la soudure en *a*, le dard du chalumeau attaquant le bord du tuyau pour former le bourrelet, on continue ainsi de chaque côté jusqu'en *b*; à partir de là, on achève le joint comme pour une soudure horizontale, en attaquant la feuille (pl. XVII, fig. 8).

Si l'on n'a accès que sur la face extérieure, ou si l'on veut avoir la soudure du même côté que le tuyau, on commence par rapporter à l'extrémité de celui-ci une collerette C, découpée en forme de cœur, puis, outre l'ouverture correspondant au calibre du tuyau, on pratique en dessous une fente horizontale *ab* où l'on engage la pointe de la collerette, on rapproche les lèvres de la fente sur la collerette, et on commence la soudure par les lèvres de cette fente, pour remonter de là le long des bords de la collerette (pl. XVII, fig. 9).

Ce procédé est très souvent adopté pour rapporter un tuyau sur une chambre de plomb sans arrêter celle-ci. Pour cela, on trace profondément au compas le contour de l'ouverture, de façon à ce que la rainure obtenue occupe sensiblement l'épaisseur du rideau, on soude le tuyau; puis, tout étant prêt, on perce un regard dans la partie supérieure du tuyau pour achever de démasquer l'ouverture et on fait tomber le lambeau de plomb dans la chambre; il ne reste plus qu'à reboucher le regard, ce qui ne présente aucune difficulté. On peut éviter toute fuite à ce moment, en disposant sur les bords de l'échancrure du mastic de céruse et d'amianté, sur lequel on s'empresse de battre le couvre-joint. Dans ce cas, celui-ci doit être notablement plus large que l'échancrure.

S'il s'agit de souder ainsi sur une chambre en marche une communication un peu large, l'ouvrier pourrait être gêné pendant qu'il soude les lèvres de la première fente nécessaire dans le procédé ci-dessus. On soude alors sur le

rideau une feuille de plomb *ab* (pl. XVII, fig. 10) par son bord supérieur, puis on la replie sur elle-même, et l'on a ainsi une rigole dans laquelle on peut fixer le bord embouti du tuyau, on l'y soude et on achève comme ci-dessus.

Établissement des rideaux. — Dans un certain nombre d'usines, on lève séparément chaque feuille de plomb, puis on les soude dans leur position verticale. Ces soudures verticales sont moins bonnes et plus coûteuses que les soudures horizontales, aussi les évite-t-on, autant que possible, dans une construction soignée.

Nous avons vu des chambres construites de la façon suivante : deux ou trois feuilles de plomb étaient soudées horizontalement sur l'échafaudage destiné à établir le ciel. Cet échafaudage était moins large que les chambres et laissait de chaque côté entre lui et les parois un vide d'une cinquantaine de centimètres que l'on pouvait boucher par un plancher volant établi sur des chevrons coulissant sur les chevalets.

Les feuilles soudées étaient roulées de nouveau sur une pièce de bois rond et amenées sur le plancher volant le long de la sablière haute. On introduisait sous le rouleau trois ou quatre forts cordages fixés à la charpente par le bout voisin de la sablière et formant des tours morts à l'extrémité opposée, puis, la partie libre du rideau étant clouée sur la sablière, des hommes raidissaient le bout des cordages; on retirait la partie volante de l'échafaudage, et on laissait peu à peu descendre le plomb, qui se déroulait à mesure qu'on laissait filer les cordages. Lorsque le rouleau arrivait à 2 mètres du plancher, on lâchait tout pour que la secousse raidit le rideau. On conçoit que cette manœuvre, dangereuse pour les ouvriers, fatiguait le métal, qui risquait fort d'être affaibli au voisinage de la sablière. De plus, toutes les soudures étaient forcément à l'intérieur de la chambre, ce qui en rendait les réparations difficiles.

Dans beaucoup d'usines, on emploie le procédé suivant, qui a, comme le précédent, l'inconvénient d'exiger que les soudures soient intérieures.

On étale sur le plancher de la chambre deux ou trois feuilles de plomb, la face qui doit être extérieure en bas. A une trentaine de centimètres du rebord supérieur, on fixe par des attaches de plomb provisoires une forte pièce de bois rond, de sorte que, lorsqu'on soulève celle-ci au moyen de palans, toute la paroi suit en glissant sur le plancher et vient se mettre en place.

Cette méthode est très employée lorsqu'il s'agit de soulever des rideaux de plomb dans un espace qui ne permet pas de dérouler les rideaux à plat, comme dans les procédés suivants, c'est-à-dire quand la largeur du vaisseau est moindre que sa hauteur. On peut ainsi lever facilement 3000 kilogrammes de plomb et même plus.

On recourt à une variante de ce procédé (pl. XVII, fig. 11) pour monter les rideaux des têtes de chambre, même quand on emploie pour le restant la méthode indiquée plus loin; mais, si l'on tient à avoir les soudures extérieures et à poser d'avance toutes les attaches, on fixe la pièce de bois amarrée aux palans à l'extrémité des rouleaux la plus éloignée de la sablière, et on attache à cette pièce des cordes de retraite pour la guider. Lorsque les palans

commencent à agir, les cordes de retraite étant convenablement tendues, empêchent la pièce de bois de glisser sur les plombs et l'obligent à s'élever obliquement : on arrive ainsi à soulever tout le rideau, qui vient peu à peu se suspendre dans sa position définitive, la face supérieure à l'extérieur de la chambre.

En Angleterre on emploie depuis longtemps un procédé qui se généralise de plus en plus sur le continent, mais qui exige l'emploi d'un échafaudage volant et qui force à donner aux chambres plus de largeur que de hauteur (pl. XVII, fig. 12).

L'échafaudage représente une partie de la charpente de la chambre rabattue sur un plan horizontal ; il consiste donc en deux sablières très fortes et une série de poteaux solidement assemblés les reliant. Sur ces poteaux est fixé un plancher soigneusement dressé. Cet échafaudage a donc pour dimension transversale à la chambre la hauteur même de la chambre, et comme longueur trois fois la largeur adoptée pour une feuille de plomb, plus un léger rebord. On déroule sur ce plancher mobile trois feuilles l'une à côté de l'autre, et précisément en face de l'emplacement qu'elles doivent occuper ; ces feuilles empiètent l'une sur l'autre, de la largeur voulue pour les soudures ; on soude les feuilles et toutes les attaches, puis on fixe avec quelques clous le bord commun supérieur sur la tranche du plancher mobile. La sablière correspondant au bas du rideau est solidement amarrée aux potelets de la face opposée, puis, avec des palans actionnés par deux treuils, on soulève le plancher qui pivote autour de son arête inférieure et vient présenter les plombs à leur position définitive. On fixe alors toutes les attaches et il ne reste plus qu'à redescendre l'échafaudage pour recommencer la même opération. Généralement, avant de le déplacer, on lève, par la même manœuvre, la partie correspondante de la paroi opposée. On conçoit que, le plomb, étant soulevé sans subir aucun mouvement, est beaucoup moins fatigué que par les procédés précédents.

Les coins sont faits d'une seule largeur et arrondis. Il vaut mieux, pour éviter une soudure, les faire en ramenant dans la partie arrondie les extrémités des parois latérales et de la paroi de tête.

Autrefois le haut des parois était replié de 15 centimètres environ sur la sablière supérieure (pl. XVII, fig. 14). On utilisait ainsi tout le vide de la charpente, puisque le ciel de la chambre était au niveau de la face supérieure de la sablière ; mais cette disposition était très défectueuse. En effet, le plomb était appliqué contre du bois précisément à la partie la plus chaude ; il se perçait au bout de quelque temps et les fuites se produisaient le long d'une des pièces de charpente les plus difficiles à remplacer ; le changement du plomb était encore plus pénible. On cherchait à éviter cet inconvénient en débardant la sablière, mais ce n'était qu'un palliatif.

Aujourd'hui on évite tout contact entre les rideaux et la sablière haute. Pour cela, on fixe par des attaches (pl. XVI, fig. 7) une tringle de fer rond à une dizaine de centimètres du haut du rideau, et le bord de celui-ci, replié plus tard vers l'intérieur, vient se souder sur le ciel. La tringle est suspendue par des crochets à une pièce de bois courant au-dessus du ciel. De plus, en vue des réparations ultérieures, on arrête le haut du rideau à 5 ou 6 centimètres

du dessous de la sablière haute, de façon que le chalumeau du plombier ait accès partout.

Le bas du rideau s'arrête à 4 ou 5 centimètres du plancher de la chambre.

Les attaches intermédiaires ont des dispositions différentes suivant le type adopté pour la charpente.

Dans quelques usines, on les supprime complètement; le rideau est simplement suspendu en haut, et maintenu par des guides à une distance fixe des poteaux. Ces guides consistent en lames de plomb larges de 5 centimètres environ et épaisses de 4 ou 5 millimètres (fig. 3, pl. XVI), soudées sur la paroi et qui viennent s'appliquer sur la face du poteau. Là elles sont percées d'une fente verticale longue de 5 à 6 centimètres. A la partie inférieure de cette sorte de glissière on plante un clou à large tête, de sorte que la paroi peut s'abaisser dans sa dilatation, mais ne peut ni se rapprocher, ni s'écarter du poteau. Comme le plomb est un métal mou, surtout à la température assez élevée des chambres de tête, nous doutons qu'il soit prudent de suspendre ainsi des rideaux de 7 à 9 mètres de hauteur sans supports intermédiaires. En tout cas, l'expérience n'est pas assez longue pour que nous puissions recommander ce dispositif.

Dans un ordre d'idées opposé, on soude parfois sur toute la hauteur de la chambre des bandes verticales que l'on cloue aux poteaux; ce système ne laisse pas de jeu au métal et doit faire plier et déchirer les rideaux.

Moins recommandable encore nous paraît être le procédé indiqué par M. Scheurer-Kestner¹ (pl. XVII, fig. 16). Il consiste à souder les feuilles entre elles en les faisant croiser d'une certaine quantité. Le bord libre est ensuite soulevé et appliqué contre les poteaux. La soudure est, dans ce cas, à l'intérieur et au voisinage du poteau, c'est-à-dire dans des conditions défavorables, et, quand elle vient à fuir, il faut enlever le morceau pour rapporter une pièce.

Le plus souvent, quand il n'y a pas d'entretoises horizontales, on fixe sur le rideau des attaches de 20 à 30 centimètres de hauteur (pl. XVII, fig. 15) que l'on vient clouer sur les poteaux. Ces attaches alternent d'un côté à l'autre du poteau à une distance de 1^m, à 1^m,30. Le plomb n'a donc pas de jeu dans le sens de la hauteur; aussi, dans les chambres très chaudes, les attaches sont souvent arrachées ou déterminent la déchirure du rideau.

Nous pensons donc que le mieux est d'employer des attaches horizontales suffisamment longues et clouées sur des entretoises assez rapprochées de la paroi (pl. XVI, fig. 3) pour que la traction exercée par elles dans le sens horizontal soit très faible. Dans une chambre de tête, où la température atteignait normalement 95° à 15 centimètres de la paroi, soit environ 76° à la paroi même, nous n'avons observé au bout d'un an aucune déchirure au voisinage de ces attaches. On peut leur donner 20 centimètres de largeur et les écarter de 35 à 40 centimètres. En aucun cas l'entretoise ne doit être appliquée contre le plomb. Aussi les dispositions indiquées dans plusieurs ouvrages et reproduites fig. 14, 18, 19, pl. XVII, sont-elles à rejeter.

Nous avons vu d'anciennes chambres dans lesquelles les feuilles avaient été

1. Dictionnaire de Wurtz, t. III, p. 146.

soudées horizontalement (fig. 17, pl. XVII), en les faisant croiser d'une dizaine de centimètres, et le rebord libre était cloué sur des traverses en bois rond entretoisant les poteaux. Le plomb était ainsi collé contre le bois, et naturellement toutes les fuites se produisaient aux points réellement inaccessibles; la charpente était perdue avant que les plombs fussent usés. Chaque fuite nécessitait le démontage d'une entretoise; et, comme on ne pouvait atteindre la soudure, il fallait couper le rebord libre pour venir rapporter un morceau recouvrant l'ancienne soudure. On en revenait donc après coup au système des attaches isolées, mais quand bois et plomb étaient altérés profondément.

Établissement du ciel de la chambre. — Les parois étant suspendues, on procède à l'établissement du ciel ou plafond. Pour cela, on dresse à l'intérieur de la chambre un échafaudage mobile consistant en trois chevalets entretoisés entre eux, et supportant des chevrons sur lesquels est légèrement cloué un plancher bien dressé. La hauteur de l'échafaudage doit être inférieure d'environ 40 centimètres à celle de la chambre, la largeur très peu inférieure à la largeur de celle-ci, et la longueur supérieure de 0^m,50 environ à celle des tables de plomb.

Au moyen de rouleaux bien égaux, on amène l'échafaudage en place, puis on le soulève avec des crics et on le cale exactement à la hauteur du ciel. On y monte alors les rouleaux de plomb, que l'on soude entre eux et sur le rebord supérieur des rideaux, puis on soude les attaches et on suspend la partie de ciel ainsi construite. On redescend alors l'échafaudage sur ses rouleaux pour aller recommencer plus loin la même opération.

Dans beaucoup d'usines, les attaches sont triangulaires et larges à la base de 0^m,30; elles sont alternativement clouées sur les deux faces de poutrelles de champ reposant aux deux extrémités sur les sablières de la chambre. Pour une largeur de chambre de 6 à 8 mètres, ces poutrelles ont généralement 0^m,075 à 0^m,10, sur 0^m,275 à 0^m,300. Leur écartement est de 0^m,40 à 0^m,45. Elles sont reliées par quelques planches qui forment passage et empêchent le déversement. Les attaches sont espacées de 0^m,45 et fixées avec 5 clous (pl. XVII, fig. 13).

Comme le ciel des chambres est la face la plus chaude, il est bon de rendre le rayonnement aussi aisé que possible : les poutrelles ne doivent jamais reposer sur le plomb. Le mieux est même d'éloigner complètement les poutrelles, et de fixer par des bandes de plomb, à peu de distance du ciel, des tiges de fer rond de 20 à 25 millimètres que des crochets viennent suspendre à des poutrelles reposant sur des poutres maitresses écartées de 4 à 5 mètres (pl. XVII, fig. 7 et 7 bis). On peut, sans grand inconvénient, faire jouer aux entrants le rôle de poutres maitresses.

Établissement du fond de la chambre. — Pour éviter tout accident pendant la construction, on n'établit le fond de la chambre qu'en dernier lieu.

Le fond est rarement soudé aux parois verticales. Le plus souvent, il forme une véritable cuvette dans laquelle plongent les rideaux, et l'acide constitue un joint hydraulique. Cette disposition coûte un peu plus de plomb que la précédente, mais présente le grand avantage de laisser aux parois la faculté de se

dilater librement, ce qui évite des déchirures, et, de plus, si des suintements se produisent sur la paroi verticale, l'acide est recueilli dans la cuvette au lieu d'aller brûler le plancher.

Les bords de la cuvette se relèvent généralement de 0^m,40 à 0^m,45 au-dessus du fond; ils sont consolidés par une forte planche de 0^m,035 d'épaisseur ayant 0^m,35 à 0^m,40 de hauteur. Il est mauvais de rabattre le plomb sur la planche, parce qu'alors l'acide monte par capillarité le long du plomb, grâce aux poussières qui s'y accumulent, et vient couler en dehors. Une bonne précaution consiste à isoler le plomb du bois par des liteaux à plafond, laissant autant de vide que de plein, pour ménager une couche d'air qui refroidit le métal (pl. XVI, fig. 6). Il convient également de poser de petites baguettes de plomb très courtes à cheval sur le bord de la cuvette pour en éloigner le rideau, et empêcher l'acide de monter par capillarité entre les deux surfaces métalliques.

Généralement, le bord de la cuvette est formé d'une longue bande de plomb large de 0^m,70 pliée et soudée aux feuilles du fond. On a ainsi à faire de chaque côté une soudure de plus, mais le travail est beaucoup plus facile.

Vérification de la chambre. — Avant de livrer la chambre à la fabrication, il est essentiel de s'assurer qu'il n'y a aucune fuite dans la cuvette, les parties aériennes peuvent toujours être réparées en marche. Aussi, après avoir fait soigneusement balayer l'intérieur, couvre-t-on le fond d'une couche d'eau d'environ 10 centimètres: si, au bout de deux ou trois jours, on ne reconnaît aucun suintement par l'inspection de la face inférieure du plancher, on retire l'eau, qui achève d'entraîner les dernières impuretés, et on introduit de l'acide. Il est bon d'attendre encore deux ou trois jours avant de se prononcer, parce que l'acide peut dissoudre des impuretés qui bouchaient des fuites et suinter là où l'eau n'avait pas pénétré.

Réparations en cour de marche. — Le fabricant doit bien se pénétrer de l'idée qu'une réparation ne doit jamais être différée, si petite qu'elle soit. La surveillance doit donc être fréquente et minutieuse: elle doit surtout porter sur la propreté du ciel, sur les attaches, les joints entre les tuyaux et les parois, sur les pièces de bois exposées à l'acide.

Les réparations aux rideaux et au ciel sont relativement faciles. Il suffit, pour faire une soudure, de chauffer assez fort au chalumeau la partie à ressouder pour vaporiser l'acide; on peut ensuite travailler comme sur du plomb neuf.

Ce qui s'use généralement le plus vite dans une chambre, c'est le ciel, puis les parois de tête. On peut souvent boucher les fuites de la cuvette de la façon suivante: on détermine exactement le point où se produit le suintement, puis on perce le ciel verticalement au-dessus de ce point, et on verse une forte quantité de plâtre, ou mieux encore d'un mélange de pyrite crue et de pyrite grillée: ce mélange très dense tombe immédiatement au fond et durcit rapidement. Cette réparation sommaire aveugle souvent une fuite pour plusieurs années. Si la perte est trop considérable pour être ainsi arrêtée, il faut faire baisser le plus vite possible le niveau de l'acide dans la chambre, puis on

arrête l'appareil et on perce au bout de quelques heures des trous dans les parois et le ciel pour laisser rentrer l'air. Dès que l'atmosphère est respirable, un ouvrier entre avec des bottes de plomb, établit avec du plâtre un batardeau autour du point endommagé, nettoie la place et bouche la fuite. Il faut faire son possible pour remettre l'appareil en route avant que les fours soient trop refroidis. Généralement, quand un arrêt ne dure pas plus de 72 heures, la reprise des fours est assez facile; il est, cependant, souvent bon d'ajouter un peu de soufre aux premières charges.

Quand une chambre est usée, on tire l'acide, puis on vide la boue dans un petit bassin grossièrement préparé en dessous. Le sulfate de plomb recueilli est lavé et on utilise comme on peut les eaux acides, puis la matière séchée est revendue, comme les vieux plombs, aux métallurgistes.

Une chambre bien établie et bien entretenue doit durer de dix à quinze ans, nous en connaissons de beaucoup plus anciennes. La charpente doit pouvoir résister sans grandes réparations à deux ou trois changements de plomb.

2^e DIVISION

ACCESSOIRES DES CHAMBRES DE PLOMB

Pour extraire l'acide des chambres, on n'emploie pas de robinets, parce que ceux-ci pourraient être obstrués par du sulfate de plomb, et que, les manœuvrant souvent, on ferait gercer la soudure de leur tuyau avec la paroi.

Bénitiers. — La figure 20, pl. XVII, montre une disposition très simple qui remplace avantageusement les robinets. On établit à côté de la chambre une caisse en plomb (bénitier), qui communique avec le fond de la chambre par un tuyau *ab* dont l'extrémité *b* fait saillie au-dessus du fond pour éviter que l'acide entraîne des boues de sulfate de plomb qui viendraient boucher le tuyau. Pour rendre accessible l'orifice *b*, on pratique un renfoncement dans le rideau de la chambre, sur une hauteur d'environ un mètre, de façon à permettre d'engager un tampon dans l'orifice afin d'intercepter la communication de la chambre avec le bénitier en cas de besoin. Du fond du bénitier partent des tuyaux aboutissant aux réservoirs à alimenter; chacun de ces tuyaux est garni, à sa partie supérieure, d'une matrice en plomb durci (plomb avec $\frac{1}{10}$ d'antimoine). Lorsqu'on veut arrêter l'écoulement, on bouche le tuyau, en engageant dans la matrice un tampon conique de même métal, emmanché à une tige de fer garnie de plomb. (Ces tiges se font en enfonçant une tige de fer ronde à frottement dans un tuyau de plomb que l'on soude ensuite à l'extrémité). Souvent on économise la matrice; on se contente alors d'emboutir soigneusement l'extrémité du tuyau, et on fait l'obturation en engageant dans cette extrémité un tampon conique de plomb garni extérieurement d'un bout de tuyau de caoutchouc posé de force.

On ferme quelquefois l'extrémité inférieure du tuyau par un robinet. Génér-

ralement, on emploie à cet usage des robinets en alliage de plomb et d'antimoine, mais ce métal aigre grippe facilement et il en résulte des fuites désagréables. Aussi, dans quelques usines, emploie-t-on de préférence des robinets en grès bien rodés. Ces robinets sont posés au soufre dans un bout de tuyau de plomb, et une bride de plomb les entoure pour les consolider. De même que les robinets en alliage, ils ne peuvent avoir d'écrou pour retenir la clef ; on conçoit qu'une fausse manœuvre peut faire sauter la clef et entraîner des accidents graves : aussi convient-il de rendre la clef fixe en la serrant contre le boisseau par deux brides de cuivre réunies par une soudure. La bride supérieure est naturellement en deux pièces ressoudées pour permettre le passage de la tête de la clef.

On profite des bénitiers pour jauger la hauteur de l'acide dans la chambre. Pour cela, on se contente de plonger verticalement dans le bain une règle de plomb graduée. Quand on veut une mesure plus exacte, il convient de remplacer la règle de plomb par une petite tige de sapin rabotée. La surface nette du bois devient immédiatement noire ou verte dans la partie mouillée ; on fait de suite une encoche correspondant au niveau de l'acide, et l'on a ainsi un témoin très fidèle qui permet d'apprécier des variations de niveau de 1 millimètre. Il est bon de faire la mesure en plusieurs points.

Des bénitiers analogues, placés en tête des chambres, permettent de les mettre en communication.

Tubulures pour les prises d'échantillons. — Pour apprécier le degré de l'acide contenu dans chaque chambre, on prend quelquefois l'acide dans les bénitiers. Cette mesure n'est exacte que si le bénitier peut être vidé entièrement, autrement on est exposé à opérer sur de l'acide stagnant. Le mieux est de poser sur le rideau de la chambre, un peu en dessus du bord de la cuvette, des tubulures inclinées, normalement fermées par un tampon de grès garni de caoutchouc. Ces tubulures permettent de puiser l'acide dans l'intérieur même de la chambre, au moyen d'une sonde à extrémité soigneusement arrondie. La sonde doit être plongée lentement et d'un mouvement uniforme pour prélever un échantillon moyen, car il y a souvent des différences de densité sensibles entre les couches d'acide superposées.

Échantillons de la production actuelle. — Il est essentiel d'avoir à chaque instant un contrôle de la quantité et du degré de l'acide qui ruisselle le long des parois de la chambre. Pour cela, on soude à l'intérieur du rideau une lame de plomb formant rigole avec le plomb de la paroi (pl. XVII, fig. 21). Cette rigole aboutit à une petite poche soudée à la paroi et communiquant par un petit trou avec une poche pareille munie d'un bec soudée à l'extérieur. L'acide s'écoule ainsi en formant joint hydraulique. Il vaut mieux adopter cette disposition que de souder au bas de la rigole un petit tube courbé en S et faisant saillie en dehors, car ce petit tube se bouche facilement.

L'acide s'écoule dans une éprouvette en plomb A, par le tube le plus étroit, déplace le contenu du gros tube où flotte un aréomètre et déborde dans la cuvette C, d'où un tuyau le ramène dans la chambre. Il est essentiel de vérifier

fréquemment les aréomètres, car le verre est lentement attaqué par l'acide et l'instrument devenu plus léger accuse des degrés trop élevés.

On conçoit qu'il y a avantage à donner un grand développement à ces gouttières pour que le contenu de l'éprouvette se renouvelle rapidement. Avec des gouttières de six mètres, le renouvellement se fait en quelques minutes et l'on peut considérer le degré lu comme représentant exactement le degré de l'acide actuellement existant sur la paroi. Il est bon que toutes les gouttières aient le même développement. Cela permet de comparer le rendement aux différents points.

L'acide qui se condense à l'intérieur de la chambre est plus concentré et n'a pas la même composition que celui qui ruisselle sur la paroi : il peut y avoir avantage à l'étudier également d'une façon continue. Pour cela, on établit dans l'intérieur de la chambre, à une certaine distance de la paroi, des cuvettes en grès (fig. 22, pl. XVII) dont le bec aboutit à un petit tuyau droit qui amène l'acide recueilli dans une poche pareille à celle qui est décrite ci-dessus. Ces cuvettes doivent être légèrement inclinées. Avec deux cuvettes de 50 décimètres carrés, juxtaposées, on n'obtient encore qu'un écoulement lent. Aussi préférons-nous n'employer ces témoins intérieurs que comme contrôle et régler la marche de l'appareil au moyen des témoins extérieurs.

Thermomètres. — L'oxydation de l'acide sulfureux étant un phénomène exothermique, on conçoit que l'observation de la température d'une section déterminée d'une chambre donne des indications précises sur les variations du travail chimique qui peuvent s'y produire. Les indications du thermomètre sont même plus rapides que celles des *témoins*. Il est donc bon de placer un thermomètre en tête et en queue de chaque chambre, et surtout en queue de la dernière chambre : c'est ce thermomètre qui fournit les renseignements les plus utiles quand on le compare à un autre suspendu à proximité dans le couloir.

La production des chambres étant maximum en tête, et très faible dans le dernier quart, on conçoit que les gaz vont en se refroidissant à mesure qu'ils passent de la partie la plus active à la partie où la réaction s'achève. Ainsi leur température en queue sera d'autant plus voisine de la température extérieure que la zone de production maximum sera plus resserrée vers la tête, d'autant plus différente, au contraire, que les réactions seront plus ralenties en tête, et se porteront davantage dans la zone moyenne de l'appareil. Les variations de l'excès de température du tambour de queue sur la température extérieure traduisent donc avec une grande fidélité les modifications dans la marche de la tête de l'appareil, et préviennent l'observateur avant qu'un dérangement notable soit produit.

On emploie généralement des thermomètres à tige coudée dont le réservoir pénètre horizontalement dans la chambre. Il serait essentiel, lorsqu'on parle de la température d'une chambre, d'indiquer la distance exacte de la boule du thermomètre à la paroi voisine. Dans un appareil produisant 4 kilogrammes SO_2, HO par mètre cube, nous avons constaté une différence de 20° entre la température de la paroi même et celle d'une tranche distante de la paroi de 17 centimètres.

Manomètres. — Il est bon de contrôler en tête et en queue de l'appareil les pressions sous lesquelles se fait le mouvement des gaz. Le plus souvent on se contente d'employer un tube de verre coudé sous un angle obtus, de façon que les deux branches soient inclinées de $\frac{1}{10}$ sur l'horizon; ce tube est fixé contre une planchette sur laquelle est dessinée une échelle en millimètres. Dans le coude se trouve un peu d'eau alcoolisée dont le déplacement indique la pression. Une pression de 1 centimètre se traduit par une dénivellation de 5 millimètres dans chaque tube. Il est bon d'avoir une tubulure disposée d'avance en tête et en queue de l'appareil. Cette tubulure sert également aux analyses de gaz.

Le manomètre a une sensibilité double, si on lui donne la disposition indiquée pl. XVII, fig. 24 : la section de la boule étant très grande par rapport à celle du tube, le niveau y reste constant, et toute la dénivellation se produit dans le tube, par suite la sensibilité est double.

Lorsqu'on a besoin, pour quelques études spéciales, d'un manomètre plus précis, on peut en construire un très exact et à peu de frais de la façon suivante (pl. XVII, fig. 25). Une boîte de fer-blanc de 0^m,25 sur 0^m,15 porte à la partie supérieure une tubulure où est fixé, avec un bon bouchon, un tube de verre qu'on met en communication par un caoutchouc avec le vaisseau dont on veut mesurer la pression : sur une des faces latérales est une tubulure coudée de 2 à 3 centimètres de diamètre, dans laquelle est encastré un tube de verre de même diamètre s'élevant jusqu'au niveau du couvercle. Dans l'axe du tube se meut une tige terminée en pointe polie, portant une vis micrométrique. On fait affleurer la pointe au niveau de l'eau, on lit la division correspondante, puis on met le manomètre en relation avec la tubulure pratiquée sur la chambre, on rétablit le contact de la pointe avec l'eau, on lit la division de la vis micrométrique et la différence des lectures donne directement la différence de pression entre l'intérieur de la chambre et l'extérieur. Comme vis micrométrique, on emploie un calibre Palmer, tel que ceux qui servent à vérifier les épaisseurs des feuilles de plomb, à la tête duquel on a rapporté la pointe indiquée ci-dessus. Cet instrument portatif permet d'apprécier des différences de pression inférieures à $\frac{1}{10}$ de millimètre.

Regards. — Il est nécessaire de juger, par la couleur des gaz, du degré d'oxydation des produits nitreux. Pour cela, on établit des regards vitrés au moins sur les tuyaux de communication des chambres. Ces regards sont formés d'une coulisse en plomb rapportée sur le tuyau (fig. 23, pl. XVII), et dans laquelle on mastique une lame de verre avec du sulfate de plomb et du minium. Il y a naturellement une vitre de chaque côté du tuyau. Ces regards doivent être aussi bien éclairés que possible.

Il est quelquefois recommandé d'établir des regards de ce genre sur la dernière chambre, de façon à voir les gaz sous une grande épaisseur, ce qui rend évidemment plus sensibles les changements de nuance. Cependant cette précaution est généralement inutile.

Communications entre les chambres. — Les communications entre les

chambres sont établies au moyen de tuyaux en plomb. On leur donne généralement une section circulaire. D'habitude on fait les parties droites des tuyaux en enroulant une feuille de plomb autour d'un mandrin très légèrement conique formé par des liteaux cloués sur des cercles de bois. Pour éviter une trop grande résistance lorsqu'on extrait le mandrin du tuyau, on laisse entre les liteaux des intervalles égaux environ au tiers de leur largeur. Pour les coudes, il y a avantage à faire un mandrin représentant la moitié d'un secteur de tore si un grand nombre de coudes sont faits sur le même diamètre. Dans ce cas, un apprenti bat facilement une feuille de plomb de façon à lui faire adopter la forme du mandrin. Si l'on a peu de pièces identiques à faire, il vaut mieux les obtenir en emboutissant à coups de batte deux lames de plomb taillées dans une feuille ; ce travail demande un bon ouvrier. On trace sur la feuille de plomb un arc de cercle représentant la longueur de l'axe courbe du coude, et ayant son rayon, puis deux arcs concentriques au premier et ayant pour rayons le sien propre augmenté et diminué du quart du développement de la section droite, plus le recouvrement nécessaire à une soudure ; on découpe la feuille suivant ces arcs, puis, en la frappant à la batte, on l'emboutit peu à peu, en refoulant le métal jusqu'à donner au plomb la forme de la moitié d'un secteur de tore. Les deux gouttières ainsi obtenues successivement sont réunies par deux lignes de soudure.

On donne généralement 5 millimètres d'épaisseur aux tuyaux dans les parties horizontales, et dans les coudes, 3 à 4 dans les parties verticales moins exposées à se bosseler. Les parties horizontales sont frêtées de place en place par des colliers en fer qui s'opposent à toute déformation. Ces colliers se font en fer plat de 30 millimètres sur 10. Ils sont reliés sur tout leur pourtour au tuyau par une bande de plomb qui assure la constance de sa forme et en même temps protège le collier contre les émanations acides. Les colliers sont généralement disposés tous les 75 centimètres. Les tuyaux horizontaux sont généralement suspendus par des attaches descendant de pièces de charpente ou par des chantiers ; ce dernier dispositif est moins bon, parce que les chantiers finissent toujours par être brûlés et gênent beaucoup lors des réparations.

La figure 10 (pl. XVII) montre un tuyau vertical soutenu sur un collier en fer à son passage devant une pièce de charpente. La figure 8 (pl. XVII) montre un tuyau soutenu dans des conditions analogues par une console en bois.

Pour déterminer le diamètre minimum à donner aux tuyaux de communication, on calculera, d'après le tableau de la page 72 et la combustion prévue, le volume maximum des gaz qui doivent traverser ces tuyaux, en tenant compte des températures probables et du degré de l'acide qui se formera dans la région du tuyau ; on se fixera, d'après les circonstances, la perte de charge admissible dans le tuyau et on choisira parmi les nombres de la table de Clegg (page 35) ceux qui se rapprochent le plus du débit cherché pour la longueur et la perte de charge données, et on conclura le diamètre.

Comme on a toujours à craindre les mauvais effets d'un manque de tirage provenant d'un défaut de construction, il vaudra mieux forcer les dimensions indiquées par ce tableau, sauf à introduire dans le tube de sortie un diaphragme servant de régulateur.

La figure 23, pl. XVII représente ce diaphragme associé avec une lanterne. C'est un petit parallélépipède en plomb de 70 à 80 centimètres de côté, formant un renflement sur le tuyau de sortie. Les deux faces verticales les mieux disposées pour l'éclairage sont constituées par deux lames de verre; une autre est pleine, et la quatrième porte une glissière en plomb, dans laquelle est lutée une feuille de plomb un peu épaisse formant porte.

Ce tambour est divisé en deux compartiments au-dessous des regards, par un diaphragme percé de trous. La somme des sections de ces trous doit être égale à la section du tuyau; et, suivant les besoins, on augmente ou on diminue le tirage en couvrant un plus ou moins grand nombre d'ouvertures avec de petits disques de plomb que l'on manœuvre par la porte au moyen d'un crochet.

Un manomètre sensible doit être placé sur le tuyau avant le diaphragme, pour que le surveillant puisse se rendre compte de l'effet produit.

3^e DIVISION

DISPOSITIONS GÉNÉRALES DES CHAMBRES DE PLOMB

Il n'y a jusqu'ici rien de bien défini en ce qui concerne les dispositions générales des chambres de plomb; non seulement l'arrangement diffère d'une usine à l'autre, mais souvent aussi d'un appareil à l'autre dans une même usine.

Section transversale des chambres. — Nous sommes obligé de reconnaître que sur ce point on s'est laissé guider soit par des idées préconçues, soit par la simple routine, et nous pensons qu'il y a de grands progrès et de nombreuses études à faire avant qu'on fixe le type le plus avantageux et le plus économique.

Le seul point sur lequel on soit bien d'accord, c'est qu'il convient d'adopter la forme d'un parallélépipède allongé qui permet aux gaz de se mélanger lentement pendant leur mouvement de progression, et qui donne une surface suffisante pour que le rayonnement des parois fasse équilibre au dégagement de chaleur produit par les réactions chimiques.

Nous reviendrons en détail dans le chapitre consacré à la théorie de la fabrication sur cette question. Nous nous bornerons ici à rappeler et à discuter les opinions ayant cours.

L'attention a dû être fixée, presque dès le début, par le ruissellement abondant de l'acide sulfurique sur les parois des appareils, et on en a déduit une notion fautive : à savoir, qu'on avait affaire à une véritable condensation, et on a cherché à faciliter celle-ci en développant les surfaces. Considérés à ce point de vue, les essais faits pour faciliter la marche des chambres par une augmentation des surfaces métalliques doivent être toujours infructueux, car l'acide sulfurique ne peut exister à l'état de vapeur en aucun point des chambres.

D'ailleurs les appareils ordinaires devraient donner un rendement plus élevé par un grand froid qu'à la température moyenne, et tous les fabricants savent que ce n'est pas le cas. Mais un appareil étudié de façon à proportionner le rayonnement des surfaces à l'intensité des réactions nous paraît devoir donner des résultats avantageux, ainsi que nous espérons le démontrer plus loin. Il s'agit là d'un ordre d'idées tout différent.

Au reste, il est à peu près impossible de prévoir, d'après les résultats fournis par un appareil construit dans les conditions habituelles, quel résultat on obtiendrait en construisant un autre appareil de même section transversale mais ayant une périphérie plus grande.

Considérons en effet une chambre ayant pour base a et pour hauteur b , et supposons que, dans une zone ayant une profondeur $\frac{\alpha}{2}$, il se produise une augmentation de production. (D'après des observations thermométriques faites dans une chambre à grande marche, cette profondeur n'atteindrait pas 0^m,30.) Appelons φ la quantité d'acide fabriquée par mètre cube dans cette zone et ψ la quantité d'acide fabriquée par mètre cube à l'intérieur. La production dans un mètre de longueur de la chambre sera :

$$\varphi[ab - (a - \alpha)(b - \alpha)] + \psi(a - \alpha)(b - \alpha) = \varphi(ab) + (\psi - \varphi)(a - \alpha)(b - \alpha).$$

D'après quelques expériences faites sur un appareil, nous pouvons admettre que φ égale en moyenne 10 ψ (1) ; on a donc pour production totale :

$$\psi[10.ab - 9(a - \alpha)(b - \alpha)],$$

soit

$$\psi[ab + 9(a + b)\alpha - 9\alpha^2].$$

Imaginons une chambre ayant 7 mètres de côté, nous aurons donc :

$$\psi[49 + 9 \times 0,6 \times 14 - 9 \times 0,36] = \psi \times 121,2. \quad (a)$$

Considérons maintenant une chambre ayant pour dimensions transversales 4 mètres et 12^m,25, et admettons que les valeurs de nos coefficients ne changent pas.

La formule ci-dessus deviendra :

$$\psi[49 + 9 \times 0,6 \times 16,25 - 9 \times 0,36] = \psi 133,35. \quad (b)$$

Ainsi, même en exagérant beaucoup la déformation de la chambre, et se plaçant dans des conditions coûteuses de construction, on n'arrive qu'à deux ré-

1. Ces expériences ont été faites en jaugeant l'acide recueilli à la paroi et sur des plateaux intérieurs. Elles ne permettent pas d'éliminer l'action de surfaces solides sur la fixation des particules en suspension dans l'atmosphère; toutefois, on trouve qu'un mètre carré de plateau intérieur débitant plus qu'un mètre carré de paroi, la surproduction observée par mètre cube en faveur de la paroi tient bien à une augmentation des réactions.

sultats différant entre eux de 18,3 pour 100, c'est-à-dire d'une quantité très inférieure aux différences que peuvent produire des influences autrement plus nettes, telles que la température extérieure et le taux de produits nitreux. Et, comme l'augmentation de dépenses de construction s'élève, par le fait seul de l'emploi du plomb, à 16 pour 100, on voit qu'il n'y a aucun intérêt à s'écarter notablement de la forme carrée pour la section des chambres, à moins qu'on ne reconnaisse le besoin d'augmenter la surface rayonnante de l'appareil. C'est une nécessité dont on a fort peu tenu compte jusqu'ici. Elle devient cependant manifeste depuis qu'on s'attache à augmenter la production d'un cube donné de chambres. Mais nous reviendrons sur ce point dans le chapitre V. Dans ce cas, il vaudra mieux, au point de vue de l'économie des matériaux, donner un plus grand développement en hauteur qu'en largeur et, à condition de bien aérer les couloirs, on obtiendra ainsi un plus grand refroidissement.

Dans un autre ordre d'idées, on s'est imaginé qu'en augmentant les surfaces présentées au contact du gaz, on faciliterait les réactions, soit par une sorte d'action catalytique, soit par une sorte de condensation mécanique, soit en déterminant un mélange plus intime des gaz, ou le contact des gaz avec l'acide déjà produit et plus ou moins chargé de produits nitreux.

Il est bien certain que l'emploi de dispositions qui permettraient de recueillir mécaniquement l'acide tout formé existant encore à l'état de brouillard dans le courant gazeux, donnerait la faculté de diminuer le cube des dernières parties de la chambre, qui est très mal utilisé au point de vue de la fabrication. Mais la séparation de l'acide tout formé en tête des chambres ne produirait, à notre avis, qu'un effet très nuisible, ainsi que nous espérons le prouver.

Les actions catalytiques n'ont plus à entrer en ligne de compte dans les conceptions modernes.

Le mélange mécanique des gaz ne peut rien donner, car l'analyse des gaz, aux différents points de la section transversale d'une chambre de dimensions convenables, montre que leur mélange est très intime.

Enfin le contact des gaz avec les acides formés au même point ne peut rien donner du tout, puisque l'équilibre de tension entre les produits nitreux existant dans l'atmosphère et dans le liquide est établi dans ce point.

Nous citerons donc pour mémoire seulement les essais de Ward, faits au début de la fabrication en grand, les brevets de Hemptine et Verstrœt, et le procédé Thyss, qui n'ont donné aucun résultat pratique.

Une conception, à notre avis erronée, des résultats d'expériences intéressantes a amené l'auteur anglais d'un excellent ouvrage sur la fabrication de l'acide sulfurique, M. A. Smith¹ à formuler une théorie qui a fait un certain bruit, et dont nous devons parler tant à cause du mérite de l'auteur que de la valeur des observations qui l'ont guidé, et qu'il a malheureusement mal interprétées.

M. Smith constata que, dans les zones où la fabrication est la plus active, la température est forcément plus élevée que dans les parties voisines, et assigna, sans des raisons bien plausibles, la valeur de 95°,3 à la température la plus favorable aux réactions. Or, en prenant la température de différents points

1. *The Chemistry of sulphuric acid Manufacture*, 1873.

d'une chambre, il constata, à une hauteur d'environ 0^m,90 au-dessus du fond, une température oscillant irrégulièrement autour de 93°; d'où il conclut que les réactions se passent principalement dans la zone inférieure de la chambre. Plus haut, il constata assez régulièrement 54°⁴, et en conclut que la partie supérieure n'est pas le siège de la fabrication et ne sert que de réservoir aux gaz. Pour vérifier cette assertion, M. Smith plaça des cuvettes à diverses hauteurs dans la chambre et constata que les cuvettes inférieures débitaient à surface égale plus d'acide que les cuvettes supérieures. Ainsi, après avoir mis en lumière un fait très important, à savoir l'augmentation de production au voisinage du bain d'acide, M. Smith commit une erreur grossière en ne remarquant pas que les cuvettes inférieures recevaient l'acide condensé en gouttes dans un plus grand cube que les cuvettes supérieures, et déduisit d'une interprétation erronée de ses expériences l'idée que l'on devait donner aux chambres une section très large par rapport à la hauteur. Un appareil construit dans ce système à Oker a montré que la production d'acide est proportionnelle à la section et non à la dimension transversale pour une même longueur.

M. Hasenclever répéta l'expérience de M. Smith en couvrant les cuvettes avec un disque distant de 0^m,30, et trouva que la production était sensiblement la même en tous les points d'une même section. Il en conclut que la production était proportionnelle au cube de l'appareil, et qu'il fallait par suite se rapprocher le plus possible de la forme qui coûte le moins de plomb pour une même capacité. Ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, nous ne tenons pas cette théorie pour absolument exacte. Du reste, M. Hasenclever a construit une chambre ayant 40 mètres \times 10^m \times 10^m, et ne paraît pas avoir obtenu des résultats pleinement satisfaisants.

Jusqu'ici, en l'absence d'études suffisamment concluantes, on s'est borné à suivre les errements anciennement adoptés pour des chambres fabriquant peu par mètre cube, et on s'est arrêté à des dimensions transversales se rapprochant de la section carrée : on adopte donc pour la hauteur 5 à 7 mètres et pour la largeur 6 à 8 mètres. Les petites dimensions correspondent généralement aux plus petits cubes. Quant à la longueur, elle dépend du cube total et du nombre des chambres entre lesquelles le volume doit être divisé. A ce sujet encore, les opinions ont beaucoup varié. Il semble bien établi cependant qu'un appareil ayant une production modérée (2 kilogrammes à 2^k,25 par mètre cube) donne sensiblement les mêmes résultats, qu'il soit divisé ou non en plusieurs compartiments.

Divisions des appareils. — Il semble bien certain que des tambours trop petits établis en tête d'un appareil s'usent plus rapidement qu'une grande chambre et produisent relativement moins. L'usure rapide s'explique du reste assez facilement, ainsi que l'a montré M. Bode¹, parce que ces tambours étant trop petits pour parer aux variations de composition des gaz dégagés par les fours, et établir, par un mélange intime, une moyenne entre la richesse maximum et la richesse minimum de ces gaz, il n'y a jamais uniformité de constitution de

1. *Ueber die Gloverthurm.*

leur atmosphère. Par suite il se fera tantôt de l'acide trop fort et très nitreux, et tantôt de l'acide trop étendu : à l'intérieur, le mal ne serait pas encore très grand, bien qu'il se traduise par une diminution de production, mais sur la paroi la rencontre de gouttes concentrées et très nitreuses avec des gouttes étendues peut donner naissance à un peu d'acide nitrique qui attaque fortement le plomb et ruine rapidement le tambour.

En allant à l'opinion diamétralement opposée, on voit M. Scheurer-Kestner¹ estimer que la division de l'appareil est absolument inutile : ce savant industriel cite un appareil constitué par une chambre unique de 4000 mètres, qui donnait de bon résultats. Il faudrait, pour juger la question, connaître quelle production on lui demandait. C'est là le vrai critérium, car les bons résultats d'il y a dix ans sont considérés actuellement comme fort médiocres.

Dans son *Inaugural Address*², M. John Affleck, président de la société chimique de Newcastle, conseille d'avoir deux grandes chambres de tête dont les dimensions seraient 18 mètres de longueur, 12^m,20 de largeur et 6^m,10 de haut, et quatre petites ayant 18 mètres de longueur et 6^m,10 pour les deux autres dimensions. Il estime que dans les premières chambres la condensation produite par l'oxydation de l'acide sulfureux et sa transformation en acide sulfurique d'une part, l'élévation de température due aux phénomènes chimiques, d'autre part, déterminent des mouvements violents et assurent un mélange intime des gaz. Ces phénomènes se produiraient également bien dans de grandes et dans de petites chambres, mais dans ces dernières on dépenserait plus de plomb. Il serait donc avantageux d'adopter de très grandes chambres en tête. (A notre avis les dimensions proposées sont peu avantageuses, à cause de l'énorme portée des solives de ciel : si les considérations que fait valoir l'auteur anglais doivent seules entrer en ligne de compte, l'économie de plomb n'est pas du tout réalisée par les dimensions proposées.) M. J. Affleck juge que, les réactions se ralentissant et le mélange des gaz devenant plus lent, après cette première phase, il serait utile de forcer les gaz à traverser une série de petites chambres, qui, en brassant les gaz, les mettraient dans des conditions favorables à une réaction plus rapide.

On voit que les opinions sont très partagées. Pour nous, nous estimons que l'on doit donner une dimension assez grande à la chambre de tête, de façon à assurer une grande homogénéité à l'atmosphère gazeuse qu'elle contient, mais ne pas exagérer ces dimensions comme on le fait souvent. Nous préférons de beaucoup employer, comme l'auteur anglais, deux chambres de tête, de façon à refroidir les gaz entre les deux chambres et à les mettre dans des conditions favorables aux réactions. (Nous avons dit déjà que nous ne croyons pas au brassage des gaz dans les communications). Mais nous sommes persuadé que la multiplicité des chambres de queue est inutile. Pour nous, il est besoin de proportionner la température des chambres à l'intensité des réactions, bien plutôt que de brasser des gaz déjà intimement mélangés. Mais une discussion utile ne peut avoir sa place qu'après l'étude des réactions qui se passent dans la chambre.

1. *Dictionnaire de Wurtz.*

2. *Chemical News*, 1878, XXXVII, n° 961, p. 167, et n° 963, p. 192.

Les constructeurs ne tiennent compte, ni en Angleterre, ni sur le continent, des opinions opposées de M. Scheurer-Kestner ou de M. J. Affleck, et limitent généralement à trois le nombre des chambres.

Passons en revue un certain nombre d'appareils.

Dans l'usine Tennant on voit des appareils composés de trois chambres égales mesurant 6 mètres de large, 37^m,5 de long et 5^m,40 — 5^m,10 de hauteur. Chaque appareil correspond à une combustion de 6390 kilogrammes de pyrite par jour. 1 mètre cube de chambre correspond à 1^{kg},59 de pyrite et à 0^m,88 de paroi.

Cette division de l'appareil en trois chambres égales est assez fréquente en Angleterre, elle n'a à nos yeux qu'un seul avantage, à savoir, de rendre l'appareil réversible, c'est-à-dire de permettre de renverser le courant gazeux quand la chambre de tête est trop fatiguée, et d'utiliser plus complètement les plombs avant leur entier remplacement.

Dans beaucoup d'appareils français on emploie trois chambres ayant respectivement, comme dimensions : $\frac{4}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{1}{8}$. A notre avis, il y a avantage à diminuer la troisième chambre qui ne sert que de collecteur. D'après notre expérience, $\frac{1}{4}$ nous paraît largement suffisant.

En Angleterre et en Allemagne on adopte assez volontiers un type peu usité en France (*Zwillingskammern, twin sets of chambers*) et qui consiste à alimenter les appareils par des batteries de fours distinctes ayant chacune leurs chambres de tête et à réunir les gaz dans une chambre de queue commune. C'est ainsi qu'à l'usine Althusen existent les appareils suivants :

$$\begin{array}{l} 1 \\ 2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \\ 2 \end{array}} \right\} 3 \qquad \begin{array}{l} 1-2 \\ 3-4 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1-2 \\ 3-4 \end{array}} \right\} 5-6$$

On pense qu'ainsi les dérangements accidentels doivent alternativement se combattre. Il est plutôt probable que les courants gazeux se contrarient fréquemment. Toutefois il peut se faire qu'on utilise un peu mieux la surface de plomb employée.

A Aussig, une grande chambre mesure 60 mètres de longueur par 7^m,50 de base ; elle est précédée d'un tambour de tête et suivie de deux tambours de queue dont un ne reçoit pas de vapeur. C'est du reste, le cas général des petits tambours de queue.

A Oker, on considère le système suivant comme le plus économique : deux tambours de tête assez petits, l'un de 127, l'autre de 106 mètres cubes, une grande chambre de 1459 mètres cubes et un tambour de queue sec de 162 mètres cubes. Les dimensions transversales de toutes les chambres sont 5,25 × 5,25.

On voit qu'il n'y a pas de solution définitive arrêtée : voici les arguments donnés par les fabricants en faveur d'un système ou de l'autre.

Plusieurs fabricants rejettent absolument les tambours de tête et soutiennent, pensons-nous, avec raison, que le rendement est meilleur quand les gaz arrivent de suite dans la grande chambre et y trouvent un cube considérable pour se mélanger. Ils donnent dans ce cas à la première chambre les deux tiers de la capacité totale.

Toutefois les tambours de tête peuvent avoir leur utilité : surtout quand l'appareil n'est pas pourvu d'une tour de Glover ou en a une insuffisante : ils retiennent les poussières entraînées des fours par les gaz et permettent de tirer de la chambre principale un acide plus pur ; ils préservent la grande chambre d'une attaque rapide dans le cas où les gaz y arrivent trop chauds ; enfin, comme une des principales causes d'usure de la tête de l'appareil consiste dans l'attaque par l'acide nitrique, ils permettent de procéder à une réparation sans qu'on ait à vider une grande chambre, si quelque erreur grave s'est produite.

Les tambours de queue sont également condamnés par un certain nombre de fabricants ; il est certain que, dans un appareil bien mené, ils ne servent qu'à refroidir et à sécher les gaz, et qu'on peut atteindre le même résultat au moyen d'un long tuyau.

A notre avis, le meilleur arrangement consiste à adopter une grande chambre de tête, une seconde chambre de grande dimension et un petit tambour ou un très long tuyau de sortie, au besoin refroidi. Il est certain que plus on créera de divisions et plus on dépensera de plomb pour atteindre un résultat assez hypothétique.

Maintenant quelles sont les dimensions relatives les meilleures à observer ? Là encore règne une très grande obscurité. Nous montrerons plus loin que presque toujours la grande chambre de tête est trop développée et que son dernier tiers est fatalement condamné, dans ce cas, à ne presque rien produire.

Les dimensions généralement admises impliquent une proportion de 0^m,66 à 0^m,70 de paroi par mètre cube.

Mouvements des gaz dans les chambres. — On a peut-être encore plus discuté sur le mode de communication des chambres que sur leurs dimensions. Sous ce rapport l'opinion de M. Schwarzenberg a longtemps fait loi. Cet auteur, négligeant complètement la chaleur produite par les réactions, s'exprime ainsi : « Les gaz entrent toujours dans l'appareil à une température assez élevée qui s'abaisse à mesure qu'ils progressent, jusqu'à ce qu'ils aient atteint la température extérieure. On pourra donc, en observant la diminution de température à divers points de la chambre, estimer quel chemin ils auront parcouru. »

Partant de ces prémisses, Schwarzenberg a fait les expériences suivantes : Dans une chambre¹ on observait sous le ciel, près de l'entrée des gaz d'un four à soufre, 53°, et 49° à l'extrémité opposée, près de la sortie ; à 2 mètres du fond, une température uniforme de 47° ; à 1^m,60, une température uniforme de 45°,5. Il en concluait que les gaz s'étaient en une couche horizontale et descendaient lentement à mesure que leur température s'abaissait et qu'ils étaient remplacés par un nouvel afflux de gaz chauds.

La même chambre fut ensuite divisée en deux par un rideau vertical descendant du plafond jusqu'à 0^m,50 du fond. On trouva alors les températures suivantes : en *c*, au-dessus de l'entrée du gaz, 60° ; en *b*, 52°,5 ; en *d*, point symétrique de *b* dans le second compartiment, 50° ; en *e*, verticalement au-dessus

1. Cette chambre avait 875 mètres cubes, elle formait le premier compartiment d'un appareil de 100 mètres cubes.

51°,5 ; en *f*, au coin opposé, 48° ; enfin, suivant la ligne *gh*, à 1^m,60 du fond et à partir de 1^m,50 de la cloison, la température uniforme de 46°,5.

« Ceci montre que les gaz qui se sont abaissés dans le premier compartiment, aussitôt qu'ils ont passé sous le rideau, remontent dans le second, le long du rideau, se déroulent sous le ciel de la chambre, d'où ils s'abaissent lentement, de sorte que le rideau sépare deux courants gazeux dirigés en sens opposés. »

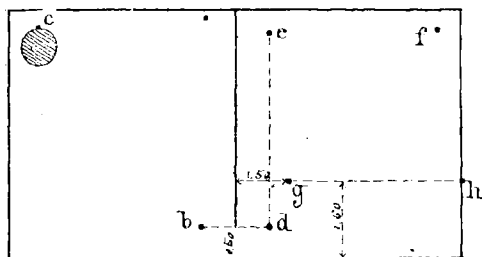


Fig. 1.

« La nature des gaz ne leur permet pas de se séparer en deux courants distincts ; ils se pénètrent plus ou moins l'un l'autre, d'où résulte la température intermédiaire observée au point *d*, à 0^m,50 du rideau. »

« Ces faits montrent qu'il faut faire entrer les gaz dans la première chambre sous le ciel, et les faire sortir en bas au côté opposé. Si l'on fait entrer les gaz en bas, on perd du tirage en diminuant la hauteur de la colonne de gaz chauds qui s'élève des fours à soufre ; en outre, les deux courants opposés se gênent mutuellement dans la chambre, ce qui peut, dans une certaine mesure, nuire à la bonne marche des appareils. Si l'on fait sortir les gaz par le haut de la chambre, on occasionne une diminution certaine de rendement. En effet, les gaz ne font plus que traverser la partie supérieure de la chambre, les couches inférieures restent pour ainsi dire stagnantes, l'azote s'y accumule, et elles sont inutiles aux réactions ou, du moins, leur utilité n'est plus proportionnelle qu'à la quantité de gaz utiles qui les pénètre par diffusion.... »

« D'après la marche que suivent les gaz, il semblerait que l'on doive obtenir tout leur rendement en acide sulfurique dans une seule chambre, pourvu que l'on donne à celle-ci une hauteur suffisante pour que les réactions aient le temps de s'achever pendant la marche descendante des gaz : comme dans la pratique, il serait impossible de régler cette marche de façon que les réactions se terminassent toujours dans la même couche, et qu'on ne peut éviter que des gaz de la couche supérieure ne soient entraînés dans le tuyau d'évacuation des couches inférieures, on serait obligé, pour achever les réactions dans une seule chambre, de lui donner une hauteur telle que la réaction fût achevée en moyenne à une grande hauteur au-dessus du fond ; tout l'espace inférieur serait ainsi inutile habituellement ; de plus, la marche des gaz pourrait être dérangée, puisque l'accroissement de leur densité, qui détermine leur mouvement descendant, serait moindre, car leur température décroît d'autant plus lentement qu'elle s'approche davantage de celle de l'extérieur. »

« Il faut donc ne demander à la première chambre que la plus grande partie du travail, et achever d'épuiser les gaz dans une seconde et même dans une troisième chambre de dimensions plus petites. Les gaz y entreront également par le haut, ce qui est d'autant plus nécessaire que d'habitude on y introduit de la vapeur d'eau qui élève leur température et diminue leur densité : ils s'élèveront donc vers le plafond, d'où ils s'abaisseront en se refroidissant. »

Nous avons reproduit textuellement ce passage parce qu'avec beaucoup de fabricants nous avons adopté¹ ces vues de Schwarzenberg, dans un ouvrage précédent, et que nous avons depuis reconnu qu'elles sont erronées.

Critique de la théorie de Schwarzenberg. — On peut opposer à cette théorie de nombreuses objections, tirées les unes de considérations théoriques, les autres d'observations pratiques.

1^o La distribution de la température à l'intérieur d'une chambre ne suit pas la loi simple énoncée par Schwarzenberg :

Dans une chambre construite de la façon ordinaire, nous avons pratiqué au ciel des ouvertures permettant le passage d'un thermomètre à maximum. Ces ouvertures ont été faites dans les sections A. B.... E à 0^m,50 d'un rideau et

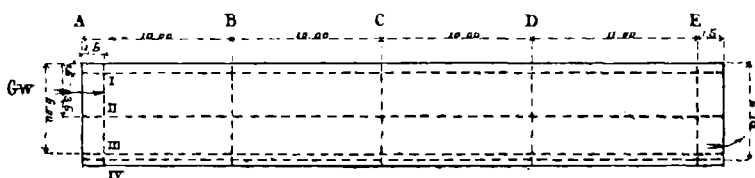


Fig. 2.

dans l'axe de la chambre. Nous désignerons par l'indice α les observations faites à l'intérieur, par l'indice β les observations faites au voisinage de la paroi. On descendait le thermomètre aux profondeurs 0^m,5, 3^m,5, 6 mètres, 6^m,15, comptées à partir du ciel ; ce dernier niveau était à 10 centimètres du bain acide. Nous désignerons par les chiffres romains I, II, III, IV les observations faites à ces diverses profondeurs. Ces observations ont été faites pendant les plus fortes chaleurs de l'été : la première série coïncidait avec une marche pénible de la chambre, la seconde avec une marche meilleure, la troisième avec une marche normale.

1^{re} SÉRIE.

Un thermomètre placé à 0^m,10 de la paroi longitudinale, 1^m,60 de hauteur et 1 mètre de la tête, marquait pendant les observations de 68° à 70°. Nous appellerons les indications de ce thermomètre : température en tête.

1. *Encyclopédie chimique*, t. V, p. 149.

	A		B	
	α	β	α	β
I.	74,0	81-78	79,0	79,5
II.	80,5	84,8	82,0	82,0
III.	74,0	81,0	83,0	79,5
IV.	75,0	83,0	81,0	76,0

2^e SÉRIE.

Température en haut du Glover	72°
— à la sortie du Glover	81,5
— en tête de la chambre	77,5.

	A α	B α	C α	D α	E	
					α	β
—	—	—	(Injection de vapeur.)	—	(Injection de vapeur.)	—
I.	77	81	86	85	84	75
II.	80	86	91	90	91	73

3^e SÉRIE.

Température en tête de la chambre, 87°.

	A		B		C	
	α	β	α	β	α	β
I.	86	76	79,5	90	74	85
II.	86	81	88,5	88,5	86	85
III.	85,5	83	82	83	84	82
IV.	84	79	85,5	85,5	84	79,5

D'autres observations ont été faites dans une usine du Midi où l'on produisait 3^k,25 SO²,HO par mètre cube, et où, par suite, la température était très élevée. La première chambre (ayant 7×8×42 mètres) recevait les gaz sortant du Glover par deux tuyaux arrivant aux angles à 2 mètres du ciel, et les gaz sortaient à l'extrémité opposée par deux tuyaux de 0^m,50 de diamètre pratiqués dans la paroi au voisinage des angles inférieurs.

Au mois de juillet, dans une section transversale distante de 16 mètres de la paroi de tête de la première chambre, on pratiqua également des ouvertures dans l'axe et à 0^m,50 du rideau. De plus, deux thermomètres fixes pénétraient à 0^m,15 de la paroi, l'un à la hauteur de 4^m,60 du plancher, l'autre à 0^m,40 du ciel.

On prit un certain nombre de mesures pendant la journée, et l'on ne constata

de variations sensibles qu'au moment où l'on faisait les charges : les observations furent supprimées à ce moment et on ne les reprenait que lorsque les thermomètres des parois n'accusaient plus de variations accidentelles. Voici les résultats déduits de ces observations :

Température des gaz dans le tuyau d'arrivée	82°,5
— de l'air dans les couloirs	23
— — dans les combles	35
— — à 0 ^m ,10 du ciel	38

	0 ^m ,15 du rideau.	0 ^m ,50 du rideau.	Axe.
0 ^m ,40 du ciel	94°	87,7	88,4
1 ^m ,50 —	»	87	88,9
1 ^m ,60 du fond	91	»	»
0 ^m ,50 du fond	»	88	90,2

On voit que non seulement la température des gaz ne suit pas la loi de décroissance formulée par Schwarzenberg, mais que la température est souvent plus élevée au voisinage de la paroi que dans l'axe.

A ces constatations immédiates qui montrent combien peu la théorie de Schwarzenberg s'applique aux deux chambres étudiées par l'auteur, on peut ajouter plusieurs arguments :

2° Si les gaz, en arrivant par le haut dans une chambre, s'étaient de suite sous tout le ciel et descendaient ensuite uniformément, on devrait constater une grande uniformité de production d'un bout à l'autre de la chambre. Or il n'en est pas du tout ainsi; dans l'appareil étudié ci-dessus, on constatait les écoulements moyens suivants aux témoins intérieurs et aux témoins de la paroi :

	1 ^{re} chambre		
	à 8 ^m de la tête.	au milieu.	à 8 ^m de la queue.
Une surface de 1 mètr. carré à l'intérieur, correspondant à 5 ^m c,70, reçoit par 24 heures.	2 ^k ,278 SO ^s ,HO	5 ^k ,178 SO ^s ,HO	2 ^k ,202 SO ^s ,HO
Une surface de 1 mètr. carré du rideau produit par 24 h.	1 ^k ,298 »	1 ^k ,250 »	1 ^k ,415 »

On peut, à la rigueur, objecter que, vers la tête de la chambre, l'acide formé existe principalement à l'état de brouillard qui ne tombe que peu à peu, de sorte que les témoins du milieu doivent toujours avoir un plus grand débit que les témoins voisins de la tête. C'est parfaitement exact, mais le troisième témoin ne soulève pas cette objection, et cependant sa production n'est que 0,69 de la production du précédent.

5° La relation entre les densités et la température invoquée par Schwar-

zenberg est erronée dans la plupart des cas. Considérons, en effet, la chambre de tête d'un des appareils étudiés ci-dessus, du second, par exemple : la température moyenne de l'atmosphère dans les zones supérieures était 90°, et autant qu'on en peut juger par l'acide des témoins intérieurs, l'acide existant en suspension dans cette atmosphère titrait 57° B. : la tension de la vapeur d'eau était donc 28 millimètres de mercure d'après le tableau de la page 74.

A l'entrée de la première chambre, le mélange gazeux avait pour composition normale :

SO ²	8,0
O	7,5
Az.	84,5
	100,0

Par suite, le poids du mélange de gaz et de vapeur, dans les conditions indiquées ci-dessus, est 4^{kg},043 par mètre cube. Le poids serait encore plus considérable pour les gaz d'un four à soufre, ou pour ceux d'un appareil pourvu d'un Glover moins actif, puisque la composition précédente correspond à la production de 20 % de l'acide sulfurique total entre les fours et la chambre.

A la fin de la première chambre, les trois quarts de l'acide sulfureux sont oxydés ; le mélange gazeux a donc pour composition :

SO ²	2,20
O	4,95
Az	92,85
	100,00

Admettons que les gaz se soient refroidis de 5°, ce qui est très supérieur à la réalité dans l'appareil étudié ; la tension de la vapeur d'eau sera d'environ 25 millimètres, et le poids du mélange de gaz et de vapeur sera 0^{kg},978 par mètre cube : il sera donc inférieur au précédent.

La théorie de Schwarzenberg se trouve donc en tous points contredite par les faits, lorsqu'on cherche à l'appliquer à un appareil dont on ne peut nier le bon fonctionnement, puisqu'en plein été, abstraction faite de la production de la tour de Glover, les chambres produisaient encore 2^{kg},700 SO²,HO par mètre cube.

4° Dans sa théorie, Schwarzenberg ne tient pas du tout compte de la chaleur dégagée par les réactions chimiques. Or, cette chaleur ne peut être négligée, car la formation de 1 kilogramme de SO²,HO et sa combinaison avec 5 équivalents d'eau pour former l'acide des chambres dégage 670 calories, les composants et le composé étant à leur état actuel à 15°. Si l'on tient compte de la chaleur de condensation de l'eau, on voit que 1 kilogramme d'acide sulfurique SO²,HO, formé avec de l'acide sulfureux, de l'oxygène et de la vapeur d'eau à 15° et étendu de 5 équivalents d'eau, dégage 670 + 282 calories, soit 952 calo-

ries. Comme 1 kilogramme des gaz, à leur entrée dans la chambre, contient dans le cas où nous nous sommes placés ci-dessus, 164 grammes d'acide sulfureux équivalant à 250 grammes SO^2HO , 79 grammes de gaz inertes dont la chaleur spécifique moyenne est environ 0,24 et 22 grammes d'eau, dont la chaleur spécifique est 0,47; la chaleur dégagée par la production de 1 kilogramme de SO^2HO et la fixation de 3 équivalents d'eau suffirait pour élever la température des gaz inertes et l'acide formé de

$$\frac{952}{4 \times (0,796 \times 0,24 + 0,022 \times 0,47) + 1,551 \times 0,50} = 600^\circ.$$

On conçoit qu'une théorie qui fait abstraction de phénomènes aussi intenses est assez mal fondée.

*Théorie de Karl Abraham*¹. — S'appuyant sur cette dernière observation, Karl Abraham fait remarquer que, si les réactions chimiques pouvaient encore se produire à d'aussi hautes températures, et si les gaz étaient amenés à se déplacer pendant un instant par couches horizontales, ce mouvement serait troublé de suite par des courants verticaux, car les parties centrales, ne rencontrant aucune cause de refroidissement, conserveraient une température beaucoup plus élevée que les gaz qui lèchent les parois. Il en conclut qu'il doit se produire un courant ascensionnel dans l'axe de la chambre et un courant descendant le long des parois : ces deux courants tendant à rétablir un équilibre de densité dans les gaz.

Dans le cas du dernier appareil étudié page 277, le mouvement paraît devoir être plus complexe : il doit se produire un courant ascensionnel dans le voisinage des parois, et une chute vers le centre.

Le premier et le second type de mouvement semblent alternativement réalisés lors de la première et de la troisième série d'expériences faites sur l'appareil dont il est question page 276.

Il va donc se produire dans la chambre un mouvement général défini comme suit :

Les produits du grillage pénètrent, à leur entrée dans la chambre, dans un mélange gazeux dont la température et la composition, par suite la densité, diffèrent peu des leurs. Ils se dispersent donc dans la partie antérieure de la chambre, et, sous l'influence du tirage, traversent d'un mouvement lent toute la longueur de la chambre jusqu'à l'extrémité opposée. Mais comme, dès leur entrée dans la chambre, les gaz se trouvent dans des conditions favorables à la production de l'acide sulfurique, celui-ci se produit à peu près uniformément dans tous les points d'une section transversale, rapidement d'abord, puis lentement. La chaleur dégagée par la réaction détermine une élévation de température à l'intérieur de l'appareil; d'autre part, au contact des parois elle peut être soustraite par le rayonnement. Il en résulte une différence de température et par suite de densité, d'où un mouvement ascensionnel à une cer-

1. *Dingler's Journal*, 1882. B. 245. p. 414.

taine distance des parois, un mouvement de descente dans les parties où les gaz sont refroidis. Ce mouvement de circulation est général dans toute la longueur de la chambre, et ne se trouve modifié qu'au voisinage des têtes de la chambre, à la fois par l'influence de ces parois et par le tirage des tuyaux.

Ce mouvement combiné avec la translation générale du mélange gazeux fait que *chaque molécule décrit individuellement une hélice dont l'axe est parallèle à la longueur de la chambre*. Nous avons vu que dans les parties antérieures de la chambre, on observe des différences de 6° entre les points les plus chauds et les plus froids; la molécule subit donc un refroidissement de 6° à chaque révolution. Or dans le dernier appareil étudié, on observait à peine une différence de température de 1° entre la tête et la queue de la première chambre; les mouvements des molécules suffisaient donc simplement à émettre la chaleur due aux réactions, et comme cette chaleur eût élevé la température de 600°, il se faisait sur la longueur de la première chambre $\frac{600}{6} = 100$ révolutions. Le mouvement de circulation à l'intérieur d'une chambre est donc très intense et diffère absolument du mouvement lent de translation verticale prévu par la théorie de Schwarzenberg.

On peut faire à l'appui de cette théorie les remarques suivantes : A mesure que les phénomènes d'oxydation s'achèvent, la teinte laiteuse du mélange gazeux s'éclaircit et fait place à une teinte d'abord jaunâtre, puis rouge. Si la théorie de Schwarzenberg était exacte, on devrait observer une teinte uniforme dans chaque tranche horizontale; les gaz seraient blancs en haut, jaunes au milieu de la hauteur, rouges dans le bas, ce qui ne s'observe pas : on constate que le changement de teinte se produit à mesure qu'on s'éloigne de la tête de l'appareil.

Dans la théorie de Schwarzenberg, chaque tranche horizontale devrait avoir une composition constante; dans celle d'Abraham, c'est dans les tranches verticales que l'uniformité doit exister : c'est ce que l'on constate. On vérifie de plus que le taux d'acide sulfureux va en décroissant au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la tête. Il n'y a généralement d'exception qu'au-dessous du canal d'entrée des gaz, où peut exister un espace mort. La théorie d'Abraham nous paraît donc la plus vraisemblable.

Communications. — Les communications entre les chambres devraient invariablement, d'après les idées de Schwarzenberg, partir du bas d'une chambre pour aboutir en haut de la chambre suivante. En réalité, ce point n'a aucune importance. On rencontre des chambres fonctionnant bien avec des communications placées au-dessus de hauteur d'homme. Toutefois la première forme nous paraît préférable, parce que, nécessitant une plus grande longueur et par suite un plus grand développement superficiel, elles concourent avec les parois de tête à refroidir les gaz généralement trop chauds au bout de la première chambre. Sous ce rapport nous nous sommes très bien trouvé d'établir une double entrée et une double sortie dans la première chambre dont il est question planche XVIII, mais dans un appareil peu chargé, cette construction

entraînerait à une dépense fort inutile de plomb et pourrait même devenir gênante par de grands froids.

Les communications doivent être assez larges pour ne pas créer une trop grande résistance au passage des gaz. On trouvera, page 35, les pertes de charges correspondant à divers débits pour les principaux diamètres employés dans la construction. Il y a également intérêt à ne pas donner un diamètre trop faible à ces communications, afin que les gaz n'en sortent pas avec une vitesse exagérée : dans ce cas, ils conserveraient cette vitesse quelque temps et n'iraient se mélanger qu'avec une atmosphère appauvrie, laissant en tête une sorte d'espace mort. C'est un fait que l'on constate nettement dans certains appareils. Pour faciliter le mélange, il est également bon de ne pas faire aboutir les tuyaux exactement sous le ciel. Il est inutile de faire passer les gaz diagonalement à travers les chambres.

Cube des appareils. Rapport de la capacité à la production. — On a généralement renoncé à la construction d'appareils dont le cube total dépasse 6000 mètres : le cube le plus fréquent maintenant est compris entre 4000 et 6000 mètres. Quand on exagère les dimensions, et qu'on demande aux chambres une production intense, la température devient trop élevée dans la tête de l'appareil, de sorte que le rendement par mètre cube reste plus faible que celui d'appareils moyens : de plus, en cas de réparation, les conditions de production de l'usine se trouvent complètement modifiées. Enfin, un dérangement accidentel dans la marche peut ne pas être réparé à temps et causer des pertes considérables. Par contre, si l'on veut obtenir la même production avec plusieurs systèmes de petites chambres, on se grève de frais de construction trop élevés.

Il est difficile de faire concorder les renseignements recueillis sur la production obtenue au moyen d'un cube donné de chambres, parce que, d'une usine à l'autre, la dépense en nitrate varie et qu'à une augmentation de cette dépense correspond un accroissement notable du rendement. De plus, tantôt on compte dans le cube de l'appareil, la tour de Glover et les communications, tandis que d'autres fois on ne fait entrer en ligne de compte que la somme des capacités des chambres. Or, dans beaucoup de cas, la tour de Glover fait à elle seule près de 20 % de la production totale : dans un appareil construit par l'auteur, on a obtenu une production de 5800 kilogrammes pour une fabrication totale de 15 750 kilogrammes, soit 24 % de la production.

Ces réflexions peuvent faire comprendre en partie les différences observées dans les rendements ; toutefois, dans des conditions aussi semblables que possible, on voit des fabricants obtenir des rendements par mètre cube et par vingt-quatre heures qui diffèrent de moitié.

Voici quelques chiffres relatifs à des usines anglaises travaillant avec tours de Glover et de Gay-Lussac : les chambres ont de 4000 à 6000 mètres, le rendement est 260 à 288 SO³,110, et la dépense de nitrate de 3,5 à 4 pour 100 de soufre de pyrite 46-49 % : on compte que 1 kilogramme de soufre chargé par vingt-quatre heures utilise les cubes suivants :

1,747	4,560	1,247	1,125	0,998
-------	-------	-------	-------	-------

D'après M. Favre¹, la moyenne des usines du Midi serait 1^m,66 ; ce chiffre nous paraît bien élevé ; nous en connaissons qui marchent bien avec 1^m,205 : et même avec 0^m,97 et 0^m,708 par kilogramme de soufre de pyrite à 50-51,5 %. Le dernier appareil a un Glover de 4^m,20 de diamètre et 8 mètres de hauteur pour une capacité de chambres de 4500 mètres cubes, soit une capacité totale de 4600 mètres. La consommation de nitrate y est en moyenne inférieure à 2^{kg},60 % de soufre. Cette énorme production est obtenue en augmentant beaucoup le roulement des produits nitreux dans l'appareil, par une circulation active de l'acide à 60° entre le Glover et le Gay-Lussac. Quant au précédent, il ne présente rien d'anormal comme dimensions.

Dans l'établissement d'un projet d'appareil à acide sulfurique, il faut tenir compte de ce que le rendement est toujours plus faible par les grandes chaleurs et par les froids excessifs.

Les pyrites pauvres demandent des appareils d'un cube plus considérable : ainsi les minerais les plus riches d'Oker exigent 2,22, les plus pauvres, 3 mètres cubes par kilogramme de soufre utilisé en vingt-quatre heures.

1. *Moniteur scientifique*, 1876, p. 271.

CHAPITRE II

INTRODUCTION DES RÉACTIFS AUTRES QUE L'ACIDE SULFUREUX DANS LES CHAMBRES DE PLOMB

1^{re} DIVISION

VAPEUR D'EAU

La vapeur d'eau est fournie, dans les appareils modernes, partie par la tour de Glover, partie par des générateurs.

En Angleterre et dans un certain nombre d'usines françaises on n'emploie jamais une pression supérieure à 1 kilogramme, ou 1¹/₅ : cette disposition expose à envoyer beaucoup d'eau condensée dans les chambres. En France, beaucoup d'usines emploient, et, croyons-nous, avec raison, de la vapeur à 3 kilogrammes. La vapeur arrive plus sèche aux ajutages et peut par suite se mélanger plus intimement aux gaz. Il est certain que les ajutages demandent une plus grande surveillance quand on emploie une pression élevée; mais, comme la remise en état d'un ajutage demande fort peu de temps, cette considération est de peu d'importance.

Il est utile qu'avant de se diviser entre les divers branchements, le tuyau de vapeur traverse un bon appareil de purge faisant retour au générateur. Le tuyau principal doit avoir une pente prononcée dans le sens du mouvement de la vapeur, et être soigneusement enveloppé : il se termine à un purgeur renvoyant l'eau condensée aux générateurs.

Il est très utile que le surveillant de l'appareil ait sous les yeux, dans le couloir de la chambre, un manomètre lui permettant de constater si la pression ne change pas dans la conduite. Il serait même très utile que la conduite fût pourvue d'un bon détendeur y maintenant une pression constante. Il arrive, en effet, souvent, qu'on cherche sans succès la cause d'un dérangement passager d'un appareil, quand il ne provient que d'une variation de la pression de la vapeur.

L'introduction de la vapeur dans les appareils se fait de différentes façons :

En Angleterre, on introduit souvent la vapeur par un jet unique en tête de chaque chambre, lorsque la longueur de celles-ci ne dépasse pas 50 à 40 mètres. Avec des longueurs plus grandes, la queue de la chambre pourrait manquer de vapeur. Dans ce cas, le jet de vapeur est dirigé dans la longueur de la

chambre. Nous considérons ce système comme peu recommandable, surtout pour la première chambre, quand elle est précédée d'une tour de Glover. La tête de la chambre produit de l'acide faible et travaille peu, et la queue peut manquer de vapeur. D'après notre propre expérience et celle de plusieurs fabricants, nous préférons de beaucoup diviser les jets de vapeur dans la première chambre de façon à régler en chaque point l'écoulement de la vapeur d'après le degré de l'acide formé. Si l'on tient compte de ce que la vapeur d'eau se diffuse avec une grande rapidité, on conçoit que ce système ne demande pas de nombreux jets. Dans un appareil de 4500 mètres cubes, dont la première chambre, alimentée par un Glover très puissant, avait 2150 mètres cubes, il n'y avait que deux jets de vapeur transversaux dans la première chambre, l'un aux deux cinquièmes, l'autre aux trois cinquièmes de la longueur environ : on ne modifiait généralement que le débit du premier jet pour parer aux variations accidentelles; la deuxième chambre était pourvue d'un seul jet dirigé suivant l'axe (nous avons adopté cette disposition après de nombreux tâtonnements); enfin, au moment de la mise en route, nous sommes bien trouvés de l'emploi d'un jet auxiliaire disposé en tête de la troisième et dernière chambre. Nous avons pu ainsi arrêter des dérangements dangereux; plus tard, ce jet a été supprimé.

On règle le débit de la vapeur soit en faisant varier le diamètre de l'ajutage, soit en agissant sur le robinet du branchement. Le tableau de la page 37 donne, d'après Zeuner, le calibre des ajutages à observer pour un débit et une pression donnés. Ce calibre est calculé pour de la vapeur sèche; il doit être légèrement augmenté pour tenir compte de l'eau condensée entraînée mécaniquement par la vapeur. Comme généralement le branchement est fait en plomb épais, le calibre de l'ajutage est sujet à varier. Il est bon de le vérifier et de le rectifier de temps en temps; le branchement à vapeur doit donc être d'un maniement facile. La figure 1 (pl. XVIII bis) montre la disposition d'un branchement établi sur la paroi verticale d'une chambre; on voit que le tuyau est suffisamment long pour qu'on puisse l'attirer à soi et en vérifier l'extrémité.

Pour régler les écoulements de vapeur, on recommande parfois d'avoir un robinet général en tête de la conduite maîtresse. Ce système nous paraît on ne peut plus défectueux, puisqu'il tend à faire varier à la fois l'introduction de la vapeur en tous les points de l'appareil. Il nous semble beaucoup plus pratique d'avoir un moyen de régler chaque jet indépendamment des autres à la demande de la région qu'il dessert. On voit d'ailleurs que cela n'entraîne pas une grande complication, puisqu'avec trois robinets nous pouvions parer à tous les besoins d'un appareil qui, vu sa très grande production relative, était particulièrement délicat à mener.

Le réglage des jets de vapeur se fait mieux au moyen de robinets que de vannes, parce qu'on se rend mieux compte du degré d'ouverture donné : il est vrai que les robinets deviennent souvent trop durs quand on n'a pas à les manœuvrer fréquemment.

Les injections de vapeur se font soit par le plafond, soit par les parois. Dans le premier cas, on fait pénétrer le tuyau librement par une tubulure munie d'un joint hydraulique pratiquée sur le ciel, et une capsule soudée sur le tuyau

assure une fermeture hermétique. Tantôt le tuyau se termine par un ajutage ordinaire, tantôt par deux jets horizontaux dirigés soit longitudinalement, soit transversalement. Nous croyons ces deux dernières dispositions également bonnes, si la chambre a une largeur suffisante pour que le jet n'atteigne pas les parois.

Quand le tuyau pénètre par une paroi verticale, il entre par une tubulure en plomb où on le fixe par une bague de caoutchouc, ou bien on mastique le joint avec de la terre glaise. Nous avons vu des chambres où on donnait à la tubulure un diamètre intérieur plus grand que le diamètre extérieur du tuyau, et où l'on profitait du jet de vapeur pour entraîner de l'air dans la chambre. Cette disposition peut quelquefois rendre des services ; elle permet de remettre à l'état normal une chambre dans laquelle le taux d'oxygène est accidentellement insuffisant ; mais c'est une erreur de l'adopter d'une façon constante, croyant suppléer à un défaut de tirage de la colonne de Glover. L'augmentation de pression ainsi créée artificiellement dans les chambres gêne considérablement le tirage et on va en sens contraire du résultat cherché¹. Ces injections ne pourraient avoir d'utilité que si, étant maître d'un fort appel sur les fours, on réglait ceux-ci à marcher avec un faible excès d'air, et qu'on rétablît à leur aide la composition normale dans la chambre. Il est même probable que, dans ce cas, le résultat serait médiocre, au moins en tête de l'appareil.

La position des injections de vapeur en un point plus ou moins élevé du rideau paraît pouvoir exercer une influence notable sur la conservation des parois. Nous avons eu l'occasion de faire à ce sujet une observation curieuse.

Dans un ancien appareil, les injections étaient à hauteur de l'épaule. Après la remise en route qui suivit une réparation, nous constatons que les témoins fixés sur le rideau débitaient dans la première chambre un acide absolument boueux tant il était chargé de sulfate de plomb. Comme ce fait se produit souvent après un arrêt, on n'y attachait pas d'abord d'attention ; mais, le phénomène se poursuivant, nous étions convaincu que nous avions affaire à une mauvaise répartition de la vapeur d'eau dans la chambre, et qu'en certains points du rideau il se déposait de l'acide concentré et par suite nitreux qui, rencontrant plus bas de l'acide étendu, formait de l'acide nitrique et attaquait le plomb. Une injection fut déplacée et posée à la partie supérieure du rideau : au bout de vingt-quatre heures, l'acide coulait limpide. Le même changement fut fait aux autres injections et on ne revit plus de sulfate de plomb en quantité inquiétante.

Dans le traité classique de chimie industrielle de Payen, on voit de la vapeur d'eau introduite par un tuyau vertical traversant le fond de la chambre. Nous sommes persuadé que jamais fabricant n'a essayé une disposition aussi vicieuse ; car, ou bien les tuyaux doivent s'affaisser, ou bien ils se couperont au ras du fond de la chambre ; dans les deux cas, la réparation exige un arrêt de l'appareil pour permettre aux ouvriers d'y entrer, et, si la soudure entre le tuyau et le fond est percée, on est obligé de vider la chambre.

1. Nous avons vu un directeur, entiché de cette façon de procéder, supprimer ainsi complètement le tirage d'un appareil et arriver à n'avoir plus trace d'oxygène en queue ; les projections d'air arrêtées, un léger appel en queue suffit pour remettre l'appareil en état.

Dans l'établissement des appareils à vapeur, il faut compter que, sans l'emploi d'une tour de Glover, on doit donner 1^k,875 d'eau pour chaque kilogramme de soufre converti en acide à 55 degrés, degré maximum auquel on tire l'acide des chambres. Il est donc prudent, pour tenir compte de l'eau condensée dans les conduites, d'admettre une consommation de 2 kilogrammes de vapeur. Si l'acide doit être tiré à plus bas degré, il faut naturellement encore plus de vapeur.

La formule SO⁵,HO montre que pour 16 grammes de soufre il faut fournir 9 grammes d'eau, donc

$$\begin{aligned}
 & 1 \text{ kilogr. de soufre transformé en SO}^5\text{,HO demande } \frac{9}{16} = 0^k,5625 \text{ d'eau;} \\
 & \text{pour obtenir un acide contenant } x\% \text{ SO}^5\text{,HO il faudra} \\
 & \text{encore ajouter } \dots\dots\dots \frac{(100 - x) 49}{x \times 16} \text{ d'eau;} \\
 & \text{soit en tout : } \left\{ \begin{array}{l} \text{pour de l'acide à } 55^{\circ} \dots\dots 1^k,875 \\ \text{— } \text{à } 53^{\circ} \dots\dots 2^k,071. \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

Naturellement, s'il existe une tour de Glover, celle-ci concentrant à 60 ou 61° B. tout ou partie de l'acide de la chambre, la consommation de vapeur sera diminuée d'autant, puisque la tour renverra en tête de la chambre l'eau enlevée à l'acide.

M. Sprengel a breveté un pulvérisateur en platine (fig. 2, pl. XVIII bis) destiné à introduire une partie de l'eau sous forme de poussière et par suite à économiser du combustible. Avec vingt parties de vapeur on pulvériserait quatre-vingts parties d'eau. De plus, les gaz étant moins chauffés, occuperaient un volume moindre, ce qui augmenterait le rendement en volume et diminuerait la dépense en nitrate. En réalité, en admettant qu'un moment les gaz soient moins dilatés, la chaleur dégagée par la réaction se concentrera dans un volume plus petit et la température tendra à s'élever, de sorte qu'on peut douter de l'assertion de M. Sprengel. Cependant MM. Lunge et de Naef ont publié à ce sujet l'observation comparative suivante :

EMPLOI DE LA VAPEUR. — TEMPÉRATURE EXTÉRIEURE 12°.

Milieu de la 1 ^{re} chambre.			Communication entre la 1 ^{re} et la 2 ^e ch.	Milieu de la 2 ^e chambre. — En bas.	Communication entre la 2 ^e et la 3 ^e chambre.	Queuc.
Bas.	Milieu.	Haut.				
71°	73°	76°	57°	41°	36°	24°

Soit en dessus de la température extérieure :

59°	61°	64°	45°	59°	24°	12°
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

EMPLOI DE L'EAU PULVÉRISÉE. — TEMPÉRATURE EXTÉRIEURE, 24°.

Milieu de la 1 ^{re} chambre.			Communication entre la 1 ^{re} et la 2 ^e ch.	Milieu de la 2 ^e chambre. — En bas.	Communication entre la 2 ^e et la 3 ^e chambre.	Queue.
Bas.	Milieu.	Haut.	—	—	—	—
73°	75°	78°	68°	55°	47°	31°

Soit en dessus de la température extérieure :

49°	51°	54°	44°	29°	23°	7°
-----	-----	-----	-----	-----	-----	----

Cette observation semblerait bien indiquer un abaissement de la température dû à l'emploi de l'eau pulvérisée; mais on voit en même temps que l'élévation de la température tient plus aux réactions chimiques qu'à l'état physique de l'eau.

On ne peut nier que cet appareil ne puisse rendre des services entre les mains de surveillants attentifs, quand on atteint les températures où la marche des appareils devient pénible; mais il présente de nombreux inconvénients, dont le principal est qu'il se dérègle facilement et qu'il s'encrasse pour peu que les eaux soient séléniteuses; de plus, l'eau pulvérisée se sépare beaucoup plus facilement du mélange gazeux que la vapeur d'eau et vient inutilement tomber dans le bain acide. Aussi pensons-nous que le pulvérisateur n'aura que des applications très restreintes.

2^e DIVISION

OXYGÈNE. — TIRAGE

Dans l'immense majorité des cas, tout l'oxygène nécessaire à l'oxydation de l'acide sulfureux passe par les fours. Nous avons déjà vu combien il est important de régler le tirage pour assurer une bonne marche des appareils de grillage, c'est encore plus nécessaire pour assurer un fonctionnement économique des chambres.

En effet : 1^o s'il y a un appel exagéré en queue, le registre de tête étant bien réglé, la pression diminue dans la chambre, l'air extérieur entre par toutes les fissures, les gaz deviennent trop riches en oxygène d'abord en tête, puis en queue; le mélange gazeux se trouve étendu d'une quantité inutile de gaz inertes qui retardent les réactions, en même temps, qu'augmentant le volume, ils diminuent le temps de séjour dans la chambre. Un tirage exagéré produit donc le même effet que le grillage de minerais pauvres ou une diminution du cube de la chambre. On est obligé, pour utiliser l'acide sulfureux complètement, de forcer la dépense de nitrate ou d'acide nitrique, et, comme les produits gazeux traversent plus rapidement les tours de Gay-Lussac, on perd une partie de l'acide nitreux.

2° Si, au contraire, le registre de queue est trop serré, les gaz chauds continuant à affluer des fours, grâce au tirage de leur cheminée, déterminent dans la chambre un accroissement de pression qui se fait bientôt sentir jusque dans les carneaux des fours. Cette résistance diminue l'afflux d'air dans les fours, et l'on trouve un excès d'acide sulfureux et un manque d'oxygène en tête, puis en queue; la température de la tête de la chambre s'élève d'abord, puis commence à baisser; les fours refoulent : c'est le signe immédiat de ce défaut de marche, à moins que le refoulement ne provienne d'une obstruction de carneaux (dans ce cas, on observerait une pression normale ou faible aux chambres, au lieu d'un excès de pression), ou d'un défaut de construction (alors le refoulement est permanent). Le manque d'oxygène obligerait encore à augmenter la dépense des produits nitreux; mais l'inconvénient pourrait devenir plus grave, car, si le manque d'oxygène s'exagérait, il sortirait des chambres non de l'acide nitreux, mais du bioxyde d'azote, corps non absorbable par l'acide sulfurique : malgré l'emploi des tours de Gay-Lussac, les produits nitreux seraient perdus.

3° Si le registre des fours est trop ouvert, le tirage de la cheminée déterminera l'afflux d'un excès d'air; l'allure des fours sera dérangée, en outre la pression augmentera dans la chambre, et on trouvera un excès d'oxygène d'abord en tête, puis en queue.

4° Enfin, si le registre des fours est trop fermé, la pression diminuera dans la chambre, mais les fours ne recevant pas, malgré cela, la quantité d'air nécessaire, donneront des gaz trop riches en acide sulfureux.

Ainsi les cas 1 et 4, 2 et 3 se traduiront par des effets analogues sur les manomètres des chambres, mais l'analyse des gaz permettra de faire la distinction; les cas 3 et 4 seront également définis de suite par l'état des fours et l'aspect de la flamme.

Knap compare, avec une grande justesse, la circulation des gaz dans les appareils à acide sulfurique à celle d'une rivière traversant une série de lacs. En se reportant à la page 33, on reconnaîtra que chaque changement de section détermine une perte de charge, faible à la vérité; mais toutes ces pertes, en s'ajoutant, finissent par constituer une résistance très sensible qu'il faut compenser et à laquelle vient encore s'ajouter l'influence des frottements considérables produits par la circulation des gaz dans la tour de Glover et dans celles de Gay-Lussac.

Le constructeur doit donc se préoccuper de toutes les causes qui influent sur le mouvement des gaz, et disposer les appareils de façon à produire un tirage énergique et à le régler à volonté.

Nous avons déjà vu les dispositions à adopter pour donner le meilleur tirage possible à la cheminée des fours (voir livre II, chap. iv). En queue de l'appareil, nous avons également une cause de mouvement. En effet les gaz, en sortant des appareils, sont à peu près uniquement formés de 95 volumes d'azote et de 5 d'oxygène; le poids spécifique de ce mélange est 1,265, celui de l'air étant 1,293; et, comme sa température est toujours un peu supérieure à celle de l'air ambiant, la différence de densité est un peu supérieure à celle qu'indiquent

ces nombres. Si donc on dirige le gaz dans une colonne verticale d'une certaine hauteur, on trouvera là une source de mouvement.

Dans les chambres se produit un vide partiel, par suite de la transformation en un liquide d'une partie des éléments gazeux. Mais la diminution de pression qui en résulte ne sert à rien au point de vue de l'effort moteur, puisqu'elle tend aussi bien à faire rentrer de l'air par le tuyau de sortie que par celui d'accès, à moins qu'il n'y ait moins de résistances en tête qu'en queue.

Il est certain qu'un appareil dans lequel le mouvement est produit par les causes énoncées ci-dessus et inhérentes à sa construction est relativement indépendant des variations de la pression barométrique. M. Schwarzenberg juge que le mieux est de déterminer le tirage en queue au moyen d'une simple *pipette*; tel était également l'avis de la commission belge en 1874, et l'on voit dans les usines des anciens établissements Kuhlmann des appareils qui marchent ainsi, le Gay-Lussac servant de *pipette*. Mais ce procédé donne un tirage tout juste suffisant, et souvent on manque d'appel, si les tours de Gay-Lussac présentent une grande résistance.

Cependant on voit encore les *pipettes* employées dans un grand nombre d'usines. On leur donne alors une très grande hauteur, 15 à 20 mètres : elles deviennent de véritables cheminées. Pour des hauteurs aussi grandes, il est bon de les construire en briques, bien que la maçonnerie froide soit assez rapidement attaquée par les acides entraînés par les courants gazeux. Une pipette en poterie ou en plomb est vite hors d'usage si elle est exposée à des vents violents qui ébranlent ses montants; de plus, en hiver, le refroidissement est tel que le tirage devient insuffisant.

Lorsqu'on termine directement l'appareil à une tour de Gay-Lussac, sans moyen de tirage ultérieur, on donne à cette tour une grande hauteur au-dessus des chambres de façon qu'elle serve de cheminée. Il est bon de terminer le tuyau de sortie de la tour par une girouette en forme de r, afin que le vent ne s'engouffre pas dans ce tuyau.

La plupart des fabricants préfèrent, pour disposer d'un excès de tirage, faire communiquer les chambres avec la cheminée des générateurs de l'usine, malgré les inégalités de tirage qui en résultent.

D'autres, pour éviter l'établissement d'une longue conduite, préfèrent injecter un jet de vapeur dans l'axe du tuyau de sortie. Les deux systèmes exigent autant de surveillance l'un que l'autre, et le second entraîne une dépense de houille tout à fait superflue. Il est vrai qu'on peut utiliser la vapeur en plaçant l'injection de vapeur dans un tuyau de communication entre les chambres. La maison Kœrting frères construit, à cet effet, des ventilateurs à jet de vapeur en porcelaine ou alliage dur de plomb ou d'antimoine. Ce dernier alliage s'attaque assez vite, et nous devons constater que les appareils donnent rarement l'effet annoncé par les constructeurs.

Pour observer la couleur du gaz sortant du Gay-Lussac, il est commode de ramener le tuyau de sortie du Gay-Lussac au niveau du plancher des chambres; ce retour des gaz est une cause de perte de tirage dont il faut tenir compte.

Lorsqu'on profite du tirage d'une cheminée, on rejoint le tube abducteur soit au fût de la cheminée par un conduit de plomb (fig. 8 et 8 bis, pl. XVIII bis), soit

par un canal souterrain. Dans le premier cas, le soleil produit en été une diminution de tirage très sensible; dans le second cas, les condensations acides qui se produisent même après la tour de Gay-Lussac ruinent rapidement le carneau et compromettent même les fondations de la cheminée.

Nous donnons de beaucoup la préférence au tirage mécanique. Ce procédé a fait ses preuves dans les appareils Hargreaves usités pour la production de l'acide chlorhydrique, et le fabricant d'acides peut admettre qu'un engin mécanique résistera à l'action des gaz corrosifs, dans des conditions convenables. Pour le cas actuel, un ventilateur à force centrifuge dure plusieurs années, sans réparations sérieuses, si l'on prend le soin de doubler de plomb ses parois et de goudronner ses ailes. Le ventilateur Macé, de Rennes, se prête fort bien à cet usage, à cause de ses formes simples. On en règle la vitesse une fois pour toutes, de façon que les gaz aient à la sortie une pression suffisante pour rendre négligeable l'influence des vents les plus violents.

Il est bon de commander ce ventilateur par un moteur spécial, placé dans de telles conditions que la vapeur d'échappement serve à alimenter les chambres.

Dans ce cas, pour une dépense insignifiante, on réalise un dispositif qui rend de grands services dans les régions exposées aux coups de vent.

Lorsqu'on s'est ainsi assuré d'un tirage énergique, on dispose dans le tuyau de sortie une lanterne telle que celle qui est représentée fig. 23, pl. XVII, de façon à pouvoir régler l'écoulement du gaz : en modifiant le nombre de bouchons posés sur les orifices du registre de cette lanterne, on agit sûrement sur le tirage.

M. Ch. Vogt a breveté en juin 1875 un procédé employé depuis plus de vingt ans dans les usines françaises et dont il a été question déjà page 286. Ce procédé consiste à profiter des injections de vapeur pour entraîner de l'air à l'intérieur des chambres. Nous avons déjà donné notre opinion à ce sujet. Nous considérons qu'il ne doit être employé que d'une façon exceptionnelle, ou lorsqu'on emploie des pyrites très pauvres, dont la combustion n'entretenirait pas les fours à une température convenable si l'on y faisait passer tout l'air nécessaire aux fours.

3^e DIVISION

PRODUITS NITREUX

Nous avons déjà parlé plusieurs fois du rôle des produits nitreux et de leur introduction dans le mélange gazeux. Nous savons que tel fabricant introduit dans les appareils de l'acide nitrique tout formé, tel autre décompose le nitrate de soude par l'acide sulfurique dans les carneaux des fours.

Chacun de ces systèmes a ses partisans et ses détracteurs; en définitive les avantages et les inconvénients paraissent se compenser très sensiblement.

L'alimentation par l'acide nitrique liquide fait subir au fabricant d'acide sulfurique un surcroît de main-d'œuvre, des frais de combustible, la perte à la fabrication, et des pertes plus considérables par suite d'une double manipulation. Le transport de l'acide fait toujours courir quelques dangers aux ouvriers. Par contre, l'emploi de l'acide nitrique liquide permet d'augmenter à

volonté la quantité de vapeurs nitreuses, ce qui peut être utile à certains moments, quand la chambre manque de composés nitrés. Quand l'appareil est muni d'un Glover puissant, on peut ainsi introduire des quantités de vapeurs nitreuses considérables, sans courir de danger.

La décomposition du nitrate peut, dans certains cas, déterminer une réduction des produits nitreux à l'état de protoxyde d'azote ou d'azote (Kuhlmann, Vogt). Cet accident nous paraît être bien rare. Par contre, une autre cause de perte est une formation d'acide sulfurique nitreux ou d'acide nitrique dans les canaux de maçonnerie qui relient les fours aux chambres. Il faut pour cela que les canaux fassent subir aux gaz un refroidissement trop énergique; depuis l'adoption des fours de Glover, cet inconvénient n'est plus à craindre.

Ce procédé donne lieu à de fausses rentrées d'air, et à des pertes de produits nitreux par refoulement, lorsqu'on ouvre les portes pour charger le nitrate; enfin il arrive que le mélange contenu dans les marmites déborde et qu'alors la réaction ne puisse s'achever, faute d'une relation convenable entre l'acide et le sel dans les parties ainsi expulsées. — Un inconvénient grave consiste en ce qu'on est obligé d'employer un assez grand excès d'acide sulfurique pour assurer l'extraction rapide du nitrate, et que le bisulfate obtenu est d'un placement difficile, si l'usine ne fabrique pas de sulfate de soude. Il paraît que MM. Faure et Kessler viennent de résoudre cette difficulté en ajoutant un peu de charbon au mélange; dans tous les cas, l'acide sulfurique employé en excès est perdu, et cela diminue d'autant le rendement de la fabrication.

Enfin, certains fabricants reprochent à la décomposition directe de ne donner qu'un dégagement intermittent de vapeurs nitreuses. Le reproche est mal fondé, car on peut obtenir un dégagement bien régulier en disposant d'un nombre convenable de marmites chargées successivement à des intervalles convenables, ou en introduisant par portions successives l'acide sur le nitrate; le premier procédé est de beaucoup préférable.

Mais la décomposition directe n'a pas, comme l'alimentation par l'acide libre, l'avantage de permettre de modifier à volonté la quantité de vapeurs nitreuses à un moment donné, car la marche de la décomposition dépend de la chaleur des gaz, bien que l'addition d'un excès d'acide chaud hâte la décomposition. Par contre, quelques personnes indiquent comme un de ses avantages de pouvoir faire coïncider le maximum du dégagement des produits nitreux avec le plus fort dégagement d'acide sulfureux.

En Angleterre, on donne généralement la préférence à la décomposition directe, en France et en Allemagne, à l'alimentation par l'acide liquide. Nous connaissons une usine où, sous ce rapport, on est parfaitement éclectique: une partie des appareils marchent à l'acide nitrique, une autre par décomposition directe, et on ne constate aucune différence de rendement.

Tout en donnant la préférence à l'alimentation par l'acide nitrique, à cause de l'élasticité de marche qu'elle procure, nous sommes persuadé que la dépense en nitrate est la même dans les deux cas, pourvu qu'on travaille avec le même soin; et nous croyons que, dans une usine ne produisant pas d'acide nitrique pour la vente, il est inutile de monter un appareil desservant uniquement les

chambres de plomb, à moins de demander à ces chambres une production supérieure à la moyenne admise jusqu'ici.

Introduction de vapeurs nitreuses par décomposition directe. — Dans les plus anciens appareils, on préparait le mélange d'acide sulfurique et de salpêtre en dehors du four, dans des marmites de fonte, puis on introduisait ces vases par une porte à l'aide de fourches. Une partie de l'acide nitrique se dégageait ainsi à l'extérieur et rendait très pénible le travail de l'ouvrier; de plus, l'introduction occasionnait de fausses rentrées d'air très préjudiciables au travail des chambres. On voit (fig. 3 et 4, pl. XVIII bis) deux formes de ces marmites.

Maintenant, la décomposition du nitrate se fait dans des cuvettes fixes, auxquelles on a conservé le nom de marmites.

Tantôt ces cuvettes sont munies d'une tubulure de fonte (fig. 3, pl. XVIII bis), bouchée habituellement avec un tampon en fer; tantôt elles sont munies d'une porte mobile pour la vidange (fig. 4, pl. XVIII bis) : cette porte mobile est maintenue par une cale serrée contre une traverse retenue par deux crochets venus de fonte.

On introduit le nitrate soit par une trémie, soit par la porte D, on l'égalise rapidement, puis on ferme la trémie ou la porte. L'acide est versé par un entonnoir muni d'un tuyau recourbé en S dont le bec est étiré de façon à ralentir l'écoulement; de cette façon l'acide pénètre lentement sur le sel, et la matière se boursoufle fort peu.

On emploie, pour la réaction, de l'acide des chambres; la quantité introduite est d'ordinaire plus que suffisante pour former du bisulfate de soude; on obtient ainsi un produit assez fluide pour qu'on puisse le faire couler par la tubulure ou la porte. La matière coule sur une bavette en tôle, et tombe dans un petit moule en fer où elle se solidifie rapidement.

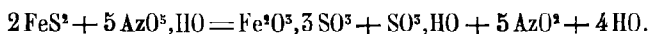
On fait reposer les *marmites* sur des rails, et on dispose au-dessous une cuvette en fonte destinée à recevoir le nitrate qui peut déborder. Un regard permet de la nettoyer. Il est prudent de disposer les *marmites* dans un épanouissement du canal, dans des conditions telles qu'elles soient échauffées par le rayonnement des parois et non par le contact direct des gaz chauds : on évite ainsi des ruptures fréquentes et des dégagements trop brusques de vapeurs nitreuses.

Suivant le nombre des fours qui composent la batterie, on dispose de 2 à 6 marmites dans la cage à nitrate, de façon que le dégagement de vapeurs nitreuses devienne aussi continu que possible.

Introduction de vapeurs nitreuses produites indirectement. — On a attribué à une réduction des vapeurs nitreuses à l'état de protoxyde d'azote ou même d'azote la majeure partie de pertes des produits nitreux, et on supposait que cette réduction pouvait se produire sous l'influence d'une haute température, grâce à une tension notable d'acide sulfureux. D'autre part, comme l'introduction directe de l'acide nitrique à l'intérieur des chambres peut donner lieu à des accidents, on a cherché à n'introduire dans l'appareil que des vapeurs nitreuses et, dans les chambres seulement, de façon que ces produits nitreux n'eussent pas à traverser les parties les plus chaudes.

M. Boutmy, directeur des usines de la Compagnie de Saint-Gobain, à Saint-Fons, près Lyon, a breveté un dispositif remplissant ce but, et nous voyons dans un travail de MM. Lunge et Naël¹ que le même procédé est employé dans l'usine de MM. Schnorf frères à Uetikon, près de Zurich.

M. Boutmy utilise la réaction qui se produit à froid entre la pyrite de fer et l'acide nitrique à 36°, donnant d'une part du sulfate de peroxyde de fer, utilisable dans les teintureriers, d'autre part du bioxyde d'azote :



On voit qu'on perd un quart du soufre de la pyrite employée, en admettant que la réaction soit complète. Par suite d'une réaction secondaire, on trouve toujours du sulfate de protoxyde de fer dans le résidu.

La réduction de l'acide nitrique par la pyrite se produit à froid; elle est même très tumultueuse si l'acide est trop concentré. Dans la pratique, on fait couler l'acide nitrique dans des bonbonnes munies, à la partie inférieure, de tubulures sur lesquelles est rapporté un tuyau de trop-plein, de façon que l'acide arrive à la partie supérieure d'un bain de sulfate de peroxyde de fer, et fasse écouler au fur et à mesure les parties épuisées.

L'introduction directe de bioxyde d'azote avec de la vapeur d'eau ne pouvait donner de bons résultats; le lecteur, se reportant au résumé des expériences de Weber et de Lunge (p. 168), en saisira la raison.

Il y avait forcément réduction d'une partie du bioxyde d'azote par l'acide sulfureux, en présence de la vapeur d'eau.

On ne pouvait obtenir un résultat économique qu'en injectant le bioxyde d'azote, au moyen d'un courant d'air, de façon à ne mettre en présence de l'acide sulfureux que des composés plus oxygénés de l'azote, irréductibles à l'état de protoxyde en présence d'un excès d'oxygène. La vapeur d'eau peut naturellement agir comme moteur, mais à condition d'appeler un excès d'air en même temps que le bioxyde d'azote.

Nous ne voyons pas nettement l'avantage réalisé, à moins qu'on ne trouve à vendre cher le sulfate de peroxyde de fer obtenu. Par contre, il nous semble que cette production indirecte de vapeurs nitreuses est assez peu élastique, et ne permet pas de satisfaire instantanément aux besoins de l'appareil.

Ce procédé n'a, à nos yeux, qu'un avantage, c'est de permettre de manipuler l'acide nitrique au rez-de-chaussée; il expose le fabricant à des pertes si l'acide et la pyrite ne restent pas suffisamment longtemps en contact, et nous avons appris qu'il entraîne des frais d'entretien assez considérables.

Introduction de l'acide nitrique liquide. — Dans les appareils munis d'une tour de Glover, l'acide nitrique liquide est presque toujours introduit avec l'acide sulfurique nitreux dans le haut de la tour. Sur la foi d'expériences mal interprétées, on a cru que l'introduction d'acide nitrique dans la tour de Glover entraînerait des pertes : l'expérience n'a aucunement justifié ces craintes.

Dans les fabriques qui ne sont pas munies de la tour de Glover, et où l'on alimente les appareils avec l'acide nitrique liquide, on fait couler cet acide

1. *Die chemische Industrie*, 1884, p. 5.

sur des pièces disposées *ad hoc* soit dans la première chambre, soit dans de petits tambours spéciaux.

L'acide nitrique employé marque généralement 36° B. Au reste, le titre importe peu, mais il est essentiel qu'il soit constant, afin que le surveillant n'ait pas à tenir compte de variations accidentelles dans la richesse de la liqueur acide employée.

On doit apporter le plus grand soin à l'alimentation des chambres en produits nitreux et veiller à ce que cette alimentation soit aussi régulière que possible.

Pour cela, dans quelques usines, on emploie de grands flacons de Mariotte contenant jusqu'à 300 litres; l'acide s'écoule donc sous une pression constante, et on règle la vitesse soit au moyen d'un robinet, soit au moyen d'un orifice calibré, fixés au bout du tube de sortie. Ces pièces s'obstruent assez facilement. M. Bode propose, pour parer à cet accident, de supprimer le robinet inférieur et de régler l'écoulement en disposant un robinet de verre sur le tube de Mariotte. Au bout du compte, c'est introduire une cause d'irrégularité dans la marche du flacon de Mariotte, puisqu'il s'agit de modifier la pression de l'air dans le tube.

Dans la plupart des fabriques, on se contente d'une solution approchée. On emploie un certain nombre de terrines ou de bonbonnes réunies par des siphons, et dont l'ensemble des sections est assez grand pour que le niveau varie assez lentement (pl. XX et XXI a). A chaque tournée, le surveillant rétablit le niveau en rajoutant de l'acide nitrique. Le dernier siphon aboutit dans un flacon en verre à deux tubulures, rempli de graviers ou de verre cassé, destiné à servir de filtre. La résistance due au passage dans ce filtre compense partiellement les variations de charge dues aux changements de niveau dans les réservoirs. De ce flacon part un tube de verre terminé par des ajutages mobiles calibrés, fixés sur le tube par un caoutchouc de très bonne qualité. En changeant les ajutages, on modifie la vitesse d'écoulement de l'acide à la demande des chambres.

Le plus souvent, ces parties mobiles sont formées d'un simple bout de tube de verre soigneusement étiré : cette disposition est une cause d'ennuis, parce que fréquemment de petits débris solides, qui ont traversé le filtre ou qui proviennent du caoutchouc, viennent boucher la partie étirée. Il vaut mieux employer, à la place de tubes étirés et courts, des tubes capillaires de longueurs diverses qui ont un débit tout aussi faible, bien que leur section soit notablement plus grande, pourvu qu'on leur donne une longueur convenable.

Comme l'acide nitrique attaque rapidement le plomb, il faut se garder de le mettre en contact avec les parois de la chambre. On le fait couler en nappes minces sur des pièces de verre ou de poterie présentant une grande surface aux gaz.

La fig. 5, pl. XVIII, montre une disposition de cascades en poteries assez fréquemment employée. Sur le plancher de la chambre on pose d'abord une capsule de plomb garnie au fond de soufre en fleur pour assurer la parfaite horizontalité du support. Dans cette capsule repose une cuvette en grès plus élevée, et on y superpose une série de cuvettes renversées et à rebords saillants, dont les parois sont percées pour permettre aux gaz de circuler partout en

contact avec l'acide nitrique. Suivant l'importance de l'appareil, on emploie un nombre plus ou moins grand de ces cascades. On calcule largement la surface de ces cascades pour être sûr qu'il n'arrive pas d'acide nitrique dans le bain acide. Chaque cascade est alimentée à la partie supérieure par un tube spécial. Tous les tubes partent de terrines placées à l'extérieur, communiquant ensemble par des siphons indéamorçables, et alimentées soit par le facon de Mariotte, soit par les réservoirs décrits ci-dessus.

On voit représentée dans le *Traité de Chimie industrielle* de Payen une disposition absolument vicieuse, dans laquelle une seule cascade est alimentée directement. De la capsule supérieure partent des siphons qui aboutissent aux autres cascades. Il est clair que si, comme dans la figure, toutes les cascades sont au même niveau, l'acide ne s'écoulera que le long de la première, puisqu'il n'y aura pas de charge pour déterminer l'écoulement vers les autres cuvettes; si, au contraire, on cherchait à établir une différence de niveau pour assurer la répartition de l'acide, il faudrait calculer cette différence avec une rigueur mathématique, et le moindre mouvement du plancher viendrait tout troubler.

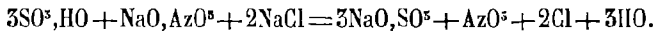
Tous ces tuyaux sont gênants, aussi a-t-on cherché à donner plus de développement aux cascades pour en réduire le nombre. La fig. 6, pl. XVIII, montre une cascade que nous avons encore vue installée dans une vieille chambre. Au bout du compte, sa surface utile était peu considérable, parce que les capsules supérieures étaient pleines de poussière. Il doit être très difficile de replacer exactement le tuyau d'arrivée s'il doit être changé, à cause du petit diamètre de la capsule supérieure, à moins de le faire descendre du plafond. Vu la grande hauteur de cet édifice, le moindre mouvement du plancher doit faire que le tube n'alimente plus les capsules supérieures; enfin la stabilité est très faible.

On obtient de meilleurs résultats par l'emploi de grandes terrines plates, disposées en cascades, au nombre de 10 à 12. Ces terrines (fig. 7, pl. XVIII) ont 5 à 6 centimètres de profondeur et jusqu'à 0^m,75 de diamètre; elles sont munies d'un bec long et fortement recourbé, de façon que l'acide ne puisse ruisseler au dehors. On les dispose d'habitude devant l'arrivée des gaz de façon que l'acide se meuve en sens contraire du mouvement de ceux-ci. Généralement la dernière terrine déverse son contenu dans un pot muni d'un tube légèrement recourbé qui traverse la paroi de la chambre et aboutit à une éprouvette où l'on peut vérifier que la décomposition est achevée; l'acide retourne de cette éprouvette dans la chambre. Il est bon que le tube de sortie du pot porte une tubulure verticale permettant aux gaz de s'échapper.

Dans quelques usines françaises, on se sert de rigoles en verre, ou de glaces cannelées superposées. On a constaté que trois glaces de 1^m,80 sur 0^m,50 placées en travers de la chambre suffisent pour décomposer une quantité d'acide quadruple de celle qui était nécessaire pour l'alimentation d'un appareil de 2000 mètres cubes.

M. G. Liebig a breveté un procédé consistant à injecter vers le haut de la chambre et sous une inclinaison d'environ 45° de l'acide nitrique pulvérisé. Le dispositif rappelle de tous points le pulvérisateur Sprengel : il en a tous les inconvénients. Au reste il est déjà abandonné.

Procédé Dunlop. — Le procédé H. Dunlop consiste à traiter un mélange de nitrate de soude et de chlorure de sodium par l'acide sulfurique ; il se produit du chlore et des vapeurs nitreuses :



On chauffe le mélange dans de grands cylindres de fonte. Les vapeurs nitreuses sont absorbées par de l'acide à 60°, que l'on traite ensuite comme l'acide du Gay-Lussac. Le chlore se rend dans les chambres à chlorure de chaux.

Ce procédé a été appliqué, au moins à titre d'essai, à l'usine Tennant, dont la vitrine contenait, à l'Exposition de 1878, des échantillons de divers produits ainsi obtenus. Il est certain que la réaction est très intéressante, puisqu'elle permet de préparer directement le chlore sans passer par l'intermédiaire de l'acide chlorhydrique et du manganèse. Pratiquement, on ne peut guère fonder là-dessus une fabrication de chlorure bien considérable. En effet, si l'on admet une consommation de 3 kilogrammes de nitrate pour 100 kilogrammes de soufre brûlé, on ne produira que $3 \times 2 \times \frac{35,5}{80} = 2,5$ de chlore, c'est-à-dire une quantité bien insignifiante.

CHAPITRE III

CONDENSATION DES PRODUITS NITREUX

A la sortie des chambres les gaz entraînent forcément toutes les combinaisons nitreuses existant à l'état de tension. Pendant longtemps, on a laissé ces gaz se déverser librement dans l'atmosphère ; il en résultait une perte considérable de nitrate de soude, et, de plus, les vapeurs qui s'échappaient des usines d'acide sulfurique causaient un préjudice considérable dans les propriétés voisines.

Si donc, avec des fours et des chambres de plomb, on peut constituer une usine à acide sulfurique, on n'a qu'une usine incomplète et dans laquelle on ne peut recueillir qu'une partie des produits mis en œuvre, et l'on comprend que l'on s'est attaché de bonne heure à annexer à la suite des chambres des appareils capables de retenir les produits nitreux dont la perte constitue une lourde charge pour le fabricant.

De nombreux procédés ont été imaginés pour condenser utilement ces produits nitreux, et les faire rentrer dans la fabrication. L'expérience a montré qu'un seul, celui de Gay-Lussac, remplit les conditions voulues. Il est basé sur l'affinité de l'acide azoteux pour l'acide sulfurique suffisamment concentré. Son emploi se généralise de plus en plus. Cependant il n'a été adopté que lentement, et même il a été abandonné dans quelques usines qui l'avaient essayé.

Les causes de l'insuccès de l'appareil de Gay-Lussac tenaient toujours soit à des dimensions trop faibles ou à une disposition absolument vicieuse de l'appareil lui-même, telle qu'il n'y avait pas un contact parfait entre l'acide et les gaz, soit à une mauvaise marche des chambres. Si le lecteur veut bien se reporter aux pages 164 à 171 de cet ouvrage, il verra que les produits nitreux ne sont susceptibles d'être retenus par l'acide sulfurique à 60° ou 62° B. que s'ils sont accompagnés d'un excès convenable d'oxygène, que le bioxyde d'azote n'est pas lui-même soluble sensiblement dans l'acide sulfurique, que les oxydes supérieurs, dissous dans l'acide sulfurique, peuvent être réduits par l'acide sulfureux et que, par suite, la récupération des produits nitreux ne peut avoir lieu qu'en présence d'un excès d'oxygène. Or, trente ans après la découverte de Gay-Lussac, on trouve, dans un ouvrage publié par ses successeurs directs, la trace évidente de l'ignorance absolue de ce fait capital¹ : « Les gaz qui s'échappent de la chambre en queue sont de l'azote, du deutoxyde d'azote,

1. Pelouze et Fremy. *Traité de Chimie*, t. I, p. 536.

du gaz sulfureux, du gaz nitreux et probablement une très petite quantité d'oxygène. » Aussi longtemps qu'on n'a pas reconnu la nécessité absolue de maintenir dans les gaz un excès d'oxygène, tant pour favoriser les réactions à l'intérieur des chambres que pour déterminer la récupération des produits nitreux, on ne pouvait espérer obtenir des résultats constants du procédé inventé par Gay-Lussac dès 1827, et adopté à Chauny en 1842.

Nous avons assez insisté, dans la partie théorique de ce livre, sur les réactions qui se produisent entre l'acide sulfurique et les composés nitreux pour n'avoir pas à y revenir ici.

Condenseur de Gay-Lussac. — Le condenseur consiste en une tour en plomb remplie de matériaux inattaquables aux acides, qui doivent à la fois présenter une grande surface mouillée aux gaz et leur laisser un passage suffisant. Il est clair que, les produits nitreux étant en majorité à l'état de tension dans les gaz, et la dissolution d'acide nitreux dans l'acide sulfurique ayant elle-même une tension sensible de vapeur, d'autant plus forte qu'il y a plus d'acide nitreux dissous, il convient de faire circuler les gaz et le liquide absorbant en sens contraires l'un de l'autre, de donner à la colonne une grande hauteur pour que, dans les parties supérieures, l'acide nouvellement introduit ne rencontre que des gaz presque complètement dépouillés de produits nitreux, et une section suffisante pour que le tirage ne soit pas trop gêné.

On est souvent amené, par des économies de construction, à dédoubler la colonne en deux. Les gaz, après avoir traversé la première colonne, sont ramenés au bas de la seconde. Il en résulte une diminution de tirage, et les frais de manipulation sont augmentés. Tantôt on alimente séparément les deux colonnes, tantôt on remonte sur la première colonne l'acide pauvre provenant de la seconde. On obtient ainsi des acides nitreux un peu plus riches. Cette disposition permet de donner un très grand développement au condenseur, sans qu'on soit entraîné à des frais de construction exagérés.

Il n'y a pas de base bien définie pour calculer les dimensions d'un condenseur. Voici quelques renseignements à ce sujet.

En Angleterre, d'après Lunge, on admet comme suffisante pour un appareil de 2000 à 4000 mètres cubes une tour de 12 mètres de haut et de 1^m,20 à 1^m,50 de diamètre ou de côté. Pour des appareils de 4000 à 6000 mètres cubes, on porterait les dimensions à 15 mètres de hauteur et 1^m,8 de diamètre ou de côté.

Généralement ces dimensions sont maintenant considérées comme un peu faibles.

Dans l'usine de Jarrow Chemical Works, on a établi un condenseur ayant un cube de 8^m,46 pour une tonne de pyrite brûlée; il est formé de deux tours, traversées successivement par le courant gazeux.

Bien que ce dernier condenseur présente déjà des dimensions notables, il est facile de voir que les gaz n'y font qu'un très court séjour.

En effet, reportons-nous à la page 131, nous voyons que, suivant l'excès d'oxygène restant dans les gaz à la sortie d'une chambre alimentée par la combustion de la pyrite, chaque kilogramme de soufre brûlé détermine

l'introduction dans les chambres de 7 140 à 7 950 litres de gaz mesurés à 0° et sous la pression de 760 millimètres. A une tonne de pyrite de 50 % correspondent donc 5 570 à 5 975 mètres cubes de mélange gazeux. Admettons que les réactions soient complètes, et négligeons la tension de la vapeur d'eau, d'ailleurs faible et la teneur en produits nitreux, ce mélange se réduira à 3 045 ou 3 450 mètres cubes. Supposant que l'atmosphère intérieure du Gay-Lussac soit à la température de 20°, nous trouvons facilement que, pour une tonne de pyrite à 50 %, il passe dans le Gay-Lussac 3 270 à 3 700 mètres cubes de gaz.

Désignons, d'autre part, par a le volume utile de la colonne de Gay-Lussac, c'est-à-dire le volume de l'empilage (il y aura, suivant le mode de remplissage adopté, 25 à 55 % de vides permettant la circulation des gaz), par n le nombre de tonnes de pyrite, à 50 % brûlées en 24 heures, $\frac{a}{n}$ sera le cube utile pour une tonne de pyrite, et $\frac{a}{n} \times 0,25$ ou $\frac{a}{n} \times 0,55$ la portion vide de ce cube utile.

Le nombre de secondes correspondant au séjour des gaz dans le condenseur sera donc compris entre :

$$\frac{a}{n} \times \frac{86\,400}{3\,270} \times 0,55 = \frac{a}{n} \times 14,53$$

et

$$\frac{a}{n} \times \frac{86\,400}{3\,700} \times 0,25 = \frac{a}{n} \times 5,81$$

Ainsi, dans l'exemple précédent, la durée du séjour des gaz en présence de l'absorbant est de 2 minutes à 49 secondes.

Cette durée est bien courte pour assurer la récupération complète des produits nitreux, si l'on demande aux chambres de plomb une production considérable par mètre cube.

Depuis que les conditions chimiques de la fabrication de l'acide sulfurique sont mieux connues, et que l'on sait régler la marche des chambres de façon à n'envoyer qu'accidentellement de l'acide sulfureux dans les condenseurs et à mettre les produits nitreux dans l'état le plus favorable à leur récupération, et surtout depuis que l'adoption de la tour de Glover a dégrevé les fabricants des frais entraînés par la production d'acide concentré, on a vite compris qu'il y avait avantage à augmenter le cube des organes de récupération.

A mesure qu'on s'est enhardi à demander aux chambres de plomb une production plus considérable par mètre cube, ce qui obligeait à augmenter le stock des produits nitreux en roulement dans l'appareil, il a bien fallu également continuer à augmenter le cube des condenseurs pour récupérer ces produits nitreux; de là l'origine des énormes colonnes qui terminent les appareils de construction récente.

Considérons, en effet, un courant gazeux chargé d'acide nitreux ou des éléments de sa dissociation partielle, circulant en sens contraire d'un courant d'acide sulfurique, et supposons que celui-ci ait une densité telle que l'acide

nitroso-sulfurique dissous soit sensiblement dépourvu de tension. Toutes choses égales d'ailleurs, la vitesse d'absorption des produits nitreux sera, à peu près, proportionnelle à la tension de ces produits dans l'atmosphère. Nous pourrions donc poser la relation approchée :

$$-\frac{dn}{dh} = Kn$$

n étant le témoin des produits nitreux dans l'atmosphère à la distance h de l'origine, et k une constante.

Cette équation différentielle se traduit par :

$$n = Ne^{-kh}$$

N représentant la tension primitive.

Ainsi, quand les hauteurs croissent en progression arithmétique, la tension décroît en progression géométrique.

Supposons que N vienne à doubler, il faudra que le terme e^{-kh} devienne 2 fois plus petit pour que la valeur de n reste la même. Si donc toutes les autres conditions restent constantes, il faudra, pour que la perte à la sortie n'augmente pas, adopter une hauteur nouvelle h_1 telle que $h_1 = h\sqrt{2}$: si N devient triple, on devra avoir $h_2 = h\sqrt{3}$.

Or nous verrons (p. 547) que, pour faire passer de 2 kilogrammes à 3 kilogrammes SO^3,HO par mètre cube la production d'un appareil, il faut porter de 4 ou 5 kilogrammes à 9 ou 10 kilogrammes la quantité de nitrate de soude équivalant aux produits nitreux en roulement pour 100 kilogrammes de pyrite à 50 %, et que pour atteindre 4 kilogrammes SO^3,HO par mètre cube, on est amené à porter cet équivalent à 11 ou 12 kilogrammes.

Par suite, toutes choses égales d'ailleurs, le cube utile des condenseurs de l'usine de Jarrow-Chemical-Works devrait devenir, par tonne de pyrite brûlée, $8,46 \times \sqrt{2} = 11^m,96$ dans le premier cas, et $8,46 \times \sqrt{3} = 14,65$ dans le second.

De pareilles dimensions ne sont plus une rareté : elles sont même dépassées, à notre connaissance, dans plusieurs usines. La construction d'aussi grands condenseurs exige qu'ils soient formés de deux colonnes distinctes pour assurer leur stabilité, car on n'atteindrait pas le même but en faisant croître le diamètre qu'en faisant croître la hauteur, et il pourrait arriver qu'une section exagérée ne fût pas complètement occupée par les gaz.

Il est clair que la tendance actuelle est de diminuer le cube des chambres et d'augmenter les cubes du Glover et du Gay-Lussac pour un même poids de soufre brûlé : il n'y a donc aucune corrélation entre ces divers éléments. La seule façon logique de comparer les choses est d'indiquer le cube des diverses parties d'un appareil par tonne de soufre ou de pyrite brûlée d'un titre donné.

Par exemple, dans un appareil à marche faible, il y aura 750 mètres cubes de chambres et 6 à 8 mètres cubes utiles de condenseurs par tonne de pyrite à 50 %. Le Glover aura $2^m,50$ par tonne.

Un appareil déjà intensif comportera 550 mètres cubes de chambres et 10

à 12 mètres cubes utiles de condenseur par tonne de pyrite. Le Glover aura 5^m,50 par tonne.

Dans un appareil à production très puissante, on descendra jusqu'à 350 mètres cubes de chambres, tandis qu'on atteindra 14 à 15 mètres cubes utiles de condenseur, et 4^m,60 à 5 mètres de Glover par tonne de pyrite.

Il y a, du reste, économie à adopter d'emblée des dimensions considérables pour ces organes.

Les produits nitreux, à la sortie des chambres, paraissent être presque exclusivement à l'état d'acide azoteux gazeux ; il y en a cependant certainement à l'état de dissolution dans le très léger brouillard acide que l'on voit traverser le tuyau de sortie. Pour dissoudre méthodiquement ces produits, il est donc bon de donner une grande hauteur aux condenseurs. Quelques-uns atteignent une hauteur de 20 mètres.

Ces grands appareils exigent une charpente très solide. Les figures 1, 2, 3, 4, pl. XXII, et les pl. XX et XXI montrent des dispositifs de charpente que l'on peut employer.

On donne tantôt une section carrée, tantôt une section circulaire aux condenseurs. Nous préférons la section circulaire, au moins pour les condenseurs très élevés : elle expose beaucoup moins le plomb à des poussées irrégulières des matières de remplissage.

Tous les condenseurs de Gay-Lussac un peu grands sont construits en plomb. Comme les gaz et les liquides qui les traversent sont froids, il est inutile de donner aux feuilles de métal une épaisseur supérieure à 3 millimètres.

Les fondations doivent être d'une grande solidité. Il est bon de recouvrir le massif d'une feuille de plomb pour éviter les infiltrations d'acide qui pourraient accidentellement se produire.

La cuvette fait généralement joint hydraulique avec les parois ; elle est rarement soudée à celles-ci. Les parois se font d'habitude en déroulant une feuille de plomb que l'on soulève au fur et à mesure après l'avoir accrochée par des attaches provisoires à une pièce de bois ronde suspendue à la corde d'un treuil. Quelquefois, on fait la manœuvre inverse : le rouleau de plomb est élevé en haut de la charpente, on engage dans les deux extrémités un rondin suspendu à un palan de retraite, on fixe la partie supérieure et on laisse peu à peu descendre le rouleau qui se déroule. La première manœuvre est beaucoup moins dangereuse. Dans les deux cas, les attaches sont soudées après coup.

Lorsque la colonne est à section circulaire, on suspend le rouleau de plomb à deux pièces de bois rondes, de façon qu'elle puisse, en se soulevant, épouser grossièrement la forme arrondie ; puis des ouvriers, soutenus par un échafaudage mobile intérieur, lui donnent, à coups de batte, la forme définitive.

On construit rarement les colonnes par anneaux superposés.

Le remplissage de la colonne doit être fait avec le plus grand soin. Suivant les ressources locales, on effectue ce remplissage de façons différentes.

Le bas de la colonne est généralement laissé vide, et le remplissage repose sur une grille formée de barreaux de fer doublés de plomb portés soit sur de forts tuyaux en poterie, soit sur des montants en pierres réfractaires aux acides. Pour éviter que la pression des supports abîme le plomb de la cuvette, on dou-

ble souvent celle-ci avec une feuille de vieux plomb, et on établit chaque support sur une lame de plomb épais.

En France, on se sert très souvent de potelets en lave de Volvic, couronnés par des chapeaux de même nature, sur lesquels reposent les supports horizontaux (pl. XXI). Autrement on empile des briques de champ ¹ en ménageant un passage suffisant pour répartir le gaz suivant toute la section de colonne ; ou bien on fait reposer l'empilage sur une voûte percée à jour construite sans mortier.

Tant qu'on s'est servi de condenseurs de hauteur modérée, on a fait la garniture en coke métallurgique. Cette matière relativement peu coûteuse et assez légère présente une très grande surface de contact aux gaz. Le coke doit être soigneusement choisi, il doit être bien dense, de couleur gris d'argent, à éclat et à son métalliques. On trie les plus gros fragments (0^m,30 environ) pour former les étages inférieurs : ces fragments sont croisés l'un sur l'autre ; l'empilage doit être fait à la main. Au tiers de la hauteur, on commence à employer des fragments plus petits. Le dernier mètre est garni de fragment jetés à la corbeille et passant au crible de 75 millimètres de mailles. On doit soigneusement éviter l'emploi de poussières. Il faut avoir la précaution de poser contre le plomb les têtes arrondies et relativement polies des fragments qui forment la surface extérieure de la masse de coke dans les fours.

Le coke dur n'est pour ainsi dire pas attaqué par l'acide sulfurique nitreux, et laisse couler de l'acide parfaitement incolore au bout de trois ou quatre jours de marche. Cependant on observe toujours des tassements dans les colonnes de quelque hauteur après un travail un peu prolongé, le plomb s'allonge au fur et à mesure que la garniture s'affaisse et les tours demandent de fréquentes réparations. M. Lunge a récemment montré que le coke réduit lentement à l'état d'acide nitreux l'acide nitrique contenu dans l'acide à 60°. On peut attribuer à ce fait l'usure lente des garnitures de coke.

Dans les premiers appareils, on pensait éviter les inconvénients dus au tassement en divisant la tour en deux ou trois sections par des grilles horizontales qui reposaient sur les charpentes et interrompaient la charge ; mais ces grilles finissaient par déchirer le plomb en des points où les réparations étaient difficiles, et le remède était pire que le mal.

Lorsque la hauteur des condenseurs devint considérable, les tassements du coke furent de plus en plus fréquents, et les sections libres arrivaient à être obstruées dans une partie de la colonne, à moins qu'on ne disposât d'une qualité de coke exceptionnelle : le tirage se trouvait réduit, et, par suite du dérangement de la garniture, les filets liquides et le courant gazeux arrivaient à s'écouler les uns à côté des autres sans avoir un contact suffisant. On s'est donc décidé, dans beaucoup d'usines, à former la partie inférieure de la garniture avec

1. Il faut employer des briques en silicates très acides, aussi peu calcaires que possible. Les briques demi-vitrifiées et surtout les briques noires dites *de fer* de la maison Baudot-Baudot, à Ciry-le-Noble (Saône-et-Loire), conviennent très bien pour cet usage. Citons également les briques en grès vitrifié de la maison Picard de Givors, et, d'après M. Lunge, les briques bleues de la fabrique Mold (comté de Flint, pays de Galles) et celles de la Compagnie des produits chimiques d'Aussig et de la *Industrie Gesellschaft* à Coblenz.

des briques bien réfractaires aux acides, et à n'employer du coke que pour constituer en haut une sorte d'éponge destinée à ralentir et à mieux diviser l'écoulement de l'acide. La planche XXI montre la disposition des assises de briques d'une colonne très élevée. Pour éviter les ruptures, on ne fait porter le poids de la garniture que sur des briques bien appuyées sur les assises inférieures et on évite les cisaillements. On est ainsi conduit à faire porter de deux en deux assises les briques sur les têtes de l'assise précédente, comme le montre la planche XXI : cette disposition est également très utile pour donner une section libre suffisante.

Une fois la tour remplie, on soude le couvercle, qui est maintenu par des attaches en plomb suspendues à des fers à T plombés, ou directement soutenu par ces fers au moyen de bandes de recouvrement.

Il y a avantage à placer le condenseur assez loin du tambour de queue afin que les gaz achèvent de se sécher et de se refroidir dans le tuyau de communication. Si on ne peut le faire, il est bon de faire circuler les gaz dans une longue caisse arrosée d'eau, ou traversée par un filet d'acide sulfurique.

Le gaz sont amenés des chambres par un tuyau en plomb muni d'une lanterne permettant d'observer la couleur des gaz : ils pénètrent par le bas de la tour, et s'échappent en haut par un tuyau également pourvu d'une lanterne au-dessous de laquelle est le registre de queue. Quand ce tuyau doit aller rejoindre un conduit ou la cheminée, il est avantageux de le ramener auprès de la première lanterne, pour qu'on juge d'un coup d'œil de la marche du Gay-Lussac. La planche XXI montre cette disposition très commode pour le service.

La distribution de l'acide demande une très grande attention. Il est naturellement nécessaire que le réactif absorbant soit très régulièrement présenté aux gaz à absorber. On doit donc faire couler l'acide par le plus grand nombre possible d'ouvertures sur la garniture intérieure, de façon qu'il se répartisse le plus vite possible d'une façon uniforme dans l'intérieur de la tour. On admet d'habitude que les tuyaux d'alimentation pratiqués dans le ciel ne doivent pas être distants l'un de l'autre de plus de 0^m,30 à 0^m,40. Il vaut mieux les rapprocher davantage. Pour répartir l'acide régulièrement, en autant de points, on ne peut songer à l'emploi de robinets : ceux-ci s'obstrueraient rapidement, et leur réglage serait à peu près impossible.

Gay-Lussac employait pour les petits condenseurs qu'il avait construits un double auget à mouvement alternatif (fig. 8, planche XVIII) mobile autour d'un axe horizontal placé en dessous de son centre de gravité, qui butait alternativement contre deux arrêts en terre cuite ou en gutta-percha ; ce mode de distribution est très imparfait lorsqu'il s'agit d'alimenter un grand nombre de tuyaux, et fonctionne mal quand on a à régler un petit débit.

Un autre procédé consiste à faire arriver, par un déversoir où il perd sa vitesse, l'acide dans un bassin de plomb, sur le fond duquel sont soudés (fig. 9, planche XVIII) des tuyaux faisant saillie de 5 ou 6 centimètres, en nombre égal aux orifices à alimenter.

Une fois soudés, les tuyaux sont recoupés de façon qu'ils affleurent exactement tous à la même surface horizontale. Dans ces conditions, si tout est bien réglé au début et si les bords des tuyaux sont tous identiquement coupés, on peut

admettre qu'au moment du réglage le débit total se répartit uniformément entre tous les orifices : mais le moindre mouvement du support suffit pour tout déranger.

On a également réparti l'acide en le faisant écouler dans un bassin central en plomb (fig. 10, pl. XVIII) dont les bords étaient découpés de façon à laisser une languette que le surveillant pouvait plier à volonté pour régler le niveau du déversoir à chaque division. On répartissait ainsi l'écoulement entre autant de déversoirs qu'il y avait de tuyaux à alimenter. Tous ces tuyaux partaient d'un bassin extérieur au précédent et divisé en autant de compartiments qu'il y avait de tuyaux. On conçoit que ce dispositif appliqué à 3 ou 4 déversoirs doit être très satisfaisant, mais que quand il s'agit de 12 à 15 orifices, il est absolument inexact, et que le moindre mouvement de la charpente suffit pour tout modifier.

Aussi, tant que les condenseurs furent de petites dimensions, considéra-t-on comme un dispositif plus parfait que tous les autres le tourniquet à réaction dont M. Schlœsing a fait de si nombreuses applications à ses recherches de laboratoire, et qui, remarqué par Segner à l'Exposition de 1867, fut employé industriellement la première fois à l'usine d'Aussig en Bohême. Ce tourniquet (fig. 11 et 12, pl. XVIII) se compose d'un tube vertical en verre ou en plomb surmonté d'un entonnoir et terminé par une pointe tournant dans une capsule en verre. De la partie inférieure partent deux branches en plomb recourbées à angle droit à leur extrémité et légèrement effilées, de façon que le liquide à débiter reste toujours en charge dans le tube vertical. Cet appareil acquiert, sous l'influence des réactions des filets liquides, un mouvement de rotation uniforme, et si le liquide débité tombe dans un récipient divisé par des cloisons en secteurs circulaires égaux, munis chacun d'un tuyau d'écoulement, chaque tuyau débite une partie aliquote constante de l'afflux total.

Ce dispositif est excellent, et nous n'en connaissons pas un meilleur s'il s'agit d'alimenter une petite tour. La seule modification à indiquer serait de remplacer par un tube conique le tuyau vertical s'il s'agissait d'un fort débit, afin de permettre aux bulles d'air entraînées de remonter avant de s'engager dans les branches horizontales. Mais, tel qu'il est monté d'habitude, il entraîne plusieurs inconvénients. Lorsque l'usine n'a pas un débouché facile pour les acides de Glover, on est amené à faire circuler presque indéfiniment ceux-ci entre le Glover et les Gay-Lussac : ils se chargent d'impuretés et les tuyaux se bouchent. Si le condenseur est d'un très grand cube et par suite si la section est considérable, on ne peut, par des cloisons rayonnantes, diviser le ciel en un nombre suffisant de compartiments : on dispose le tourniquet dans un bassin divisé en secteurs d'où partent des tuyaux desservant chaque orifice du ciel ; le nombre de tuyaux rayonnants qui s'étalent ainsi sur le couvercle est si grand que celui-ci est encombré et que sa visite est presque impossible.

Pour ces raisons, nous avons rejeté cet excellent distributeur quand nous avons construit le dernier appareil de l'usine de l'Oseraie dont il est souvent question dans l'ouvrage, de façon à diminuer le nombre des tuyaux et à les remplacer tous par des rigoles faciles à nettoyer. Les figures 1 et 1 bis, pl. XIX, indiquent le dispositif adopté et qui s'est plié à toutes les variations de débit

sans rien perdre de sa régularité. Nous avons pu doubler le débit prévu et arriver à un écoulement de 62 000 litres par 24 heures sans rien perdre des avantages du système¹.

Un vase basculeur analogue à celui de Gay-Lussac A recevait l'acide à distribuer; l'axe *a* reposait sur 2 supports, l'un fixe, l'autre mobile sur la tête d'une vis, de façon que l'on pût régler l'horizontalité du distributeur: une tige *b* calée sur l'axe portait un contrepoids mobile donnant de la stabilité au basculeur, et placé à une hauteur telle que le renversement ne se produisait qu'après que le basculeur avait reçu un poids déterminé d'acide. Cette disposition n'est pas essentielle, mais est très commode, parce qu'on peut déterminer, à chaque instant, le débit en comptant le nombre d'oscillations faites pendant quelques minutes et les multipliant par le cube d'un des compartiments au lieu d'avoir à effectuer un jaugeage. Notre basculeur débitait deux litres par demi-oscillation.

Le basculeur était très aplati, pour diminuer la force vive acquise à chaque oscillation et éloigner le centre de gravité de l'axe, ce qui lui donnait une grande sensibilité.

L'acide à distribuer arrivait au milieu de la longueur dans une sorte d'entonnoir ouvert latéralement et se mettait de niveau sur toute la longueur, de petites nervures en plomb suffisant pour arrêter les vagues.

En dessous était une caisse en plomb divisée sur la longueur du basculeur en autant de compartiments transversaux qu'il y avait de rigoles à alimenter; la largeur de chaque compartiment était proportionnelle au débit de la rigole correspondante.

Afin de diminuer le nombre de rigoles à établir, chaque compartiment alimentait plusieurs orifices du ciel du Gay-Lussac.

A cet effet, le ciel était divisé en 32 compartiments ayant chacun un orifice d'arrosage: des pots *c* recevant les débits des rigoles, les répartissaient entre les compartiments au moyen de petits déversoirs obtenus en coupant un fragment de la paroi et le pliant de façon à régler les débits de chacun par le niveau donné à la partie infléchie. Ces pots intermédiaires étant petits, un mouvement des charpentes n'avait pas d'influence sur leur réglage. On voit que quatre de ces pots alimentaient trois compartiments, et tous les autres quatre. Les pots étaient disposés en trois lignes, les rigoles alimentant chaque ligne étaient contiguës et n'occupaient que 15 centimètres, de sorte que, sur le ciel qui avait 2^m,50 de diamètre, on disposait, pour le nettoyage et les réparations, de deux chemins complètement libres de 0^m,70 de largeur.

L'emploi de ces répartiteurs intermédiaires nous paraît à recommander, ainsi que celui des rigoles; quant au basculeur, il n'a sur le tourniquet que l'avantage de servir d'indicateur du débit et peut-être d'être moins fragile.

Tous les dispositifs décrits ci-dessus ont pour but de répartir uniformément le débit de l'acide en tous les points d'une section. Pour assurer la régularité du débit, on s'attache à faire couler l'acide sous une pression constante.

On emploie souvent dans ce but le flotteur régulateur suivant (fig. 13,

¹. Cet appareil a été disposé avec la collaboration de M. Vésier, ingénieur des Arts et Manufactures.

pl. XVIII). Le réservoir intermédiaire A qu'il s'agit de maintenir à un niveau constant, indépendant de l'alimentation du grand bassin B, communique avec celui-ci par un tuyau *a* passant sous le plancher. Dans A, on suspend à un fléau de balance un vase *b* qu'on leste à volonté; à l'autre extrémité du fléau est suspendue par une tringle plombée *c* une boule de plomb formant soupape à l'orifice du tuyau *a*. Lorsque le niveau s'élève en A, la soupape se ferme, et s'il s'abaisse elle s'ouvre, de sorte que l'écoulement par le tuyau *a* se fait toujours sous la même charge, tant qu'il y a assez de liquide dans la bêche B. On peut faire varier le débit en lestant plus ou moins le vase *b*.

Un autre régulateur fréquemment employé est plus simple et permet d'utiliser toute la capacité de la bêche (fig. 14, pl. XVIII). Du fond de celle-ci part un tuyau qui se replie verticalement au-dessus du régulateur. Celui-ci consiste en un pot de plomb dans lequel est un flotteur annulaire soutenant un petit boulet en plomb durci. Celui-ci suit tous les mouvements du flotteur, ouvre et ferme l'orifice de façon à maintenir constant le niveau dans le pot : du pot part le tuyau allant au distributeur. Ce tuyau porte un robinet permettant de faire varier le débit, ou se replie en un S très allongé : on peut alors faire varier l'écoulement en relevant ou abaissant le bout du tuyau : ce dispositif nous paraît le meilleur.

Monte-acide. — Les réservoirs qui alimentent les Gay-Lussac sont à une grande hauteur : il faut donc des appareils spéciaux pour y élever l'acide.

On peut élever l'acide au moyen de pompes refoulantes en fonte, à presse-étoupes garnis de cordes d'amiant caoutchoutée. On emploie même ces pompes de préférence aux *monte-acide* dans l'usine de Saint-Fons : mais les pistons demandent une réparation tous les huit jours. Il est certain qu'on utilise beaucoup mieux le travail mécanique que par toutes les autres dispositions, mais la fréquence des réparations est une sujétion embarrassante dans des usines dépourvues d'ateliers mécaniques. Aussi recourt-on généralement à des appareils fixes en plomb ou en fonte sur lesquels l'effet mécanique est transmis par l'air comprimé. C'est M. Harrison Blair qui a employé pour la première fois les monte-jus à air comprimé, d'après Kerl Stohmann.

Il y a plusieurs types de pompes donnant de l'air comprimé. Les plus employées sont celles que construisent MM. Wegelin et Hubner et la Société Humboldt. Les machines du premier type sont à piston sec, et la chaleur due au travail de compression est enlevée, partiellement, par de l'eau qui se renouvelle autour du corps de pompe. Ce refroidissement devient insuffisant lorsqu'on a besoin d'une pression de 5 ou 6 kilogrammes, de sorte que l'air sort brûlant et subit ensuite par le refroidissement une chute de pression. Il faut donc faire travailler la pompe à une pression notablement plus élevée que celle dont on a besoin.

La pompe Humboldt, très bien comprise, est à piston liquide : elle débite de l'air froid, mais entraînant une quantité d'eau notable, ce qui peut être un inconvénient l'hiver. Le rendement de cette pompe est bon.

Pour amortir les chocs, les pompes à air doivent communiquer avec un réservoir d'air comprimé ; on emploie souvent dans ce but une vieille chaudière

à vapeur dont le volume doit être égal à celui de quatre ou cinq monte-acide. Ce réservoir doit être pourvu soit d'un robinet de purge, soit d'un purgeur automatique, pour l'extraction de l'eau ou de l'huile entraînées. S'il est au voisinage des monte-acide, on le munit d'un manomètre à la vue de l'ouvrier qui les manœuvre. Pour éviter les pertes de charge, il vaut mieux placer le réservoir près des monte-acide que près de la pompe.

Il est bon d'avoir une pompe à air de rechange.

Le tuyau qui aboutit aux monte-acide doit faire un coude de 3 à 4 mètres de hauteur, afin que l'acide ne puisse refluer soit dans la pompe, soit dans le réservoir. Ce tuyau est en plomb épais dans la partie exposée au contact de l'acide.

Les monte-acide se font en forte tôle ou en fonte. La fonte est préférable, parce que la tôle finit toujours par fuir et que l'acide arrivant à l'intérieur et s'hydratant attaque le fer. On double souvent les monte-acide d'une chemise de plomb intérieure : cette précaution, indispensable dans le cas de la tôle, est superflue dans le cas de la fonte. Les chemises de plomb se percent et se déforment assez rapidement.

La figure 5 (pl. XIX) représente un monte-acide fréquemment employé en Angleterre. Il est en fonte de 0^m,04 d'épaisseur. Couché horizontalement, il ne demande pas des fosses aussi profondes que les monte-acide verticaux. — Le tuyau d'ascension plonge dans une petite poche qui permet de vider complètement l'appareil. Une tubulure reçoit le tuyau de plomb épais qui amène l'air comprimé : ce tuyau porte deux robinets, l'un servant à l'admission de l'air, l'autre, situé plus bas, à son échappement. Une autre tubulure sert au remplissage.

Pour fermer cette dernière tubulure on se sert parfois d'une plaque en fonte serrée au moyen d'une presse à vis. Dans ce cas, le tuyau d'alimentation est mobile ; les gouttes qui en tombent attaquent les presses si l'ouvrier n'est pas très soigneux, et il peut en résulter des accidents.

La disposition la plus recommandable est celle qui est représentée fig. 5, pl. XIX. Un manchon en plomb A est fixé au moyen d'une bride sur le chevalet de fonte B scellé dans le sol ; au-dessous est une tubulure en fonte dans laquelle on a engagé une matrice soigneusement tournée en plomb durci : l'orifice du chevalet B est plus étroit que le diamètre extérieur de la matrice de façon que celle-ci ne puisse être arrachée. De cette tubulure part un tuyau en plomb épais relié à demeure au monte-acide. Une tige plombée dans toute la partie inférieure transmet à un tampon conique en plomb durci le mouvement rectiligne de va-et-vient que lui communique le volant fileté C. Le bas du manchon communique avec le réservoir à acide par un tuyau de plomb que l'on peut au besoin obturer par un tampon, mais qui reste normalement ouvert : le même niveau s'établit donc dans le manchon et le bassin à acide : pour éviter toute perte le haut du manchon est plus élevé que les bords du bassin. Si, par erreur, on mettait la pression dans le monte-acide sans fermer le tampon du manchon, l'acide pourrait être projeté en l'air et causer de graves accidents : on évite ce danger en soudant sur la tige du tampon une cloche qui emboîte le manchon et rejette en bas les projections

Lorsque le tampon est soulevé et le robinet d'échappement ouvert, le monte-acide se remplit librement : il est donc presque toujours plein, ce qui est une garantie de conservation pour la fonte. Si l'on veut alimenter les réservoirs supérieurs, on ferme le tampon et le robinet d'échappement et on ouvre le robinet à air comprimé. Le monteur d'acide tient la main sur le tuyau ascendant, et, dès qu'il sent à un frémissement caractéristique que l'air commence à s'échapper par le tuyau, il ferme le robinet à air comprimé et ouvre de suite le robinet d'échappement. Sans cette précaution, les tuyaux de refoulement sont violemment ébranlés et se détériorent rapidement, quand la pression de l'air est élevée.

Lorsqu'on a à élever de grandes quantités d'acides, la manipulation occupe un ouvrier toute la journée. On a cherché à rendre le travail automatique ; il n'y a pas tout profit ; car, dans les appareils proposés jusqu'ici, l'air comprimé s'échappe pendant toute la période de remplissage, et entraîne par suite une augmentation notable de travail mécanique. Comme la vitesse d'échappement de l'air varie de 120 mètres à 150 mètres, suivant que la différence entre la pression du réservoir et la pression extérieure est 2 atm. 5 ou 5 atmosphères, on conçoit qu'on doit régler la disposition de ces monte-acide automatiques de façon que la période de remplissage soit très courte, et adopter une grande section pour le tuyau d'arrivée d'acide ; il faut qu'en même temps la section du robinet d'air comprimé soit aussi réduite que possible, de façon que l'air qui s'échappe en pure perte ne représente pas une fraction trop considérable de l'air fourni par les pompes. Par exemple, un orifice d'un diamètre de 5 millimètres débite par heure 10^m^c,360 d'air comprimé à la pression effective de 5 kilogrammes, pression souvent nécessaire pour l'alimentation des Gay-Lussac ; or, avec beaucoup de compresseurs, la compression de ce cube d'air à la pression effective de 5 kilogrammes consomme au moins 8 chevaux. L'a réalité l'orifice d'accès de l'air comprimé est beaucoup plus petit que celui que nous avons pris pour base du calcul.

Le pulsomètre à air comprimé le plus simple a la forme d'un monte-acide vertical ordinaire : il en diffère en ce que le tuyau de refoulement est pourvu d'un tube latéral en U se relevant jusqu'au voisinage du couvercle (fig. 6, pl. XIX) : le tuyau d'air porte un robinet que l'on règle une fois pour toutes et un robinet d'arrêt que l'on tourne quand on veut interrompre le fonctionnement. Le tuyau d'arrivée est très large et porte un clapet ouvrant de dehors en dedans. Supposons l'appareil vide : l'air comprimé pouvant s'échapper par le tuyau de refoulement, l'acide pénètre dans le réservoir, si la bêche d'alimentation est suffisamment élevée, jusqu'à ce que la branche libre de l'U soit recouverte ; alors l'acide est refoulé dans le tuyau d'ascension, la soupape d'accès est fermée, grâce à l'accroissement de pression à l'intérieur, et l'appareil fonctionne comme un monte-acide ordinaire, tant que le liquide n'est pas descendu en dessous de la branche libre de l'U. Alors l'air peut s'échapper et l'acide se réintroduire.

Lorsque la hauteur d'élévation n'est pas très considérable, ou lorsqu'on se décide à établir des relais, on peut obtenir autrement une ascension automatique. Un mélange d'acide et de bulles d'air a une densité inférieure à la densité

du liquide : si donc, dans une des branches d'un tube en U, on fait arriver de l'air de façon à *émulsionner* le liquide, celui-ci s'élèvera dans cette branche à une hauteur d'autant plus grande que le mélange contiendra plus d'air. On pourra ainsi amener le liquide à un premier réservoir, qui alimentera un second tube en U, et relever le liquide de relais en relais à une hauteur quelconque avec une pression d'air relativement peu élevée. Si le réservoir alimentaire est au niveau du sol, on peut adopter un dispositif assez économique, consistant à forer un petit sondage que l'on cuvelle avec un tuyau de bois ou de fer ; on y descend un tuyau de plomb fermé à son extrémité inférieure et communiquant avec le réservoir, l'ouverture du tuyau dépassant le niveau supérieur de ce réservoir. Dans l'axe de ce tuyau, on descend le tube de refoulement à la partie inférieure duquel on a raccordé un petit tube de plomb latéral qui amène l'air comprimé.

Au lieu d'*émulseurs* à air comprimé, on peut employer des *émulseurs* intermittents fonctionnant par le vide ; un réservoir, muni d'un tube de niveau, porte à sa partie supérieure une tubulure communiquant avec un éjecteur à vapeur et un tuyau coudé qui descend dans le bac alimentaire ; ce tube porte au-dessus du bac une tubulure recourbée munie d'un petit robinet. Enfin le réservoir supérieur a un robinet de vidange. Ce robinet étant fermé, et l'éjecteur fonctionnant, le liquide s'élève dans le tube (de l'acide à 60° ne pourrait s'élever à plus de 6 mètres) ; si alors on ouvre légèrement la prise d'air, la densité du fluide mixte se trouve notablement diminuée et par suite il s'élève beaucoup plus haut. Lorsque le réservoir supérieur est plein, on arrête l'éjecteur, on fait couler l'acide, et l'appareil est prêt à recommencer.

Ces deux types d'*émulseurs* sont certainement appelés à rendre de grands services partout où il s'agit d'élever des liqueurs corrosives n'émettant pas de vapeurs à la température ordinaire.

Lorsque les monte-acide se vident, l'air qui s'échappe toujours avec les dernières quantités d'acide produirait des projections dangereuses, si on le laissait s'écouler librement au-dessus du réservoir. On a soin de terminer le tuyau de refoulement par une partie à grande section dans laquelle le mélange se détend, et on gêne le mouvement du liquide projeté en le forçant à traverser une sorte de tamis. Les figures 7 et 8 (pl. XIX) représentent deux dispositions adoptées.

Dans les grandes usines, chaque monte-acide est spécialisé et correspond à un réservoir déterminé : mais, dans les petites installations, on peut faire une économie de construction en n'employant qu'un seul monte-acide. Les bâches inférieures communiquent toutes avec le manchon de l'appareil d'alimentation, au moyen d'un tuyau qu'on obture à volonté. Le tuyau de refoulement aboutit à un réservoir de distribution (fig. 8, pl. XIX), qui a autant de tuyaux d'évacuation qu'il y a de bâches à alimenter. Souvent, pour faciliter les services, chacun de ces tuyaux porte une matrice en plomb durci que peut fermer un tampon manœuvré d'en bas au moyen d'une tige plombée et d'un levier portant un secteur circulaire auquel est suspendu le tampon, de façon que celui-ci ne puisse se déplacer hors de la verticale du centre de la matrice.

Bassins à acide. — Les bassins à acide sont généralement des caisses formées par des madriers assemblés avec des clefs et consolidés par des armatures en fer, (fig. 7 et 7 bis, pl. XIX). L'intérieur est garni d'une feuille de plomb de 3 à 4 millimètres. Généralement les angles sont remplis par un châlâtte en bois pour que la feuille de plomb ne soit pas pliée trop brusquement. Ces réservoirs très simples demandent à être fortement armés, car il ne faut pas perdre de vue que la densité de l'acide qu'ils contiennent varie de 1,53 à 1,77. Ils sont donc assez coûteux, et, comme ils sont construits en bois jointif, les fuites sont très difficiles à découvrir et ils sont exposés à se détériorer. Enfin l'acide ne peut s'y refroidir que très lentement.

Le type représenté par la figure 5, planche XIX et sous la lettre P dans les planches XX et XXI est sous ce rapport plus satisfaisant. Il consiste en trois cadres rectangulaires superposés et séparés par des bouts de montants traversés par un boulon d'assemblage. Comme la pression sur les parois varie proportionnellement à la distance du niveau libre du liquide à la tranche considérée, on ne donne pas le même écharissage aux trois cadres. Pour des bassins non armés ayant 2^m,50 à 3 mètres de côté et 0^m,90 de profondeur, on emploie des bois de 0,18 × 0,22 en bas, 0,16 × 0,18 au milieu, 0,12 × 0,16 en haut. A l'intérieur on cloue verticalement des liteaux de 27 × 30 millimètres, espacés de 30 à 35 millimètres, sur lesquels s'appuie la garniture de plomb. On donne à ces bâches le nom de *bassins en cage à poule*.

Lorsque l'emplacement le permet, le mieux est d'employer des bassins ronds cerclés en fer. Ces bassins sont d'une construction économique, les réparations sont faciles, les fuites aisées à vérifier, et rien ne s'oppose au refroidissement du contenu. On reproche à ces bassins de se déformer : cela n'est vrai que si l'on commet l'erreur d'espacer régulièrement les cercles, de sorte que le bas des parois n'est pas assez soutenu. Il faut que les cercles, espacés en haut, aillent en se rapprochant vers le bas de façon à soutenir le plomb contre la poussée croissante du liquide. Des bassins ainsi construits se comportent parfaitement, même lorsqu'ils contiennent de l'acide tiède. Le seul reproche qu'on puisse faire à ces bassins est qu'ils occupent plus de place que les précédents (pl. XX, R).

Alimentation du Gay-Lussac. — Il n'y a pas de règle précise pour déterminer la quantité d'acide à faire passer sur un Gay-Lussac. M. Bode a calculé que, lorsqu'on emploie 4 parties de nitrate p. 100 d'acide à 66°, il faut employer pour la condensation au minimum 56 % de la production de l'acide ramené à 60°; dans ce cas l'acide contient 1,75 % AzO³. Ce chiffre ne nous paraît en rien pouvoir servir de base, car la dépense de nitrate nécessaire pour entretenir la bonne marche de l'appareil et le stock de produits nitreux en roulement sont deux éléments absolument indépendants et qui peuvent varier sous l'influence d'une foule de circonstances. Plus on demande à un cube donné de chambres une grande production, plus il faut augmenter la quantité de produits nitreux en circulation; mais on peut fort bien dépenser moins de nitrate p. 100 d'acide produit en fabriquant plus dans le même cube d'appareils.

Il paraît bien établi par la pratique que le chiffre indiqué par M. Bode est

absolument insuffisant : si l'on réfléchit que la dissolution d'acide nitreux paraît déjà dissociée dans l'acide à 60° et que sa tension de vapeur croît par suite avec le titre, on conçoit qu'il y a intérêt à augmenter d'autant plus la quantité d'acide à faire passer dans les Gay-Lussac que l'atmosphère est plus chargée en produits nitreux et que le volume gazeux évacué est plus grand relativement au cube du condenseur; on arrive en effet ainsi à établir une plus grande différence entre la tension de l'acide nitreux dans les gaz évacués et la tension de vaporisation de l'acide nitreux dissous, c'est-à-dire à augmenter la faculté dissolvante de l'acide employé. Ainsi, théoriquement on devrait faire passer sur le condenseur tout l'acide à 60° que le Glover est capable de dénitrifier. Pratiquement on trouvera une limite dans l'influence sur le prix de revient du travail dépensé pour élever l'acide; mais le chiffre ainsi fixé par des considérations économiques dépasse de beaucoup le minimum fixé par M. Bode. C'est ainsi que, dans l'appareil de l'usine de l'Oseraie dont nous avons souvent parlé, nous avons successivement été amenés à faire couler sur le premier Gay-Lussac 39 000 litres d'acide à 60° quand la production était de 2^{kg},75 SO³,HO par mètre cube, 45 000 litres quand elle a atteint 3 kilogrammes, 52 000 litres pour 3^{kg},50, 62 000 litres pour 4 kilogrammes. Dans ces conditions la dépense de nitrate était en moyenne 0^{fr},8 pour 100 kilogrammes d'acide SO³,HO, soit 2,45 pour 100 kilogrammes de soufre.

Si la tour de Glover est capable de donner de l'acide à 62° B⁴ bien dénitré, il y a grand intérêt à l'employer sur le Gay-Lussac. Il faut cependant bien veiller à ce que la lèche-frite de Glover ne souffre pas d'une telle concentration, ce qui arriverait si l'acide y arrivait trop chaud. On voit d'après le tableau de la page 165 que l'on ne doit pas descendre en dessous de 60° : de l'acide à 58° a une tension nitreuse décuple de la tension de l'acide à 62°, même quand il contient deux fois moins d'acide nitreux.

On admet généralement que l'acide qui sort du Gay-Lussac est plus étendu que celui qui y entre. Cette notion est parfaitement exacte tant que le cube de la chambre est tel que tout l'acide en suspension dans les gaz s'est déposé avant de sortir du tambour de queue, ce qui arrive dans les chambres produisant relativement peu. On constate généralement dans ce cas une différence de degré atteignant 0°,5 B⁶ : il ne peut en être autrement, puisque les gaz sortent du tambour de queue en équilibre de tension de vapeur d'eau avec l'acide de ce tambour, et doivent par suite céder de l'eau à l'acide du Gay-Lussac : toutefois, une différence de densité supérieure à 0°,5 B⁶ indiquerait que les gaz sont trop humides.

Mais, dans les appareils modernes produisant beaucoup par mètre cube de chambre, on observe le phénomène inverse : en marche normale, l'acide est plus dense à la sortie de la tour de Gay-Lussac qu'à l'entrée. Cela ne peut provenir de ce que la fabrication s'achève dans le Gay-Lussac, car on constate ce fait même lorsque l'analyse n'indique que des traces d'acide sulfureux à la sortie de la dernière chambre. Nous croyons plutôt que, la fabrication étant encore intense dans la deuxième chambre, il reste en quantité notable de l'acide à l'état de brouillard dans l'atmosphère intérieure, et que cet acide peut, grâce à une température intérieure plus élevée, être un peu plus con-

centré et ne presque pas céder d'eau à l'acide du Gay-Lussac : dès lors l'augmentation de densité due à la dissolution de l'acide nitreux se fait sentir. Nous avons toujours, en effet, constaté cette augmentation à l'appareil récent de l'Oseraie, même lorsque la marche de la chambre était excellente. La température du dernier tambour était supérieure de 20° en moyenne à la température extérieure, et l'acide recueilli sur les parois titrait 46° B^é, à un mètre de la paroi 51°5.

Presque tous les produits nitreux en dissolution dans l'acide sulfurique qui sort du condenseur sont sous forme d'acide nitreux : cependant, dans les appareils produisant beaucoup par mètre cube, on trouve normalement de $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{7}$ d'acide nitrique pour 1 d'acide nitreux. C'est ce que nous avons toujours observé à l'usine de l'Oseraie, quand la troisième chambre était presque inactive, c'est-à-dire quand il n'y avait plus que des traces d'acide sulfureux en queue de l'appareil.

M. Winckler et M. Kolb ont observé le même fait. M. Lunge l'a nié et soutenu que l'acide nitrique trouvé était attribuable à des erreurs d'analyse; mais ses expériences ultérieures, faites chez MM. Schnorf frères de Zurich, montrent qu'en effet il y a de l'acide nitrique lorsque l'atmosphère de la chambre est très nitreuse. Dans ce cas, on trouve de l'acide hyponitrique dans les gaz du tambour de queue; et celui-ci, au contact de l'acide sulfurique, se change en acide nitreux et acide nitrique.

Il est essentiel de contrôler par des analyses fréquentes la richesse en produits nitreux de l'acide qui s'écoule du condenseur. On est en effet fixé ainsi sur l'état de l'atmosphère de la chambre et sur la quantité de produits nitreux que l'on va être à même de lui restituer en tête. On se contente de doser l'acide nitreux, et cette opération est si rapide qu'on aurait grand tort de la négliger. Nous renvoyons le lecteur au chapitre relatif aux procédés analytiques pour ce qui concerne ce dosage.

Si l'on réfléchit que la dissolution de l'acide nitreux dans l'acide sulfurique à 60° a déjà une tension de vapeur, que le contact des gaz avec le réactif absorbant n'est jamais parfait, et que sa durée est très faible¹, on conçoit que le condenseur ne peut jamais retenir tout l'acide nitreux qui le traverse. Aussi, lorsque la lanterne de sortie permet d'observer le courant gazeux sous une épaisseur un peu grande, constate-t-on, même en très bonne marche, que les gaz sont encore légèrement jaunes après avoir traversé les énormes Gay-Lussac dont nous avons donné plus haut les dimensions.

Dans le cours de recherches sur les pertes de produits nitreux dans la fabrication de l'acide sulfurique, M. Benker a reconnu que le condenseur laisse souvent échapper au moins les 2/3 des produits nitreux que l'on est obligé de remplacer. On conçoit qu'il n'en peut être autrement : considérons en effet un appareil produisant 19 000 kilogrammes d'acide sulfurique (SO²,HO) par vingt-quatre heures, avec une perte de 0,8 de nitrate de soude p. 100 SO²,HO (C'est le cas de l'appareil de l'Oseraie que nous avons déjà souvent cité). Il sortira du

1. Dans les appareils les plus récents, pourvus des empilages de briques figurés pl. XXI, la durée maximum du passage des gaz au travers des Gay-Lussac atteint à peine deux minutes. Dans la plupart des anciens appareils, elle n'atteint pas une minute.

Gay-Lussac 35 000 mètres cubes de gaz, et, si tout le nitrate perdu l'était par cette voie, ils entraîneraient $19\,000 \times 0,008 \times \frac{38}{85} = 68$ kilogrammes d'acide nitreux. Or, en admettant que l'acide nitreux ne soit pas dissocié et ait la densité théorique, 1 mètre cube d' AzO^3 pèserait $3^{\text{kg}},400$: il y aurait donc 20 mètres cubes d'acide nitreux dans 35 000 mètres cubes de gaz, c'est-à-dire que l'acide nitreux n'aurait pas dans le mélange une tension de $0^{\text{mm}},45$ de mercure. On conçoit qu'un gaz aussi dilué est très difficile à retenir ; aussi le second Gay-Lussac ne recueillait-il en moyenne que 12 % de la quantité totale. En réalité la tension est encore plus faible, puisque nous avons admis que tous les produits nitreux perdus le sont par le Gay-Lussac, sans tenir compte de toutes les autres causes de pertes.

D'ailleurs, sous une pression aussi faible, l'acide nitreux existant dans l'atmosphère doit être en grande partie dissocié, ce qui augmente encore les difficultés de la condensation, puisque le bioxyde d'azote est à peu près insoluble par lui-même, et ne peut se fixer en se réoxydant qu'autant que l'acide nitreux non dissocié qui l'accompagne est absorbé ; ce phénomène de réoxydation demande toujours un temps appréciable, suffisant pour que les gaz soient soustraits au contact de l'acide avant que l'absorption ait lieu. Nous savons en effet que les gaz traversent le Gay-Lussac en deux minutes au plus.

Enfin, s'il existe de l'acide sulfurique à l'état de brouillard dans le courant gazeux, cet acide ne sera pas entièrement retenu, car on sait que les fumées sont très difficiles à fixer dans les appareils d'absorption ; il tendra à se mettre en équilibre de tension de vapeur avec l'acide concentré qui mouille la garniture ; il se concentrera, par suite, et absorbera pour son compte des produits nitreux, qu'il entraînera avec lui. En fait, si, à la sortie des condenseurs, il y a un long tuyau, il s'y recueille toujours de l'acide sulfurique titrant 58° à $59^{\circ} \text{B}^{\circ}$, et contenant jusqu'à 20 grammes d' AzO^3 par litre. De l'acide de ce degré et aussi riche a très sensiblement la tension nitreuse calculée ci-dessus.

M. Boutmy a proposé d'établir à la suite des Gay-Lussac une colonne arrosée d'eau où les vapeurs nitreuses, à la faveur de l'oxygène en excès, pourraient se transformer en acide nitrique. La liqueur sortant de cette colonne était, en effet, une dissolution très étendue d'acide sulfurique et d'acide nitrique que l'on faisait repasser sur le Glover. Il est probable que l'économie ainsi réalisée ne compensait pas les frais de construction et d'entretien, car l'appareil ne s'est pas répandu.

Nous ne parlerons que pour mémoire de la tour *aéronitrique* de M. Fremy, où l'on devait faire passer les gaz sortant des chambres sur du coke arrosé d'acide nitrique pour achever l'oxydation de l'acide sulfureux qui était supposé entraver le fonctionnement du condenseur. Il va sans dire que jamais on n'a donné suite à cette idée : on a assez de peine déjà à retenir les produits nitreux nécessaires pour ne pas être tenté d'en introduire d'inutiles. Les analyses des gaz sortant des appareils en bonne marche et les calculs basés sur le rendement de la fabrication montrent, en effet, que la quantité d'acide sulfureux qui s'échappe est extrêmement faible. La tour aéronitrique ne serait donc utile que dans un appareil fonctionnant toujours très mal : dans ce cas, il y a

d'autres remèdes moins coûteux. Une simple injection d'air à l'entrée des Gay-Lussac est aussi efficace.

MM. Benker et Lasne, se basant sur ce que l'acide hypoazotique n'est pas combinable avec l'acide sulfurique, mais s'y dissout seulement, d'après Winkler, et a, par suite, une tension de vapeur très sensible, ont proposé de réduire, au moyen d'un peu d'acide sulfureux injecté au pied du condenseur, l'acide hypoazotique existant dans les gaz pour le ramener à l'état d'acide azoteux dont la dissolution sulfurique est beaucoup plus fixe. M. Lunge s'est élevé très vivement contre cette théorie. Il a montré que l'acide hypoazotique ne peut exister dans l'acide sulfurique à 60° et s'y décompose en acide azoteux et acide azotique : ce point nous paraît bien établi ; mais encore faudrait-il démontrer que la vitesse de cette transformation est égale à la vitesse de la réduction de l'acide hypoazotique par l'acide sulfureux et de la dissolution de l'acide azoteux gazeux dans l'acide sulfurique, et si elle peut se faire pendant la courte durée du séjour des gaz dans le Gay-Lussac. Pour nous toute la question est là. En fait, MM. Benker et Lasne paraissent avoir obtenu, dans certains cas, de réelles économies, et ce point nous paraît mériter d'être plus étudié. M. Lunge a montré que, lorsque l'atmosphère d'une chambre est très nitreuse, il y a toujours de l'acide hypoazotique à la sortie : il est fort possible qu'il y ait, dans ce cas, avantage à recourir à l'emploi raisonné de l'acide sulfureux, qui naturellement ne peut rien donner dans le cas général où les gaz ne contiennent que de l'acide azoteux ; tout au plus change-t-on le bas de la tour de Gay-Lussac en un petit appareil de fabrication, comme le fait remarquer, avec trop de généralité, le savant professeur de Zurich.

Le bon fonctionnement de la tour de Gay-Lussac exige que les produits nitreux soient déjà à l'état d'acide nitreux, ou du moins puissent se transformer très rapidement en acide nitreux. Il est donc essentiel que le mélange gazeux contienne un excès d'oxygène et soit à peu près dépouillé d'acide sulfureux, c'est-à-dire que la tour de Gay-Lussac ne fonctionne bien que lorsque les chambres sont dans les meilleures conditions de marche.

Si le tirage est trop faible, une partie des produits nitreux restent sous forme de bioxyde d'azote. A moins que l'oxygène ne manque totalement, la lanterne d'entrée sera colorée en jaune orangé, comme dans la marche normale, et la lanterne de sortie sera incolore ; mais, en arrivant dans l'air, les gaz deviendront rouges par suite de l'oxydation du bioxyde d'azote. Si la lanterne de sortie est bien éclairée et profonde, on voit souvent alors la teinte jaune très clair des gaz passer au bleu d'azur pur. Si l'on ne remédie pas assez promptement à cet état de choses, les réactions deviennent incomplètes dans la tour, il arrive de l'acide sulfureux, qui réduit l'acide sulfurique nitreux existant encore dans la tour et dégage du bioxyde d'azote. La lanterne d'entrée se décolore de plus en plus, se couvre d'une buée d'acide remplie de bulles, on peut même assister à une formation de cristaux, la lanterne de sortie est pâle, l'acide qui sort de la tour se teinte en violet plus ou moins foncé et parfois si intense qu'il perd sa transparence, il dégage des bulles de bioxyde d'azote et s'échauffe par suite de la formation d'acide sulfurique.

Si le tirage est trop énergique, les gaz n'ont pas le temps d'achever leurs

réactions dans les chambres, et on observe dans le condenseur des phénomènes identiques.

Si l'acide qui se condense dans la dernière chambre devient trop aqueux, et surtout si la température y devient trop élevée, la tension de la vapeur d'eau s'accroît rapidement dans les gaz et, comme la vapeur se condense dans les régions inférieures de la tour de Gay-Lussac, l'acide s'y trouve dilué et moins propre à retenir les produits nitreux.

Il faut donc surveiller attentivement la marche même de la chambre pour assurer un bon fonctionnement du condenseur.

Pour des raisons d'économie on a cherché à substituer à la tour de Gay-Lussac des séries de bonbonnes traversées par les gaz au contact de l'acide sulfurique : on comprend que les contacts étant très imparfaits, ces appareils sont très inférieurs à une tour bien construite.

Nous avons vu (page 165) que la tension de l'acide nitreux dissous dans l'acide sulfurique à 60° croît rapidement à mesure que la température s'élève. L'acide à 60° provenant soit de concentrations spéciales, soit de la tour de Glover, sa température au moment de sa production est très élevée ; et dans les usines un peu importantes, on ne peut le recueillir dans des bassins assez spacieux pour qu'il soit froid au moment de l'emploi.

On est donc amené à recourir à des réfrigérants où l'on enlève l'excès nuisible de chaleur au moyen d'eau froide. Pour économiser celle-ci, on fait souvent parcourir à l'acide de longues rigoles en plomb où il se refroidit au contact de l'air. Le plus souvent ces rigoles sont enfermées dans des conduits de bois, de sorte que le refroidissement est très lent. Le type représenté figures 9 et 9 bis, planche XIX, est bien préférable. Le plomb est nu, et simplement supporté de place en place par des demi-anneaux de fer plat rivés à deux cornières longitudinales. Le plomb se replie en dedans pour empêcher l'acide de grimper. De la sorte, le rayonnement est partout utilisé, et la surveillance très facile.

On achève toujours le refroidissement au moyen d'un courant d'eau. Dans beaucoup d'usines on fait pour cela circuler l'acide dans un serpentín de plomb plongé dans un cuvier où l'eau se renouvelle, mais les boues et le sulfate de fer dont l'acide du Glover est chargé incrustent rapidement le tuyau, dont le nettoyage est très pénible. Il vaut beaucoup mieux adopter la disposition inverse, représentée figure 10, planche XIX. L'acide arrive dans le haut du cuvier, où il perd sa vitesse dans une cuvette de plomb épais a , puis descend en se refroidissant entre les branches d'un serpentín disposé par spires horizontales de façon que les pleins d'une spire correspondent aux vides de la suivante et de la précédente : ce serpentín est traversé par un courant d'eau. Les boues n'adhèrent pas au serpentín et tombent au fond : au reste, on peut enlever facilement les tuyaux et les nettoyer par un jet d'eau : l'intérieur des tuyaux ne s'incruste pas si la température de l'eau ne dépasse pas 60 à 80° et si on a la précaution de faire plonger la sortie dans le caniveau d'évacuation.

Dans beaucoup d'usines, il est admis que les Gay-Lussac fonctionnent moins bien au voisinage de 0°. Nous avons cru reconnaître l'exactitude de ce fait. Sans vouloir être trop affirmatifs, nous dirons que nous avons constaté une

amélioration en maintenant, l'hiver, dans le voisinage de 20° la température de l'acide qui coulait sur le Gay-Lussac. Mais l'expérience ayant été faite dans une usine du Midi où les gelées ne durent qu'une quinzaine de jours, nous n'osons pas généraliser la conclusion de cet essai, qui demanderait à être vérifié. Il est possible que ce résultat soit dû à ce que l'acide hypoazotique contenu dans les gaz se dédouble plus facilement à 25° qu'à 0° en acide nitreux et acide nitrique en présence d'acide sulfurique concentré. Au lieu d'une simple dissolution, on aurait une véritable combinaison, et la tension serait fort diminuée. Il y a là un point qui mériterait quelques études.

CHAPITRE IV

RESTITUTION DES PRODUITS NITREUX

Un bon Gay-Lussac permet de récupérer environ les deux tiers de l'acide nitrique qui eût été dépensé dans un appareil dépourvu de condenseur. Mais les produits nitreux ainsi retenus sont en combinaison dans de l'acide sulfurique plus ou moins concentré. Il nous reste à étudier comment on arrive à les faire rentrer dans la circulation.

Nous savons déjà que l'élévation de la température et l'addition d'eau favorisent le dégagement de ces produits nitreux, que l'acide sulfureux les élimine en réduisant l'acide nitreux à l'état de bioxyde d'azote d'autant plus facilement que l'acide sulfurique nitreux a une tension de vapeur aqueuse plus élevée, et que la tension de l'acide nitreux dans l'atmosphère est plus faible. C'est en se basant sur ces réactions qu'on remet en liberté les composés nitreux.

Décomposition de l'acide sulfurique nitreux dans les chambres. — Dans les anciennes usines, on se contentait d'envoyer l'acide sulfurique nitreux dans la cuvette des grandes chambres : là il rencontrait une grande masse d'acide plus étendu, se diluait et dégagait des vapeurs nitreuses ; mais, comme cette décomposition était toujours accompagnée de la production d'acide nitrique, on ne tarda pas à reconnaître que le plomb de la cuvette était rapidement attaqué.

Pour éviter cet inconvénient, on chercha à combiner l'action de l'acide sulfureux à celle de l'eau, et l'on établit, en avant de l'appareil, un premier tambour dans lequel l'acide sulfurique du condenseur ruisselait en sens contraire du courant de gaz des fours chargé de vapeur d'eau. Gay-Lussac avait donné à ce tambour la forme d'une colonne garnie de coke analogue à son condenseur. Cette disposition n'a pas été conservée, sans doute à cause de la résistance que le coke opposait au tirage des fours. Le tambour était le plus souvent divisé par des tablettes de plomb formant chicanes, sur lesquelles l'acide circulait en nappes minces. L'acide dilué et étendu se rendait ensuite dans la grande chambre.

Ces tambours *dénitrificateurs* n'avaient que très peu de durée. On comprend en effet que, vu leur petite capacité et les variations forcées de la composition des gaz, le stock d'acide nitreux contenu dans le tambour n'était jamais dans les mêmes conditions : tantôt l'acide se trouvait trop concentré par suite de la

fabrication qui avait pour siège le tambour, tantôt il était trop dilué par suite de l'appauvrissement des gaz qui gênait la fabrication. Il y avait donc des moments où de l'acide encore chargé de produits nitreux arrivait en contact avec un acide très dilué : il se formait alors de l'acide nitrique qui attaquait fortement les plombs. La cause du mal était simplement déplacée.

Dans beaucoup d'usines anglaises, on dénitrifiait dans la chambre de tête; mais on localisait la décomposition en faisant arriver l'acide dans un bassin spécial d'environ 45 centimètres carrés et de 40 centimètres de hauteur, où l'on faisait couler une quantité d'eau proportionnelle au débit de l'acide. Le mélange était échauffé par un jet de vapeur. Pour faciliter la dénitrification, on disposait le bassin près de l'entrée des gaz sulfureux. Vu l'exiguïté du bassin, il arrivait encore assez souvent des accidents. Une disposition bien préférable consistait dans l'emploi d'une série de terrines plates identiques à celles qui servaient à l'introduction de l'acide nitrique. L'eau de condensation des conduites de vapeur arrivait dans un vase extérieur où un flotteur la maintenait à un niveau constant; de là, elle pénétrait dans la chambre, où elle se mélangeait à l'acide nitreux dans une capsule de porcelaine, et l'acide dilué, après avoir circulé sur toute la cascade, s'écoulait par un témoin pour rentrer dans la chambre. Avec une quinzaine de ces terrines plates, bien exposées au courant d'acide sulfureux, on pouvait dénitrer l'acide d'un Gay-Lussac annexé à un appareil produisant 6000 kilogrammes SO_3, HO par jour. D'après M. Bode, l'acide sortant des cascades devait marquer 48°B° pour être complètement dénitré. Cependant généralement on se contentait de ramener l'acide à 50° .

Colonnes dénitrantes. — Vu les dangers qu'un manque d'eau pouvait faire courir aux chambres dans les installations décrites ci-dessus, on a généralement renoncé à faire la dénitrification dans l'intérieur de l'appareil : dès lors on ne pouvait plus faire intervenir l'acide sulfureux, et c'est la vapeur d'eau seule qui jouait un rôle.

La dénitrification par la vapeur d'eau se faisait généralement dans des colonnes en matériaux très réfractaires.

Ces colonnes étaient d'habitude en plomb à l'extérieur. Le métal était consolidé par des cercles de fer ou une enveloppe de fonte, et protégé intérieurement par des briques de grès, ou de terre très siliceuse cuites dans du goudron, et cimentées par un mélange de brai et de glaise fine¹. Sur la garniture reposait un couvercle en lave qui portait le tube en S par lequel arrivait l'acide et le tuyau de grès par lequel s'échappaient les gaz nitreux.

Généralement la cuvette formait joint hydraulique, et était munie d'un déversoir pour l'écoulement de l'acide.

L'intérieur était garni de silex ou de briques siliceuses.

Le tube de vapeur pénétrait par la base au-dessus du bain d'acide. Le tuyau était protégé par des briques disposées de façon à laisser des vides pour la circulation de la vapeur et de l'acide.

1. De l'argile employée seule se fût gonflée en se transformant en sulfate d'alumine et eût distoqué la colonne.

A l'usine de Freiberg, une colonne avait 3^m,50 de haut et 0^m,90 de diamètre intérieur. M. Lunge cite une colonne dénitrante construite dans une usine importante de Newcastle qui avait 0^m,90 de diamètre intérieur et 2^m,70 de hauteur. Ces dimensions paraissent inutilement exagérées. On peut les réduire de beaucoup, ce qui permet l'emploi de cylindres creux en lave, et simplifie considérablement la construction. La figure 11, planche XIX, montre une colonne ainsi établie : elle a 2 mètres de hauteur et un diamètre intérieur de 0^m,40. L'enveloppe intérieure est en deux pièces, assemblées à rainure de façon à s'opposer au passage des liquides : à l'extérieur l'armature est en fonte. Le haut et le bas sont clos par deux disques de lave, le disque inférieur formant cuvette. Les joints et l'intervalle entre les pièces de lave et la fonte sont remplis d'asphalte à point de fusion élevé qui constitue une garniture bien étanche. Des fragments de silex occupent l'intérieur au-dessus de la grille en briques de grès et éparpillent l'acide et la vapeur. Une colonne de cette dimension suffit pour un appareil alimenté par la combustion journalière de 1800 kilogrammes de soufre. Dans beaucoup d'usines on avait encore diminué davantage les dénitrantes. Des chambres de 4000 mètres, produisant environ 7500 kilogrammes d'acide sulfurique (SO³,HO), n'avaient que des dénitrantes de 1^m,60 de hauteur sur 0^m,25 à 0^m,30 de diamètre intérieur : elles étaient formées d'un cylindre de lave en une seule pièce, enveloppé de plomb : ces petites dénitrantes étaient bien suffisantes.

Comme les gaz s'échappant des dénitrantes ont à pénétrer dans les chambres de tête qui refoulent presque toujours légèrement, et comme les fuites sont très difficiles à boucher, il est bon de réduire le nombre de joints au minimum : aussi les colonnes en lave d'une seule pièce sont-elles très avantageuses et leur prix un peu élevé ne devrait pas faire hésiter le fabricant. Nous venons d'ailleurs de voir que leurs dimensions peuvent être assez faibles.

D'après M. Bode¹, on remplace dans quelques usines les colonnes dénitrantes par des cruches dénitrantes d'une contenance de 250 litres, remplies de silex, et dans lesquelles l'action de la vapeur est aidée par une légère addition d'eau. Ces cruches sont évidemment moins coûteuses que les colonnes, mais ne résistent jamais aussi bien qu'elles, et la dénitrification y est moins régulière, ce qui peut compromettre à la longue la durée des chambres ; car, quel que soit le type adopté, l'acide sortant des dénitrantes retourne toujours dans la chambre. On doit placer les dénitrantes à un niveau plus élevé que le sol des chambres pour assurer ce retour direct.

Avec les colonnes chauffées par un jet de vapeur, la dénitrification est plus complète qu'avec les appareils où l'on emploie l'eau chaude ; si donc l'emploi de la vapeur constitue une très légère augmentation de dépense, cette dépense se trouve compensée par une moindre usure des plombs de l'appareil.

Pour assurer la dénitrification, il faut que l'acide qui sort des appareils contienne au moins 4 équivalents d'eau. A une concentration plus grande, il conserverait de l'acide nitreux ; plus étendu, il contiendrait de l'acide nitrique. En général, avons-nous dit plus haut, on règle l'admission de la vapeur, ou

1. *Ueber die Gloverthum.*

l'addition d'eau chaude de façon que l'acide sortant des dénitranes titre 50°. Cet acide doit être renvoyé aux chambres, et, pour assurer le service des Gay-Lussac, il faut concentrer une quantité égale d'acide jusqu'à 60 ou 62° B°. Il est rare que des chaudières établies sur les fours puissent suffire à cette production; il faut donc installer un atelier spécial; il en résulte une dépense très sensible de combustible et d'entretien. On voit que le procédé si élégant découvert par Gay-Lussac entraînait à sa suite une série d'opérations coûteuses, et c'est en partie à cela qu'il faut attribuer le peu de faveur avec lequel il a été considéré au début.

Tour de Glover. — Aujourd'hui, les inconvénients entraînés par l'application du condenseur de Gay-Lussac sont tournés, et nous devons à M. Glover un appareil qui a permis aux fabricants d'acide sulfurique de porter leur industrie à un haut degré de perfection.

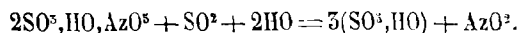
M. Glover n'a, à proprement parler, rien découvert d'inconnu à ses devanciers; mais il a su, et c'est son grand mérite, utiliser d'une façon nouvelle les réactions connues et éviter les inconvénients des appareils existants.

L'invention consiste à détruire la combinaison de l'acide nitreux et de l'acide sulfurique au moyen de l'acide sulfureux et de la vapeur d'eau, mais en opérant finalement à une température impossible à réaliser dans les anciens appareils et en empruntant l'eau non plus à de la vapeur venant des chaudières, mais à de l'acide pris dans les chambres; de sorte que, tout en dénitrant l'acide du condenseur de Gay-Lussac, on fournit une quantité d'acide à 60°, 62° B° plus que nécessaire pour l'alimentation de ce condenseur; et, comme tout ce travail se produit en empruntant de la chaleur aux gaz des fours, on voit que l'appareil de Glover remplace à lui seul les quatre dispositifs suivants :

- 1° Dénitrantes;
- 2° Concentration à 60;
- 3° Réfrigérants pour les gaz;
- 4° Partie de la conduite de vapeur.

Tout ce service est obtenu au moyen d'un travail mécanique relativement faible, à savoir l'élévation, au haut de la tour de Glover, de l'acide provenant des condenseurs de Gay-Lussac et d'une partie ou de la totalité de l'acide des chambres. Ce travail n'est guère coûteux, si on utilise la vapeur du moteur à l'alimentation des chambres.

Le principe de l'appareil consiste à faire couler de haut en bas, dans une tour de plomb protégée intérieurement par une enveloppe réfractaire et garnie de matériaux inattaquables, un mélange de l'acide sulfurique nitreux avec la quantité convenable d'acide des chambres, et à faire monter en sens inverse les gaz chauds des fours. L'acide sulfureux chaud, à lui seul, réduirait lentement et incomplètement l'acide à 60°, mais son action est rendue très rapide par l'addition de l'eau introduite par l'acide des chambres. Il se forme de l'acide sulfurique et il se dégage du bioxyde d'azote :



Généralement cette réaction est achevée dans le tiers supérieur de la garniture de la tour, et pendant le restant du trajet l'acide se concentre jusqu'à 60° ou 62°. La quantité de vapeur dégagée par cette concentration et non utilisée pour transformer en acide à 60° B l'acide sulfureux oxydé entre avec les gaz dans la chambre et diminue d'autant les apports de vapeur venant des chaudières.

Le premier appareil de ce genre fut construit par M. John Glover, à l'usine de Washington (comté de Durham), en 1859. Il consistait en une tour de poterie remplie de pièces minces en terre cuite. Il dura environ un an et demi et permit de vérifier la valeur de l'invention. On peut considérer comme le type définitif la tour en plomb construite par Glover à Newcastle et qui servit de modèle à tous les fabricants anglais; car, non seulement M. Glover ne prit pas de brevet, mais encore il mit la plus grande obligeance à aider ses confrères dans l'application de son invention. En 1870 les grandes usines de Newcastle l'avaient adoptée et leur exemple fut promptement suivi en Angleterre.

Sur le continent on apprit à connaître le nouvel appareil dénitrant, grâce à une notice de M. Lunge, en 1871¹.

Avant l'adoption sans conteste de la tour de Glover, de nombreuses objections furent soulevées. On redoutait d'abord qu'il ne résultât de son emploi une perte de produits nitreux. Des expériences de laboratoire faites par M. Kuhlmann et par M. Vorster pouvaient faire craindre en effet un déficit sérieux, si l'on faisait passer de l'acide nitreux tant soit peu fort dans la tour en présence d'acide sulfureux chaud. Mais ces expériences s'écartent tellement des conditions pratiques que leurs conclusions ne sont heureusement pas applicables.

M. Kuhlmann a fait réagir l'acide sulfureux sur du bioxyde d'azote en présence de mousse de platine, et constata une réduction complète, et d'autant plus rapide que la chaleur était plus élevée. La réduction était obtenue même en l'absence de mousse de platine, mais avec moins d'énergie. M. Kuhlmann conclut qu'on pouvait perdre jusqu'à 70 % des produits nitreux introduits dans le Glover. Cette conclusion est répétée dans la dernière édition de la Chimie industrielle de Payen. Il est étonnant que le savant industriel n'ait pas réfléchi que, si sa théorie était exacte, on ne pourrait, sans pertes énormes, décomposer le nitrate en queue des fours où la température est beaucoup plus élevée que dans la colonne de Glover, sans cesse refroidie par l'acide qui y coule.

M. Vorster, dans des expériences résumées page 169, est arrivé à des conclusions analogues.

Ces déductions sont illogiques, parce que les expériences ont été faites dans des circonstances essentiellement différentes des conditions pratiques. D'abord la température n'est plus très élevée dans la zone où se produit presque entièrement la dénitrification, zone qui, nous l'avons dit, n'occupe guère que les deux derniers mètres supérieurs de la garniture du Glover.

La chute de température dans le courant gazeux serait en effet déjà très

1. *Dingler's Journal*, t. CCI, p. 44.

rapide si elle n'était due qu'à des échanges de calories entre les gaz et le liquide. Désignons, en effet, par T , la température initiale des gaz, par T_1 leur température finale, par Θ la température de l'acide à son entrée dans la tour, par Θ_1 sa température à la sortie, par t et θ les températures du gaz et de l'acide dans la section distante d'une hauteur h de la grille, par p le produit du poids des gaz par leur chaleur spécifique sous pression constante, par P le produit du poids de l'acide par sa chaleur spécifique : la vitesse de refroidissement serait, dans l'hypothèse ci-dessus, proportionnelle à la différence des quantités de chaleur apportées par l'acide et par le gaz dans la section considérée : elle serait donc représentée par .

$$-\frac{dt}{dh} = K(pt - P\theta).$$

Mais, dans la même hypothèse, on a forcément :

$$p(T - t) = P(\Theta_1 - \theta),$$

d'où :

$$-\frac{dt}{dh} = K(pT - P\Theta_1),$$

c'est-à-dire que la vitesse du refroidissement serait constante et proportionnelle à la différence des quantités de chaleur contenues dans les gaz et les liquides au bas de la tour. On aurait donc :

$$\frac{T - t}{T - T_1} = \frac{h}{H} \text{ et } \frac{\Theta_1 - \theta}{\Theta_1 - \Theta} = \frac{h}{H}.$$

La loi de la décroissance serait donc représentée par une ligne droite dont les abscisses seraient les températures, et les ordonnées, les hauteurs des sections considérées au-dessus de la grille du Glover.

En réalité, la loi n'est pas aussi simple. Malgré l'épaisseur de la garniture de briques, il se produit à travers les parois de la tour une transmission considérable de la chaleur; la vaporisation de l'eau dans les zones inférieures joue aussi un grand rôle pour activer le refroidissement, puisqu'elle absorbe, sous forme de chaleur latente de déshydratation et de vaporisation, une somme très notable de chaleur sensible.

Enfin, la destruction de la combinaison de l'acide nitreux avec l'acide sulfurique, et la transformation de l'acide nitreux liquide en produit gazeux absorbe de la chaleur. Il en résulte qu'à l'entrée des gaz dans la tour la décroissance de la température est plus rapide que

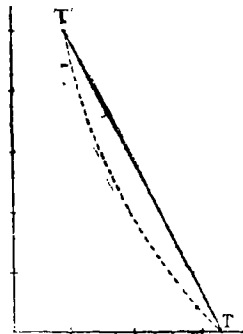


Fig. 5.

d'après la loi précédente : la tangente au départ est donc plus inclinée sur l'horizon que la droite tracée ci-dessus.

Par contre, dans les régions supérieures, l'influence du rayonnement par la paroi diminue puisque la température inférieure est plus basse : l'évaporation d'eau est plus faible sans jamais devenir nulle dans les conditions normales, et il y a une cause de réchauffement très énergique, à savoir le dégagement de chaleur dû à une production intense d'acide sulfurique.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il est encore impossible de faire entrer dans une équation thermique les influences exercées par ces différents phénomènes. On voit nettement cependant que, si la ligne en trait plein figurée page 323 représente la loi suivant laquelle décroîtrait la température dans la première hypothèse, la ligne pointillée qui l'accompagne représente sensiblement l'ensemble des phénomènes thermiques dont le Glover est le siège.

Considérons donc un Glover ayant huit mètres de hauteur totale, soit 5^m,50 environ de hauteur utile ; la zone de dénitrification étant presque entièrement restreinte aux deux mètres supérieurs de la garniture, la température à l'entrée étant au maximum 400° et à la sortie 95°, nous aurons pour la température à l'entrée de la zone de dénitrification :

$$\frac{400 - t}{505} > \frac{3,5}{5,5}$$

d'où $t < 207^\circ$, et en réalité la température doit être beaucoup plus basse d'après les considérations ci-dessus ; elle est probablement au plus voisine de 150°, et par suite encore inférieure dans les sections où la dénitrification est la plus active. La température de l'acide est beaucoup plus basse. En admettant que l'acide entre à 20° et sorte à 120 on aurait $\theta = 56^\circ$.

En second lieu, les expériences de M. Kuhlmann ont été faites sur du gaz contenant de l'acide sulfureux seulement. Nous savons que, dans ce cas, l'acide sulfurique nitreux est réduit, et il est fort possible que les produits nitreux soient ramenés à un des derniers degrés d'oxydation, comme l'ont montré les expériences de Kuhlmann, et celle de C. Vogt, tout aussi bien que lorsqu'un excès de vapeur d'eau vient intervenir comme dans les expériences de Weber. Mais, dans les conditions normales, l'atmosphère contient un excès d'oxygène, et, déjà, M. Lunge avait montré que, même à la température de 200°, les gaz dégagés par l'action de l'acide sulfureux mélangé de deux équivalents d'oxygène sur l'acide sulfurique nitreux sont complètement absorbables par l'acide sulfurique concentré, ce qui démontre qu'il n'y a pas production de protoxyde d'azote. M. Lunge a également montré qu'en présence d'acide sulfureux pur, le protoxyde d'azote ne prend pas naissance jusqu'à 150° ; entre 190 et 210°, on commence à en constater la présence¹.

Nos expériences personnelles ont montré que, dans le voisinage de 90°, c'est-à-dire à une température largement supérieure à celle que l'acide

1. *Dingler's Journal*, t. CCXXV, p. 474.

carrée. La première forme économise du plomb, et donne plus de stabilité; la seconde est d'une exécution plus simple et le remplissage est plus aisé, mais on ne peut aussi bien s'opposer à la poussée au vide, et le refroidissement plus intense produit par le rayonnement au voisinage des angles détermine à coup sûr des irrégularités de fonctionnement. Nous préférons de beaucoup la forme ronde.

Un coup d'œil jeté sur les planches XXI et XXII montre de suite que la construction de la tour de Glover est moins simple que celle du condenseur Gay-Lussac. Il est en effet nécessaire de protéger le plomb contre le contact de l'acide sulfurique chaud, concentré et nitreux, qui l'attaquerait rapidement. Il convient également pour la même raison de donner plus d'épaisseur au métal.

La tour repose sur un massif en maçonnerie généralement évidé, par raison d'économie, et traversé par une voûte. Il convient de mettre ce massif aussi sûrement que possible à l'abri des fuites accidentelles d'acide; pour cela, on se contente généralement de le recouvrir d'une feuille de plomb de 3 millimètres reposant sur une couche de ciment soigneusement dressée et goudronnée. Nous considérons la disposition suivante comme bien préférable: la maçonnerie est arrêtée à 0^m,25 du niveau supérieur du massif, on la recouvre d'un bon enduit de ciment que l'on goudronne pour éviter le contact direct du plomb et de la chape de ciment, puis on étale la feuille de plomb dont les bords sont recourbés en gouttière: au-dessus on établit quatre rangs de briques cuites dans le goudron et assemblées avec un mortier de sable siliceux et de goudron, en ménageant dans les deux rangs inférieurs un drainage et on n'établit la tour proprement dite que sur cette garniture protectrice.

Sur ce soubassement on établit la charpente en pitchpine pour les parties exposées au contact de l'acide, en sapin ordinaire pour les autres parties. Les montants ont 0^m,30 de côté. Ils sont assemblés à tenon et mortaise aux cadres supérieur et inférieur. Quelquefois, on supprime même le cadre inférieur et les montants reposent sur des dés en lave.

Les poteaux sont reliés par des entretoises boulonnées ou mobiles.

La charpente montée, on pose la cuvette. Cette partie ne peut être remplacée qu'après une démolition complète; il convient donc de lui donner une grande épaisseur, généralement on va jusqu'à 18 et même 25 millimètres. Elle est presque toujours en deux pièces que l'on arrive à bien souder l'une à l'autre en opérant comme il a été dit ci-dessus page 256. Les bords de la cuvette sont relevés; on facilite ce travail en déposant quelque temps d'avance des cendres chaudes sur le métal. Si le Glover est carré, il vaut aussi bien couper et ressouder les angles que de les replier.

L'intérieur de la cuvette est assez rapidement recouvert d'une couche de sulfate de plomb qui le protège, mais les bords restent propres étant léchés par le courant d'acide: ils sont donc exposés à une usure rapide, surtout au voisinage du bec. On diminue de beaucoup l'usure en refroidissant le plomb. Pour cela, on dispose la cuvette dans une autre en plomb mince où circule de l'eau, et, pour protéger en même temps le bas de la tour, on fait aussi couler de l'eau dans des serpents disposés entre la cuvette et la tour, l'eau de ces

serpentins vient ensuite circuler dans la cuvette extérieure. Mais la surface extérieure des tuyaux serait vite recouverte d'une boue de sulfate de fer, et deviendrait inactive. Il faut donc pouvoir les enlever, ce qui oblige à ne pas employer un serpentins unique, mais une série de six ou huit ayant chacun au plus un développement en longueur de 4^m,50.

Le bec par lequel se fait l'écoulement est rapidement rongé : on le protège en augmentant son épaisseur par du plomb fondu et en le plaquant intérieurement avec une feuille de rechange qui est remplacée en quelques minutes.

Le plomb des parois n'a pas besoin de présenter une égale épaisseur sur toute la hauteur. Aussi forme-t-on généralement les parois de quatre anneaux superposés et soudés en place; les deux premiers ont 10 à 12 millimètres d'épaisseur, le troisième 8, le quatrième 6. Ces anneaux restent fixés, pendant leur montage, sur un moule en bois très légèrement conique qui a servi à enrouler le plomb dont ils sont formés. Ils entrent à emboîtement dans le bout embouti de l'anneau précédent, puis la rainure est remplie de plomb fondu.

Il est essentiel que le plomb ne touche pas le bois; la disposition indiquée fig. 2, pl. XXII, n'est donc pas à adopter pour la tour de Glover.

Lorsque le prix le permet, le mieux est de constituer le revêtement intérieur par des dalles en volvic épousant la forme extérieure. Généralement la hauteur de chaque dalle est égale à celle d'un anneau. Le quatrième anneau est souvent sans revêtement. Ces dalles ont une épaisseur de 25 à 30 centimètres. L'assise inférieure est la plus épaisse et est percée d'échancrures inférieures destinées à laisser passer l'acide. En haut on y creuse des portées pour recevoir les sommiers de lave qui porteront la garniture (pl. XXI et XXII). Suivant le diamètre de la tour, les sommiers reposent sur une ou plusieurs rangées de supports. Dans le premier cas, on établit souvent dans le plan principal de la tour une murette formée d'une pièce de lave de 0^m,30 de largeur (pl. XXII, fig. 2 à 2 ter), qui est amincie devant l'arrivée des gaz pour ne pas former un trop grand obstacle. Si les dimensions de la tour sont plus considérables, il convient de recourir à plusieurs lignes de supports verticaux constitués par des potelets en lave d'un équarrissage au moins égal à celui des sommiers, et disposés sous ceux-ci. Pour mieux répartir les pressions, on fait d'habitude reposer ces potelets sur des dalles plates en lave d'une plus grande section, établies elles-mêmes sur une plaque de vieux plomb. Si les sommiers ont une grande longueur, et reposent sur plusieurs appuis, il est rare qu'on ne les trouve pas brisés près des appuis quand on visite le Glover pour une réparation : il est en effet impossible de répartir uniformément la charge de la garniture de façon qu'il n'y ait pas quelques tassements; aussi convient-il de couper les sommiers sur chaque ligne de supports. Les sommiers ont généralement un équarrissage de 0^m,20 sur 0^m,25. En dessus on établit une grille plus serrée, en dalles de lave ayant 0^m,12 sur 0^m,30, puis on élève la garniture sur cette grille.

Quand on n'emploie pas de lave pour le revêtement, on lui substitue des briques très siliceuses assemblées sans mortier. Un mortier calcaire se dissoudrait en effet, le goudron et l'asphalte fondraient, l'argile se gonflerait en se transformant en sulfate d'alumine. Ne pouvant employer aucune matière de revêtement, le constructeur est obligé de veiller à ce que le revêtement soit

monté par assises parfaitement horizontales, et, si les briques ne sont pas très régulières, il convient de les user l'une sur l'autre. On donne aux revêtements de briques une épaisseur décroissante. Généralement on admet 0^m,55 à 0^m,60 jusqu'à la grille, 0^m,40 jusqu'au deuxième rouleau, 0^m,25 jusqu'au troisième, et on laisse le quatrième sans garniture.

Lorsque le Glover est carré, on constitue parfois la grille au moyen d'un certain nombre de voûtes en plein cintre composées de pièces spéciales, et reliées de place en place par des pièces formant voussoir commun à deux voûtes (fig. 5 et 5 bis, pl. XXII). Quand le Glover est rond ou quand on veut éviter toute poussée, on dispose une série de murettes à claire-voie qui supportent des dalles solides posées de champ. Au-dessus de la voûte sont des pièces taillées de façon à obtenir un plan horizontal, sur lequel on place au moins deux étages de briques posées de champ et à jour.

De même que le revêtement, la garniture intérieure doit être posée à sec et être constituée par des matériaux inattaquables aux acides chauds; les briques signalées ci-dessus à propos des condenseurs Gay-Lussac conviennent fort bien à cet usage. On ne doit pas employer pour cette garniture de pièces minces en lave de Volvic; ces pièces résistent assez bien tant que le Glover reste en marche, mais s'exfolient et deviennent hors d'usage en quelques jours si on les laisse à l'air pour une réparation.

On voit, planche XXII, la disposition à adopter lorsque le remplissage est fait en briques; avec ce mode de construction il reste des vides largement suffisants pour la circulation des gaz et ceux-ci rencontrent néanmoins des surfaces solides très développées: la circulation devient pénible lorsque l'empilage est plus serré, et l'on se trouve exposé à des accidents sérieux si le poids des assises de briques est reporté entre deux appuis.

Il est bon de recouvrir le remplissage de fragments cassés de façon à éparpiller l'acide, mais comme on diminue ainsi forcément la section libre, il faut donner peu d'épaisseur à cette garniture.

Dans la partie moyenne de l'Europe, on trouve d'excellentes ressources dans les rognons de silex de la craie blanche. Ils doivent préalablement être débarrassés par un lavage à l'acide chlorhydrique faible de la croûte calcaire qui y adhère. La dimension des morceaux va en décroissant à mesure qu'on s'élève. On doit tasser ces rognons à la main en les entre-croisant pour ménager des vides suffisants.

On combine souvent les deux modes de remplissage, en constituant les quatre cinquièmes de la garniture par des assises de briques et le dessus par des silex.

La garniture terminée, on replie en dedans le haut du dernier anneau de plomb, et on établit le ciel de la tour qui est soudé sur ce rebord et soutenu par des bandes de plomb enveloppant des fers à I ou des rails qui reposent sur les sablières.

Il serait, pensons-nous, imprudent de profiter du ciel du Glover comme de réservoirs pour les tuyaux qui servent à introduire l'acide: il est fort probable que le plomb serait dans ce cas très vite attaqué. Quelquefois on soude directement les tuyaux d'arrivée sur le ciel, mais on ne peut ensuite que très

difficilement nettoyer ces tuyaux et on se prive de la faculté de vérifier si la répartition de l'acide est bien uniforme. Nous préférons de beaucoup faire arriver chaque tuyau dans un petit godet d'où part un petit tube pénétrant dans la tour et recouvert d'un chapeau qui fait joint hydraulique (fig. 4, pl. XIX). Comme le fond de ces godets s'use plus rapidement que le ciel proprement dit, il est bon de se ménager le moyen de les remplacer facilement. Ils sont, dans ce but, formés d'un cylindre de plomb soudé sur une plaque plus large; le ciel du Glover est coupé de façon à laisser juste le passage aux tuyaux, et le godet est soudé par les bords sur le ciel. Il reste donc un joint assez large, sur lequel, en cas de réparation, on dépose un mastic à base d'amiante et de sulfate de plomb qui permet au plombier de souder le nouveau pot sans être incommodé par les vapeurs acides.

Nous avons vu qu'il est généralement inutile de faire entrer isolément dans la tour l'acide nitreux et l'acide des chambres. Quand cette précaution est nécessaire, chaque pot est ovale, et divisé par une cloison en deux compartiments égaux recevant chacun une qualité d'acide; les tuyaux partant de ces compartiments sont courbés intérieurement l'un au-dessus de l'autre de façon que le mélange se fasse de suite.

L'introduction de l'acide nitrique se fait par un tube spécial (fig. 2, pl. XIX). On dispose souvent au-dessous du tube une petite pyramide en briques à jour pour éparpiller l'acide nitrique.

Le tuyau de sortie est calculé d'après la formule de Clegg de façon à présenter une très faible résistance aux gaz, en tenant compte de la dilatation qu'ils subissent à la température maxima admissible : on peut assigner 100° comme limite de cette température. Il faut donc des tuyaux de grand diamètre, ce qui fait perdre au-dessus de la garniture une assez grande hauteur de la tour. Nous préférons sous ce rapport employer deux tuyaux plus petits, de résistance égale à la résistance admise, et se dirigeant vers les angles de la première chambre. Dans ces conditions on utilise mieux la tour, et on doit faciliter le mélange des gaz avec l'atmosphère de la chambre (pl. XXI). Nous avons reconnu que la répartition des gaz entre les deux tuyaux est bien égale.

Le tuyau doit avoir une légère pente vers la chambre.

Les gaz des fours entrent dans le bas de la tour. Le joint entre le tuyau et le bas de la tour est assez délicat, car il faut mettre le plomb à l'abri d'une trop haute température. On voit dans les planches XX, XXI et XXII différents types satisfaisant à la question.

Un tuyau constitué par 6 ou 8 pièces de lave de Volvic raccorde la cheminée et l'intérieur du Glover (fig. 5, pl. XXII). Les joints des pièces, aussi exacts que possible, sont remplis soit de mastic Serbat, soit de minium, puis consolidés avec des cercles en fer fortement serrés. Le tuyau a 0^m,15 d'épaisseur. Le joint avec la cheminée ne présente rien de particulier. Pour faire le joint avec la tour, il faut quelques précautions. La lave enduite de mastic clair est entourée d'une feuille de plomb depuis l'extrémité jusqu'à la partie extérieure au joint : sur cette feuille de plomb on soude deux forts anneaux de plomb entre lesquels on étend une couche de mastic épaisse; puis on introduit presque à frottement le tuyau dans une tubulure ménagée sur la tour, on serre ensuite

fortement la tubulure sur le mastic et on obtient un joint parfaitement étanche. Le plomb de la tour est d'ailleurs protégé par la grande épaisseur du tuyau.

On voit, planche XXII, les détails des voussoirs en lave formant l'entrée du tuyau dans la tour.

Lorsque le tuyau d'accès est en fonte, on peut l'assembler avec des boulons sur un tuyau épais en terre réfractaire qui joue le rôle d'isolant et le joint de ce tuyau avec la tubulure de la tour est rempli d'asphalte à point de fusion élevé (pl. XXII, fig. 6).

On peut également fixer par des anneaux de serrage à l'intérieur de la tubulure de plomb un manchon creux en fonte (pl. XXII, fig. 4), présentant un vide d'une dizaine de centimètres, et dans lequel on assujettit le tuyau d'entrée au moyen de mastic de fonte.

Souvent on se contente d'un tuyau en plomb épais garni intérieurement de briques réfractaires parfaitement jointives. Ce tuyau est établi comme celui en lave.

On doit donner au soubassement de la tour de Glover la plus grande hauteur possible, afin d'assurer un bon tirage dans les fours. Nous avons d'ailleurs montré page 243 que, si la température des gaz est suffisamment élevée en haut de la tour, on peut augmenter le tirage par l'emploi d'un tuyau en siphon refroidi sur sa branche descendante. Rien n'empêche de remplacer la première branche verticale par la tour elle-même. Dans ce cas les gaz pénètrent par le ciel dans la chambre. A notre avis, cette disposition est rationnelle, puisqu'elle donne le maximum de tirage et empêche le mélange des gaz riches avec l'atmosphère déjà plus pauvre de la chambre. En tout cas, nous n'avons constaté aucun inconvénient lorsque nous avons, dans un essai, substitué ce mode d'introduction à celui qui était primitivement adopté,

Dimensions de la tour de Glover. — Il est difficile d'indiquer une règle fixe pour les dimensions à donner à une tour de Glover, et cela se comprend aisément, car l'appareil, remplissant des fonctions multiples dans deux zones bien distinctes, chaque zone exigera un volume différent suivant la température d'accès et de sortie, et suivant le poids total et les proportions relatives des acides à faire écouler, ainsi que suivant le degré final de l'acide à obtenir.

Il semble évident que si l'on a une température élevée à l'entrée et que l'on veuille concentrer à 60-62° beaucoup d'acide, il est bon d'avoir une tour un peu haute. M. Lunge cite, comme fonctionnant très bien et concentrant tout l'acide produit, un Glover carré qui avait 9 mètres de hauteur totale, et extérieurement 2^m,701 de côté; le cube utile était 21^m6. La chambre avait 4500 mètres cubes, et la combustion était de 9100 kilogrammes de pyrite à 48 %. Le cube utile du Glover était donc : 0,48 pour 1000 mètres cubes de chambre, et 4^m,945 pour 100 kilogrammes de soufre. Malheureusement le constructeur ne donne aucun renseignement sur la température à l'entrée et à la sortie, sur la quantité d'acide du condenseur que l'on faisait écouler, ni sur la production obtenue dans le Glover.

M. Bode a publié¹ une étude détaillée sur un Glover carré dont les dimen-

1. *Ueber die Gloverthurm.*

sions extérieures étaient $7^m,60 \times 2^m,30 \times 2^m,30$. La température faible du gaz avait permis de modifier l'entrée de la tour de façon à diminuer le volume perdu sous la grille et le cube utile était $25^m,300$. Les gaz fournis par un four à pyrite en grenaille avaient, à l'entrée, une température de 152 à 180. On brûlait par vingt-quatre heures 4800 kilogrammes de pyrite en grenaille, à 47 % de soufre, dont 43 % utilisés.

Lors de la mise en route de l'appareil étudié, la tour ne servit qu'à concentrer de l'acide. Les gaz entraînaient à une température de 152 à 170° C, et l'acide chaud sortant était à 96-110° C. Les gaz contenaient 7,5 % d'acide sulfureux. On fit passer, en vingt deux jours, sur la tour les quantités suivantes :

En 17 jours,	47 865 k ^g d'acide à 48° B	équivalant à	36 960 k ^g d'acide à 60°
En 5 —	14 460 k ^g —	à 51° B —	à 11 900 k ^g —
			48 860 k ^g d'acide à 60°,

ce qui correspondait en moyenne à une production journalière de 2220 kilogrammes d'acide à 60°.

On vaporisa donc :

En 17 jours,	10 905 k ^g d'eau,	aux dépens d'acide à 48°	
En 5 —	2 560 k ^g —	—	à 51°
			En 22 jours, 13 465 k ^g d'eau.

Soit en moyenne 612 kilogrammes d'eau par 24 heures.

Les résultats furent différents, suivant le degré de l'acide employé. On obtint par 24 heures :

Avec l'acide à 48°	{	2 170 kilogrammes d'acide à 60°.
	}	640 — de vapeur d'eau.
Avec l'acide à 51°	{	2 380 kilogrammes d'acide à 60°.
	}	510 — de vapeur d'eau.

Le mois suivant la tour fut employée à concentrer de l'acide des chambres et à dénitrer de l'acide de Gay-Lussac. La température des gaz oscillait à l'entrée entre 158 et 180° centigrades, et celle de l'acide sortant était presque toujours de 100°. A la sortie les gaz n'avaient plus que 30 et exceptionnellement 40°. On faisait passer par jour 3750 kilogrammes d'acide à 60°, et pendant l'expérience on écoula :

En 17 jours,	43 380 k ^g d'acide à 51° B	=	35 695 k ^g à 60° B.
En 10 —	23 840 —	à 50° B	= 19 310 —
En 8 —	19 850 —	à 48° B	= 15 325 —
			70 330 k ^g à 60° B.

La tour fournissait donc en moyenne, par 24 heures, 2050 kilogrammes d'acide à 60°.

Elle avait évaporé :

7 685	kilogrammes d'eau, aux dépens d'acide à 51° B.
4 530	— — — à 50° B.
4 525	— — — à 48° B.

Au total, 16 740 kilogrammes d'eau, soit en moyenne 480 kilogrammes par 24 heures.

Ainsi, elle pouvait produire par jour :

aux dépens d'acide à 51° B,	2 095 k ^e	d'acide à 60°	et 450 k ^e	d'eau.
— — — à 50° B,	1 930	—	455	—
— — — à 48° B,	1 910	—	565	—

La tour de Glover ne produisant pas la quantité d'acide à 60° B^e nécessaire pour l'alimentation des condenseurs, on était obligé de fournir le restant avec des chaudières disposées sur les fours à pyrites. Un accident étant arrivé au tuyau d'alimentation de ces chaudières, on fut obligé de les alimenter par le Glover, et on faisait passer par celui-ci, outre l'acide nitreux, tout l'acide des chambres que pouvaient concentrer les chaudières : on constata pendant cinq jours que la tour de Glover concentrait alors par elle-même 2350 kilogrammes d'acide à 60°, sous forme d'acide à 56° sortant à une température moyenne de 82°. Elle évaporait par jour 455 kilogrammes d'eau.

La teneur des gaz étant tombée accidentellement à 5 ou 6 pour 100 d'acide sulfureux, et leur température à 150°, l'acide sortant de la tour était encore complètement dénitré : il sortait à 95° C.

On put encore produire par jour 1795 kilogrammes d'acide à 60° aux dépens d'acide à 51°, soit évaporer 587 kilogrammes d'eau.

Le gaz entrant à 145°, la dénitrification était encore complète ; on obtenait par jour 1610 kilogrammes d'acide à 60° et 345 kilogrammes d'eau aux dépens d'acide à 51°.

Ainsi, dans des conditions défavorables, puisque la température du gaz était très basse, une tour de 7^m,60 de haut donne des résultats économiques satisfaisants. Malheureusement l'auteur n'a pu déterminer la production d'acide sulfurique dont le Glover était le siège¹.

1. Ces essais sont d'un grand intérêt pour les usines où l'on grille des minerais pauvres, puisqu'ils prouvent que la tour de Glover convient encore dans ce cas ; avant de quitter ce sujet, empruntons encore à M. Bode des renseignements sur les températures et sur la concentration des gaz que l'on peut obtenir par le grillage de certains minerais :

Minerais pauvres. — A Oker, on grille des minerais pauvres contenant 27 % de soufre total, dont 22 sous forme de sulfure de fer, le reste sous forme de blende et de sulfate de baryte. Les gaz contiennent 5 volumes % d'acide sulfureux. Leur température à 50 ou 40 mètres des fours est encore 250 à 280° C.

Une pyrite à 38 % de soufre produit des gaz à 7,5 pour 100 d'acide sulfureux dont la température est 240° à 2 mètres au delà du dernier four. Les fours sont au rouge visible. Dans la même usine, on grille des pyrites à 18 — 20 % du soufre, et les fours sont tout aussi chauds. — Dans une autre usine où les pyrites titrent 22 %, les *kilns* sont surmontés d'un canal chauffant des chaudières de concentration : bien que la voûte des *kilns* fût au rouge, des feuilles de

Dans les conditions ordinaires, la température des gaz à leur entrée dans la tour de Glover est beaucoup plus élevée (350 à 400°), et l'on peut obtenir une production plus considérable d'acide à 60°.

Si l'on se reporte au tableau de la page 350, on voit que les constructeurs tendent à augmenter les proportions de la tour de Glover relativement au cube de la chambre. Mais l'augmentation du cube s'obtient par un accroissement du diamètre et non par une surélévation : sous ce rapport, tous les constructeurs paraissent d'accord pour ne pas donner plus de 5 mètres à 5^m,50 de hauteur à la garniture du Glover, soit de 7 mètres à 8^m,50 à la tour suivant le calibre des tuyaux d'entrée et de sortie.

On comprend d'ailleurs qu'une augmentation de la hauteur au delà d'une certaine limite n'a plus d'influence utile. En bas, la température de l'acide doit rester sensiblement constante et indépendante de la hauteur, car le volume des gaz et leur température à l'entrée étant constants, ainsi que le degré de l'acide à obtenir et par suite la quantité de vapeur qui les sature, on doit faire écouler l'acide à une température fixe, fonction de ces trois quantités pour l'obtenir au degré voulu. En haut les gaz doivent également sortir à la température la plus favorable à la marche des chambres et à la production propre du Glover. Si, maintenant constante la température de l'acide à la sortie, on augmente la hauteur, à partir de cette limite convenable, il faut faire écouler plus d'acide, de façon que dans l'équation approchée de la page 323

$$\frac{T-t}{T-T_1} = \frac{h}{H},$$

$T-T_1$ croisse comme H ; alors les gaz sont froids et abandonnent dans les zones supérieures de la vapeur d'eau : le Glover est donc moins utilisé comme producteur de vapeur; et, de plus, l'acide étant plus étendu dans les couches supérieures se dénitrifie plus rapidement, de sorte que la zone de fabrication est plus restreinte dans le Glover, la chambre a donc plus à produire et consomme plus de nitrate.

Il en est tout autrement quand on augmente le diamètre. Rien ne se trouve modifié en ce qui concerne les échanges de température tant que les quantités d'acide et de gaz traversant chaque section restent constantes. Par suite l'acide est toujours sensiblement dénitré à la même hauteur. Mais le cube dans lequel

plomb introduites sur des fromages d'argile dans le canal ne fondirent pas, grâce au refroidissement énergétique produit par les chaudières.

Minerais de plomb. — Le minerai de plomb se laisse griller dans des *kilns* en fournissant des gaz contenant de 5 à 5,5 % d'acide sulfureux en volume. Aussitôt à la sortie des fours, des thermomètres en verre fondent, la température est donc supérieure à 300°. A trois mètres du dernier *kiln*, mais à la suite d'une grande chambre à poussière rayonnant beaucoup, les gaz n'ont plus que 110° C.

Minerais de cuivre. — Les gaz provenant du grillage dans des *kilns* des minerais cuivreux du Mansfeld, contenant 34 % de cuivre, 28 de fer et 28 de soufre, contiennent en moyenne 5,5 % d'acide sulfureux et ont encore une température de 140 à 150°, à 7 mètres des *kilns*.

Ces chiffres montrent que la tour de Glover peut encore s'appliquer avantageusement, même lorsque les minerais sont pauvres ou exigent l'emploi de vastes chambres à poussières.

se fait cette dénitrification est augmenté, par suite des produits nitreux remplissent plus longtemps leur rôle dans le haut du Glover et la production propre de la tour est notablement accrue. En fait les anciens Glovers donnant environ 15 à 18 % de la production totale de l'appareil, on peut atteindre et dépasser 24 à 25 % dans des Glovers très volumineux atteignant 4 mètres à 4^m,50 utiles par tonne de pyrite.

Cette augmentation de production entraîne avec elle un dégagement énorme de calories qu'il faut absorber pour éviter une élévation trop considérable de la température dans la zone active. On ne peut le faire qu'en augmentant la quantité d'acide qui arrose la garniture; et, comme on a besoin d'avoir à la sortie de l'acide à 60° — 62° B^e, on est obligé d'employer principalement, pour augmenter l'écoulement, de l'acide du condenseur qui n'agit que par sa chaleur spécifique et non en introduisant un excès d'eau nuisible en haut et impossible à extraire en bas, vu la température finale de l'acide. On est donc amené à établir une circulation plus intense entre le Gay-Lussac et le Glover, ce qui est également favorable au condenseur. La quantité d'acide des chambres va en augmentant aussi légèrement, parce que c'est cet acide qui doit fournir l'eau nécessaire à la production de l'excédent d'acide à 60° ainsi produit dans le Glover.

La tour de Glover peut s'adapter à tous les genres de fours; mais il est bon de la faire précéder d'une chambre de dépôt quand on brûle des poussières, si l'on tient à ne pas obtenir de l'acide trop impur.

Quelques précautions que l'on prenne, on retrouve dans l'acide du Glover toutes les impuretés entraînées par les gaz: aussi n'a-t-on pu jusqu'ici employer cet acide à l'alimentation des vases de platine, parce qu'il dépose contre les parois du vase des croûtes de sulfate de fer anhydre très adhérentes qui exposent à toutes sortes d'accidents. Par contre, l'acide des chambres est beaucoup plus pur quand elles sont précédées de cette tour.

A tous les avantages énumérés ci-dessus, il convient d'ajouter que l'on peut utiliser les résidus nitreux des acides qui ont servi à la fabrication d'un certain nombre de couleurs dérivées de la houille.

La tour de Glover est donc l'appareil le plus parfait qui existe aujourd'hui pour dénitrifier l'acide des condenseurs, concentrer l'acide, et refroidir les gaz tout en réalisant une économie de houille très notable. Aussi son emploi se répand de plus en plus et, dans la plupart des usines, on reconnaît que, loin d'entraîner un accroissement de la dépense de produits nitreux, il amène souvent à réaliser de ce chef quelques économies.

CHAPITRE V

1^{re} DIVISION

CONDUITE DE LA FABRICATION

Mise en marche de l'usine. — La plupart des chambres de plomb étant constituées par un ciel et des rideaux non soudés à la cuvette, il faut, avant la mise en train d'un appareil à acide sulfurique, couvrir le fond des chambres avec un liquide de façon à former au moins joint hydraulique. Il est très mauvais d'employer pour cela de l'eau, car celle-ci déterminerait la transformation des vapeurs nitreuses en une dissolution d'acide nitrique qui attaquerait rapidement le plomb : d'ailleurs les vapeurs nitreuses seraient éliminées de l'atmosphère de la chambre et nous savons que l'acide nitrique très étendu n'est pas réduit par l'acide sulfureux.

Par suite, il convient de couvrir le fond avec une couche d'acide sulfurique titrant de 45° à 50° B au moins. S'il s'agissait de créer une usine dans un pays où l'achat d'une quantité suffisante d'acide sulfurique fût trop onéreuse, il serait préférable d'employer des chambres soudées à la cuvette, et de partir à sec plutôt que d'employer de l'eau.

Si l'appareil est pourvu d'une tour de Glover, on arrose la garniture avec de l'acide nitrique, sans toutefois en verser assez pour qu'il coule jusqu'à la cuvette.

Un quart d'heure avant la mise en route, on injecte de la vapeur dans la chambre pour en saturer l'atmosphère et en élever la température au voisinage de 35° à 40°, mais il convient d'être prudent pour ne pas étendre l'acide de la cuvette jusqu'au point où il devient apte à condenser de l'acide nitrique.

Puis les fours étant prêts, on se hâte d'arrêter la vapeur, car les maçonneries encore un peu fraîches des carneaux en céderont suffisamment pour remplacer pendant les premières heures de marche l'eau fixée par l'acide ; on établit la communication des fours avec la chambre et on donne le tirage suffisant. On commence de suite à introduire l'acide nitrique soit gazeux, soit liquide¹ ; au début il faut le fournir abondamment, puisqu'il s'agit de créer le stock qui doit entrer en roulement dans l'appareil : on peut donc partir avec 15 ou 20 parties de nitrate pour 100 de soufre, jusqu'à ce que la lanterne de sortie com-

1. Il convient d'arroser le Glover dès le début, modérément d'abord, puis davantage à mesure qu'il s'échauffe : nous avons vu d'ailleurs, quelques pages plus haut, que la dénitrification est déjà complète lorsque les gaz atteignent en bas la température de 140°.

mence à jaunir ; dès lors, on diminue progressivement l'alimentation pour arriver peu à peu à la marche normale.

Bientôt la température commence à s'élever en tête, et les témoins intérieurs d'abord, puis les témoins de la paroi, donnent de l'acide. Aussitôt que le degré des gouttes commence à s'élever, ce qui a lieu généralement au bout de quelques heures, on ouvre progressivement les robinets à vapeur, de façon à maintenir la concentration de l'acide au degré normal : cette manœuvre demande une très grande attention, car le degré de l'acide s'élève souvent très vite ; et, d'autre part, si l'appareil est pourvu d'un grand Glover, lorsque celui-ci s'échauffe et commence à dégager abondamment de la vapeur, il faut rétreindre les robinets de la conduite de vapeur en tête de l'appareil pour ne pas diluer l'acide. Souvent le phénomène est très brusque.

En quelques jours l'appareil arrive à sa marche normale ; dès lors une surveillance de tous les instants est superflue. Il est bon toutefois que des tournées se fassent régulièrement, toutes les heures, pour vérifier les degrés des gouttes coulant des témoins, les indications des thermomètres, et la régularité de l'écoulement de l'acide nitrique. Les autres observations dont il sera question ci-dessous peuvent être faites à des intervalles plus éloignés. Le directeur fera bien d'exiger que les observations faites à chaque tournée soient inscrites à côté de l'aréomètre ou du thermomètre établi en chaque point principal de l'appareil. Si l'on alimente avec l'acide nitrique, il convient également d'inscrire le débit actuel. De la sorte, le directeur, dans sa tournée, est beaucoup mieux renseigné que par les explications du surveillant.

Une fois l'appareil en marche, le chef de la fabrication doit se proposer de régler tout de façon à obtenir l'acide le plus concentré possible sans attaquer les plombs, d'utiliser aussi complètement que possible le soufre, et de réduire au minimum la dépense de nitrate.

Son attention doit pour cela se porter sur un grand nombre de points que nous allons successivement étudier.

Marche des fours, tirage et composition des gaz. — Nous avons donné à propos des fours les indications nécessaires pour obtenir un bon grillage ; nous prions le lecteur de bien vouloir s'y reporter (voir pages 239 à 244).

Nous savons déjà que la composition moyenne des gaz, à la sortie des fours, correspond aux chiffres suivants :

Cas du soufre :	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}^2 \\ 0 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 11,2 \% \text{ à } 11,8 \\ 9 \text{ — } 9,8 \end{array} \right\}$	
Cas de la pyrite, théoriquement :	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}^2 \\ 0 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 8,8 \text{ — } 9,8 \\ 8,5 \text{ — } 9,6 \end{array} \right\}$	} en admettant qu'il n'y a pas formation d'acide sulfurique
Cas de la pyrite, pratiquement :	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}^2 \\ 0 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 8 \text{ — } 9 \\ 8 \text{ — } 9,3 \end{array} \right\}$	
Cas de la blende :	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}^2 \\ 0 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 8,5 \text{ — } 9 \\ 8,5 \text{ — } 9 \end{array} \right\}$	

et qu'on doit trouver encore de 4 à 5 % d'oxygène à la sortie.

Il est prudent de contrôler, toutes les quatre heures au moins par des dosages d'oxygène, si ces conditions sont toujours réalisées : l'appareil Orsat met le surveillant à même de faire ces dosages.

A défaut d'analyses, le surveillant peut déjà se guider par les indications suivantes :

Les fours ne doivent pas refouler, et la flamme doit s'élever verticalement, sans s'incliner d'une façon sensible vers la buse de sortie. Si l'appareil consiste, comme d'habitude, en trois chambres communiquant par des tuyaux de 0^m,60 à 0^m,70 de diamètre, on constatera en tête un refoulement de 1^{mm},5 à 2 millimètres d'eau, en queue un refoulement à peine sensible, ou une très légère aspiration. Lorsqu'on travaille avec une seule chambre, ou avec plusieurs communiquant par de larges orifices, on ne constate plus de différence de pression entre la tête et la queue ; le manomètre placé en queue peut accuser un léger refoulement de 0,1 à 0,2 millimètres d'eau.

En un mot, on doit régler le tirage de façon qu'il soit juste suffisant pour déterminer le mouvement des gaz, et leur assurer la composition indiquée ci-dessus. Cette question est tellement importante que nous croyons devoir revenir sur les inconvénients d'un tirage mal réglé.

Un tirage exagéré détermine, dans les fours à soufre, une sublimation du soufre, dans les fours à pyrites, une combustion trop vive en certains points, d'où formation de loupes, à moins qu'il ne soit tellement fort qu'il entraîne le refroidissement du four ; dans tous les cas, les gaz s'appauvrissent, et il y a une perte d'acide sulfureux et de produits nitreux par la cheminée.

Un tirage insuffisant fait refouler les fours, élève leur température, et peut déterminer un commencement de fusion ; le grillage devient incomplet. Au début, les gaz s'enrichissent en acide sulfureux, mais bientôt ils deviennent pauvres par suite de l'imperfection du grillage, l'oxydation de l'acide sulfureux devient incomplète faute d'oxygène, il y a donc perte de soufre aux fours et dans la chambre, enfin l'acide sulfureux arrivant dans la colonne de Gay-Lussac, empêche la réoxydation du bioxyde d'azote, qui se perd par la cheminée.

Lorsque le tirage est rétabli et que les fours repartent, les gaz deviennent trop riches en acide sulfureux ; il en résulte encore une perte d'acide nitrique.

Nous voyons combien il est essentiel de régler le tirage, et la section des orifices à l'entrée et à la sortie.

Quand on est ainsi amené à modifier le tirage des fours, on arrive, avec un peu d'habitude, à régler individuellement chaque four d'après l'impression ressentie en introduisant les doigts dans l'ouverture qui donne accès à l'air. Si l'on éprouve une sensation de froid, l'afflux d'air est exagéré ; si la sensation de chaleur est un peu forte, on doit augmenter l'orifice.

Ce qui précède s'applique aux minerais d'une combustion facile. Il est clair que lorsque les chambres sont uniquement un annexe d'un atelier de grillage métallurgique, et que les minerais sont pauvres ou difficiles à désulfurer, il faut bien laisser entrer un excès d'air dans les fours ; alors le rendement est toujours très mauvais, comme on doit s'y attendre. Ainsi, avec des minerais d'Oker, même à 50 % de soufre, le rendement en SO²,HO était de 100 au

lieu de 306,25 % de soufre, avec une dépense de nitrate s'élevant à 4,6 % d'acide ¹.

Température. — La température des chambres tend à s'élever sous l'influence de trois causes : 1° l'introduction incessante de gaz chauds et de vapeur d'eau ; 2° par suite des réactions chimiques qui se passent à leur intérieur ; 3° par suite de la condensation d'une partie des éléments gazeux. Par contre, le contact de l'air froid qui lèche constamment l'énorme surface métallique de leurs parois tend à les refroidir. Il s'établit donc pour chaque section un certain équilibre, et, comme des trois causes d'échauffement la seconde est la plus considérable, la température intérieure est d'autant supérieure à celle de l'air que les réactions chimiques y sont plus intenses.

Par suite, c'est en tête que l'on doit observer la température la plus élevée, et, à mesure que les gaz progressent vers le tuyau de sortie, leur température se rapproche de celle de l'air.

Dans chaque section transversale, la chaleur produite par les réactions détermine une rupture d'équilibre et l'ascension des masses gazeuses aux points où la réaction est la plus intense. On constate en effet une température plus élevée près du ciel qu'au voisinage de la cuvette. Mais la différence va en s'atténuant à mesure que les gaz se refroidissent. Ainsi, si l'on imagine deux coupes transversales faites dans la grande chambre, l'une près de la tête, l'autre dans le voisinage de la sortie, on pourra constater, comme différence de température entre le haut et le bas, jusqu'à 10° dans la première section, et 5 ou 6 dans la seconde. Si l'on fait une section longitudinale, on pourra trouver en haut 5 ou 6° de différence entre les deux extrémités et à peine 2° en bas.

Il n'y a pas unanimité entre les fabricants au sujet de la température la plus favorable à la marche des chambres : et il ne peut en être autrement tant que la question n'est pas nettement définie. D'abord, presque aucun fabricant ne fixe à quelle distance de la paroi est la boule de son thermomètre, et nous avons vu que, dans une même section, les indications du thermomètre peuvent varier de 18° suivant que l'on prend la température même de la paroi, ou que l'on porte successivement la boule jusqu'à 0^m,15 du rideau.

De plus, la température la plus favorable est une fonction de la production demandée à la chambre. Une température de 80° à 85°, qui est trop élevée pour une chambre produisant 2 kilogrammes de SO³,110 par mètre cube, est au contraire trop basse pour les appareils récents, dont on exige une production atteignant actuellement jusqu'à 3^k,50 en été et 4^k,25 en hiver, soit en moyenne 3^k,90. Non seulement la température s'élève parce que le rayonnement de la paroi ne peut équilibrer la chaleur due aux réactions que s'il y a une plus grande différence entre la température de la paroi et celle de l'air ambiant mais encore il doit y avoir une température nécessairement plus favorable que toutes les autres à une bonne marche.

En effet, la production maxima paraît bien, d'après l'observation des températures à l'intérieur de la chambre, avoir pour siège une zone parallèle à la

1. *Wagner's Jahresbericht*, 1859, p. 148.

paroi et étroitement limitée au voisinage de celle-ci. D'autre part, la pratique, d'accord avec le plus simple raisonnement, indique que, dans une atmosphère déterminée et toutes choses égales d'ailleurs, l'acide sulfureux s'oxyde d'autant plus rapidement que le taux de produits nitreux oxydés et libres en contact avec lui est plus élevé. On doit donc s'arranger pour établir dans cette zone la plus forte tension nitreuse possible. Mais il faut en même temps satisfaire à deux conditions : 1^o obtenir dans la cuvette l'acide le plus concentré possible ; 2^o régler le degré de cet acide et de celui qui ruisselle sur les parois, de telle sorte qu'il ne puisse entraîner ni acide nitreux ni acide nitrique.

On satisfait convenablement à ces deux conditions en maintenant, suivant la température, entre 50° et 53° B. l'acide des témoins de la paroi. Par suite, la tension de la vapeur d'eau au voisinage de la paroi est essentiellement dépendante de la température.

D'autre part, nous verrons plus loin que le mouvement des gaz amène constamment dans les zones voisines de la paroi et du bain, de l'acide plus concentré et par suite fortement nitreux qui, en s'hydratant, cède de l'acide nitreux, détermine ainsi un accroissement local du taux de ce corps, et favorise l'oxydation de l'acide sulfureux. On doit donc s'attacher à reproduire à l'intérieur de l'acide très nitreux mais concentré au point précis où il pourra, en s'hydratant, céder encore tout son acide nitreux à l'acide sulfureux, malgré la tension nitreuse de l'atmosphère. Si l'on dépasse ce point, ou si l'on se maintient notablement en dessous, la chambre fonctionnera moins activement.

Mais la tension aqueuse de l'acide formé à l'intérieur est la même que celle de l'acide qui ruisselle sur la paroi. La différence de concentration qui peut exister entre les deux acides ne provient donc que d'une différence de température, et celle-ci est une fonction directe de l'activité de la fabrication dans la section considérée.

Il y a donc une relation étroite entre la température de la paroi, la tension nitreuse de l'atmosphère intérieure, l'intensité de la fabrication dans chaque section, et la température extérieure ; et par suite, pour chaque forme de chambre et chaque section, il y a une température plus favorable que toutes les autres à la fabrication.

Si l'on dépasse la température la plus favorable, la tension de vapeur à la paroi deviendra trop élevée ; il se pourra qu'il se forme de l'acide nitrique ; et l'acide formé à l'intérieur se trouvera plus dilué et deviendra incapable de fixer une quantité notable d'acide nitreux, par suite d'activer la réoxydation du bioxyde d'azote, et de le ramener oxydé dans la zone active.

Si la température s'abaisse au-dessous d'une limite déterminée, l'acide réuni à la paroi ne pouvant, sans danger, changer sensiblement de concentration, l'acide formé dans l'intérieur deviendra trop concentré, puisque la tension de la vapeur aqueuse aura diminué, et, comme une partie de celui-ci tombe directement dans le bain, elle y entraînera des produits nitreux que l'acide sulfureux ne pourra remettre en liberté et qui seront perdus pour la fabrication.

Ainsi, non seulement, pour chaque production et chaque forme de chambre, il y aura une température plus favorable que toute autre, mais la température devra varier dans chaque appareil avec la distance de la section considérée à

l'entrée; elle devra s'abaisser à mesure que la quantité d'acide sulfureux à oxyder diminuera; enfin les grandes chaleurs de l'été et les grands froids de l'hiver ou les vents violents, amenant un refroidissement plus intense de la paroi, seront défavorables à la bonne marche: toutefois, en hiver, on pourra réagir utilement en augmentant la production par mètre cube de l'appareil, ce qui relèvera forcément la température de la paroi. Remarquons de plus que les appareils produisant beaucoup par mètre cube (au delà de 3 kilogrammes SO_2, HO), bien que normalement plus chauds, sont moins sensibles aux chaleurs de l'été que les appareils à faible production. Et cela se comprend aisément.

Pour compenser une élévation de 20° de la température extérieure, il faut sensiblement une élévation de 12° de la température à la paroi aussi bien quand la température initiale de la paroi est 60° que lorsqu'elle est 75° . Dans le premier cas, l'acide à 52°B . (titre généralement obtenu à la paroi en tête) subira un accroissement de tension aqueuse de 14 millimètres de mercure, et aura une tension aqueuse de 31 millimètres de mercure: comme la différence de température entre l'intérieur et l'extérieur n'est que de 5 à 6° pour les appareils à petite production, l'acide existant dans l'atmosphère intérieure, qui, à la température primitive, devait marquer $54^\circ,5 \text{B}$., ne pourra plus marquer que $53^\circ,8$ et aura par suite une tension nitreuse plus élevée, tant à cause de l'élévation de la température que de l'abaissement de degré. Il approchera du point où, au lieu de fixer de l'acide nitreux, il laisse réduire l'acide qu'il aurait fixé.

Dans le second cas, l'acide de la paroi pourra être d'un degré un peu plus fort, parce que, sa température étant plus haute, il peut aussi bien être réduit par l'acide sulfureux qu'un acide plus dilué mais froid. Nous nous attachons à produire généralement de l'acide titrant sur la paroi $53^\circ,5 \text{B}$. en tête pour une production de $3^{\text{kg}},50$ à 4 kilogrammes par mètre cube; alors la tension de la vapeur d'eau à 75° est $24^{\text{mm}},4$, et, comme la température intérieure est d'environ 90° , l'acide intérieur ayant la même tension aqueuse marque $57^\circ,5$. Admettons une élévation de température de 12° à la paroi, la tension de vapeur sera de 31 millimètres, et nous verrons que le degré de l'acide intérieur sera encore sensiblement de 57° . La tension nitreuse de l'acide n'aura pas aussi fortement augmenté que dans le premier cas, et par suite l'acide en suspension dans le courant gazeux continuera à pouvoir fixer de l'acide nitreux pour le restituer dans la zone de fabrication maximum.

Pour les appareils produisant $1^{\text{kg}},75$ à 2 kilogrammes SO_2, HO par mètre cube, on admet que la température la plus favorable est comprise entre 40° et 60° , d'après Schwarzenberg¹, entre 55° et 60° d'après Payen². On constate que lorsque les chaleurs de l'été élèvent la température des chambres au-dessus de 70° , le travail devient décidément mauvais.

Dans les appareils produisant $2^{\text{kg}},25$ à $2^{\text{kg}},50$, on observe généralement en tête 50 à 65° , au milieu 40 à 50° , et en queue une température différant de 7 ou 8° de la température extérieure.

1. Schwarzenberg, *Chemische Producte*, p. 353.

2. Payen. *Précis de Chimie industrielle*, t. I. p. 521.

Dans les appareils produisant 3^{kg},5 à 4 kilogrammes, la température à l'entrée est normalement de 80°, elle s'élève de suite à 92°-96°, en queue de la première chambre elle a subi une chute de 2 à 3°. En tête de la deuxième chambre elle varie entre 65 et 70°, descend à 55°-60° en queue de cette chambre, et à la sortie est supérieure de 15 à 20° à la température extérieure.

Nous avons vu deux fois la température en tête atteindre 100° à 0^m,15 de la paroi au mois d'août, sans qu'il en résultât un dérangement trop sensible de l'appareil. La production était alors de 3^{kg},50 SO³,HO par mètre cube.

Lorsque la température atteint ces degrés élevés, le plomb fatigue beaucoup si les attaches pendantes ne sont pas suffisamment longues pour permettre la dilatation : des attaches verticales détermineraient certainement des déchirures. Il est probable que le plomb doit être attaqué plus vite qu'à des températures inférieures. Cependant, en prenant bien soin de régler les degrés, on ne constate que fort peu de sulfate de plomb dans les gouttes fournies par les témoins de la paroi.

Nous avons insisté précédemment (page 265) sur l'utilité des indications du thermomètre, surtout du thermomètre de queue ; nous n'y reviendrons pas ici.

Alimentation en vapeur d'eau et degré de l'acide. — L'introduction de la vapeur d'eau doit être réglée avec le plus grand soin d'après le degré de l'acide formé. Il convient que la pression reste aussi uniforme que possible dans la conduite ; il serait donc bon d'établir un détendeur de vapeur entre le générateur et les chambres ; tout au moins convient-il de disposer dans le couloir des chambres un manomètre bien à la vue du surveillant, pour que celui-ci soit averti des variations accidentelles de pression avant qu'elles n'aient exercé une influence trop fâcheuse sur la marche de l'appareil.

Le surveillant augmente ou diminue d'introduction de la vapeur d'après les indications aréométriques fournies par les gouttes recueillies dans la chambre. Tantôt on se base sur les gouttes recueillies dans des rigoles contre les parois, tantôt sur celles qui proviennent de plateaux disposés à l'intérieur. En général, les premières sont de 5 à 4° plus faibles que les secondes. Mais, dans certaines parties de la chambre, la différence s'élève à 6 ou 7° ; elle peut même être accidentellement plus forte si la paroi est exposée à un refroidissement énergique. Nous préférons les indications des témoins de paroi, parce qu'on peut donner à ces témoins un développement très considérable et, par suite, renouveler beaucoup plus rapidement le contenu de l'éprouvette où plonge l'aréomètre que si on alimentait cette éprouvette par les gouttes intérieures. Il est d'ailleurs très utile d'être renseigné sur la composition de l'acide qui est en contact direct avec le plomb. On reproche à ces témoins d'être trop sensibles aux variations atmosphériques, mais ces variations sont assez lentes pour qu'on sache en tenir compte.

Nous conseillons donc de disposer des rigoles ayant au moins un développement de 6 mètres alternativement des deux côtés de la chambre, en écartant au plus de 7 à 8 mètres les témoins, et d'établir quelques témoins intérieurs pour

contrôler la fabrication qui a pour siège l'atmosphère de la chambre. Ces témoins intérieurs doivent avoir au moins un mètre carré.

L'acide de la cuvette a nécessairement un degré intermédiaire entre les degrés indiqués par les deux genres de témoins.

Suivant qu'on travaille avec ou sans tour de Gay-Lussac, on règle d'une façon différente le degré de l'acide dans les régions successives de l'appareil.

Étudions d'abord le premier cas, et imaginons un appareil composé de trois chambres dont les cubes soient dans les rapports de 4, 2, 1, ce qui est le cas de beaucoup d'appareils français.

En général, on n'extrait l'acide qu'en tête de l'appareil; l'acide tiré représente donc la fabrication moyenne dans la première chambre.

En France, on règle généralement le degré de l'acide tiré à 53° B.; il n'y a aucun inconvénient à tirer à 55 B. (D. 1,615, soit 70 % SO⁵,110); mais à un degré plus élevé on compromettrait la durée des plombs.

Voici les indications que doivent fournir les témoins, correction faite de l'influence de la température :

	Témoins intérieurs.	Témoins extérieurs.	Acide de la cuvette
1 ^{re} chambre	57°-58° jusqu'au milieu. 56° à l'extrémité . .	51° à 54°	54,5-55
2 ^e chambre	52°-53°	(42°-43° en tête. 45°-47° en queue.)	48,0-48,5
3 ^e chambre	50°-52°	45°-50°	48,0-48,5

La troisième chambre travaille à peine, elle doit principalement servir à sécher et refroidir les gaz. En aucun cas, on ne doit descendre au-dessous de 40° en queue, parce qu'à cet état de dilution l'acide sulfurique aqueux réagit sur l'acide nitreux pour le transformer en acide nitrique étendu qui attaque très vivement le plomb.

Lorsque l'on tire à un degré moins élevé, les indications des témoins de la première chambre ont seules besoin d'être plus faibles.

Dans un certain nombre d'usines, on obtient cette marche en introduisant toute la vapeur nécessaire en tête de la première chambre. Malgré cette abondance de vapeur, la première chambre fournit encore l'acide le plus concentré parce que c'est à son intérieur que la production est la plus forte. Nous ne sommes pas partisans de cette marche. Dans un appareil où on ne l'avait pas complètement adoptée, mais où un fort jet de vapeur existait dans le tuyau même de sortie du Glover, on constatait que la production en tête était faible, et d'un degré peu élevé (47°-49°,5 à la paroi), l'acide était très sulfureux. Le jet fut supprimé et remplacé par un autre établi au même niveau, et un peu au delà du premier quart de la chambre; la production devint plus forte et naturellement le degré de l'acide était plus élevé.

Lorsqu'on introduit toute la vapeur d'eau en tête des chambres, une petite partie seulement peut rester à l'état gazeux dans l'atmosphère. Considérons, en

effet, le cas le plus favorable à l'existence de la vapeur, celui d'un appareil alimenté par la combustion de la pyrite, dans lequel on maintient en queue un excès de 6,4 pour 100 d'oxygène et où la température en tête atteint intérieurement 90°.

La combustion de 1 kilogramme de soufre détermine l'introduction dans la chambre de 8146 litres de gaz mesuré sec à 0° et sous la pression de 760^{mm}. L'acide sulfurique en suspension dans l'atmosphère titrant en moyenne 74 % SO³, HO, on voit, en se reportant au tableau de la page 72, que, à la température de 90°, en présence de cet acide, le mètre cube de gaz devient 1^m^e,562; donc, pour 1 kilogramme de soufre, il pénétrera dans la chambre :

$$8,146 \times 1,562 = 11,095 \text{ mètres cubes de gaz}$$

qui, d'après le tableau de la page 71, ne peuvent retenir que :

$$19,486 \times 11,095 \text{ grammes d'eau en vapeur,}$$

soit 216^{gr},15 d'eau en vapeur; or, comme 1 kilogr. de soufre, en se transformant en acide à 55° B., fixe 1878 grammes d'eau, on voit qu'il y a plus d'un kilogr. et demi d'eau en suspension dans l'atmosphère; partie de cette eau s'unit forcément à une portion de l'acide existant pour en abaisser le degré, partie reste à l'état de brouillard, et est entraînée plus loin; il est donc fort probable que l'atmosphère intérieure de la chambre contient côte à côte de l'acide très concentré, de l'acide étendu et de l'eau dont la réunion constitue un acide de degré moyen recueilli sur les témoins intérieurs.

Nous préférons de beaucoup éviter la production de ce mélange et assurer à chaque portion principale des chambres son alimentation propre, ce qui a le grand avantage de lui donner une certaine indépendance, et permet souvent d'arrêter un accident de fabrication avant qu'il devienne sérieux.

Lorsque l'appareil est précédé d'une tour de Glover et que celle-ci concentre beaucoup d'acide, le mieux nous paraît être, d'après notre expérience propre, de ne pas disposer de jet auxiliaire en tête de la première chambre, mais d'en avoir un important vers le milieu, et un aux deux tiers: généralement on règle toute la première chambre en agissant sur le jet du milieu. On établit alors un jet en tête de la seconde chambre dans le sens de la longueur. Souvent on place ces jets dans les tuyaux de communication pour activer le tirage: cette disposition ne peut d'ailleurs rendre de services sérieux que si le tuyau est assez long pour que le jet de vapeur puisse s'y épanouir.

Lorsque les dimensions de la troisième chambre sont aussi restreintes que dans le cas admis ci-dessus, il n'y a pas d'injection de vapeur. Cependant il peut être utile d'en établir provisoirement une pour la mise en route; puis on la supprime quand l'appareil est en marche normale.

Si, comme dans un certain nombre d'usines, et principalement en Angleterre, les trois chambres sont égales, chacune aura son injection de vapeur.

Lorsque l'appareil n'est pas pourvu d'une tour de Gay-Lussac, la queue de la chambre ne doit pas être conduite de la même façon: il s'agit en effet d'y

retenir les produits nitreux dans l'acide sulfurique. Pour cela, on introduit un excès d'eau dans l'atmosphère et l'acide se trouve dilué. Les appréciations des fabricants sont très différentes au sujet du degré le plus convenable à observer. Dans aucun cas il ne faut descendre au-dessous de 20° B., car le plomb serait attaqué avec une vitesse effrayante par l'acide nitrique. Pendant longtemps on a marché à 30°; l'acide était très nitreux et le plomb ne durait pas plus de cinq ans; aussi, pour ménager les chambres, recourait-on à l'emploi des tambours en queue. Maintenant on ne descend généralement pas au-dessous de 38 à 40°, et quelques usines marchent à 45°. Dans ce cas, on se rapproche beaucoup de la marche décrite plus haut, sauf qu'on abaisse un peu plus les degrés en queue de la seconde chambre. Chaque chambre a forcément son tuyau de vapeur. L'acide sulfurique fortement nitreux de la dernière chambre est ramené dans la première où il se dénitriifie en présence de l'acide sulfureux, et concourt par un apport d'eau au travail de l'appareil. Quelquefois, avant d'expulser les gaz, on leur fait traverser un dernier tambour sec où se condense encore de l'acide assez concentré qui retient des produits nitreux.

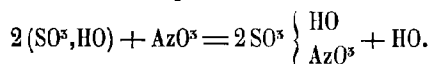
Non seulement trop de vapeur d'eau dans les chambres dilue inutilement l'acide, mais l'excès cause un préjudice encore plus considérable, parce qu'il entraîne, sous forme d'acide nitrique, une partie des produits nitreux dans la cuvette, et nous savons que l'acide sulfureux ne réduit que très difficilement l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique trop dilué.

On peut encore assez facilement faire repartir la chambre tant que l'acide de la cuvette ne descend pas au-dessous de 45°, parce qu'à cette concentration il laisse encore facilement réduire par l'acide sulfureux l'acide nitrique dissous : mais il faut se hâter de diminuer l'introduction de vapeur. Si l'on ne prend pas cette précaution, le degré baisse de plus en plus dans la cuvette, et l'acide nitrique reste en dissolution sans se décomposer. Dès lors les produits nitreux disparaissent rapidement de l'atmosphère, la formation d'acide sulfurique se ralentit, et la vapeur d'eau, qui aurait été utilisée pour la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique, se condense et vient accélérer la dilution de l'acide.

Il faut un grand défaut de surveillance ou un accident grave pour qu'on en arrive à ce point; mais alors il est difficile de remettre la chambre en état; non seulement il devient nécessaire de supprimer la vapeur, mais il faut rendre aux gaz la quantité de produits nitreux dont ils ont été dépouillés, et cela par une forte dépense de nitrate. Jusqu'à ce qu'on ait déterminé une reprise de la fabrication, les produits nitreux continuent à se dissoudre dans l'acide de la cuvette, et le plomb est fortement attaqué. Il est prudent de ne pas tirer d'acide de la chambre jusqu'à ce que le mal soit réparé, parce que, lorsque le degré de l'acide de la cuvette vient à se relever, les produits nitreux se dégagent de nouveau et viennent concourir à la reprise de la fabrication : mais la dépense n'en reste pas moins considérable; car, si le mal a atteint le degré indiqué ci-dessus, l'acide sulfureux a réduit une certaine quantité de produits nitreux à l'état de protoxyde d'azote et peut-être même d'azote. De plus, la fabrication étant arrêtée, il arrive un excès d'acide sulfureux dans les tours de Gay-Lussac, et dès lors l'acide sulfurique ne peut

plus retenir d'acide nitreux et il se dégage du bioxyde d'azote. Dans ce cas extrême, on peut diminuer le mal en injectant de la vapeur dans la dernière chambre, et de l'air dans le tuyau de sortie, de façon à créer dans le Gay-Lussac une atmosphère oxygénée qui facilite la réoxydation du bioxyde d'azote et la formation de l'acide nitroso-sulfurique. Nous avons ainsi réussi plusieurs fois à diminuer des pertes; mais quelles que soient les précautions prises, la consommation de nitrate est énormément augmentée. Avant qu'un excès de vapeur d'eau amène les accidents au degré de gravité indiqué ci-dessus, on est averti en constatant que le degré des gouttes s'abaisse, et que la couleur du gaz pâlit.

Si, au contraire, la vapeur d'eau est introduite en quantité trop faible, l'acide sulfurique et l'acide nitreux tendent à produire la combinaison connue sous le nom d'acide nitroso-sulfurique,



Nous ne connaissons aucun exemple de *maladie des chambres* arrivée jusqu'au point que des cristaux de cette combinaison se soient séparés à l'état solide dans la chambre même; mais cela arrive quelquefois dans les tuyaux de communication. Il n'est pas d'ailleurs nécessaire que les choses aillent aussi loin pour amener un dérangement. En effet, dès que le degré de l'acide s'élève dans la cuvette sensiblement au-dessus de 55° B., l'acide nitroso-sulfurique existant dans l'acide à l'intérieur de la chambre peut se dissoudre dans l'acide de la cuvette et résister à l'action de l'acide sulfureux; dès lors, l'atmosphère s'appauvrit et, les réactions se ralentissant, l'acide sulfureux arrive non oxydé en queue de la chambre. On voit souvent, dans ce cas, la lanterne de sortie se couvrir de gouttes bleuâtres remplies de bulles gazeuses, et le bioxyde d'azote s'échappe abondamment par la cheminée. Il faut se hâter d'introduire de la vapeur en tête et en queue de l'appareil pour empêcher la formation de cristaux en queue et de forcer l'alimentation d'acide nitrique pour faire *repartir* la chambre en tête. Quand cet accident n'est pas arrivé à une grande gravité, il est plus facile à réparer que le précédent: mais on a toujours à craindre de percer la chambre de queue.

Il se présente parfois un cas assez difficile, et il est bon d'être prévenu des causes de cet accident. Lorsque la communication entre la première et la seconde chambre a un développement suffisant pour refroidir considérablement les gaz et par suite les sécher, et que le degré en queue de la première chambre vient à s'élever, on voit parfois les gouttes du témoin de tête de la seconde chambre baisser progressivement, tandis que les degrés et la température s'élèvent en queue. Plus on restreint la vapeur, plus l'accident s'accroît; on l'arrête dès qu'on redonne plus d'activité au débit de vapeur. Cet accident provient de ce que les gaz sortant du tuyau sont chargés d'un brouillard d'acide sulfurique trop concentré et par suite très nitreux, l'atmosphère devient donc pauvre en produits nitreux, et, tant qu'on ne donne pas assez de vapeur d'eau pour réduire le degré de cette combinaison, l'atmosphère en tête de la seconde chambre est impropre à la fabrication, la quantité d'acide pro-

duite diminue, et, par suite, les gouttes condensées à la paroi par le refroidissement de la vapeur d'eau baissent rapidement de degré. Plus loin les gaz se refroidissent, l'acide s'étend et peut dégager les produits nitreux; la fabrication reprend, mais on a rendu inutile un cube considérable de l'appareil et la fabrication part en queue. C'est l'accident le plus délicat à constater que nous ayons rencontré.

Alimentation en produits nitreux. — Nous avons encore deux cas à considérer, suivant que l'appareil est pourvu ou non d'un condenseur de Gay-Lussac.

Dans le second cas, les produits nitreux sont autant que possible retenus dans la dernière chambre; pour cela on les dissout dans de l'acide dilué et on les renvoie dans la cuvette de la chambre de la tête. La dernière chambre doit être presque uniquement consacrée à cet usage, et sa production est presque nulle. On doit constater que la lanterne de sortie est à peine teintée en jaune.

Si, au contraire, l'appareil se termine par un condenseur, on doit maintenir un excès de produits nitreux jusqu'en queue; alors la dernière chambre concourt pour sa part à la fabrication; et, comme l'acide sulfureux se trouve jusqu'au bout en présence de produits nitreux, il est plus complètement oxydé.

Ainsi l'installation d'un condenseur Gay-Lussac est payée non seulement par une économie de produits nitreux très considérable, mais par une économie de soufre, et par une diminution des frais de construction de la chambre, puisque, pour un même cube, on peut obtenir une production d'acide de près d'un quart plus considérable.

Quelle que soit la forme sous laquelle on introduit les produits nitreux, c'est toujours en tête de l'appareil qu'ils arrivent: ils rencontrent un gaz relativement riche en acide sulfureux qui les réduit, et forme de l'acide sulfurique assez concentré pour fixer une partie des oxydes supérieurs; dans ces conditions, l'atmosphère est incolore; l'acide sulfurique, en suspension dans les gaz, forme un brouillard blanchâtre, opaque, qui contribue aussi à empêcher de distinguer la couleur des gaz. Mais, déjà, en queue de la première chambre, la majeure partie de l'acide sulfureux est oxydée, et les produits nitreux, se trouvant en présence d'un excès plus grand d'oxygène, incompatible avec la présence du bioxyde d'azote¹, on distingue nettement une teinte jaune paille. Au bout de la deuxième chambre la teinte est déjà tout à fait caractéristique. En queue de la dernière chambre la teinte est encore plus foncée, mais la lanterne de queue doit être légèrement trouble pour montrer que l'on marche avec suffisamment d'eau. Lorsque la marche est bien réglée, la production de l'acide sulfurique est presque entièrement achevée dans la seconde chambre (si l'appareil a les dimensions relatives indiquées ci-dessus);

1. Considérons en effet un mélange de 8 volumes SO_2 , 8 volumes $0,84 \text{ Az}$. Il y a deux équivalents d'oxygène pour un d'acide sulfureux. Au bout de la première chambre, il y a au moins 75 % d'acide sulfureux transformé en acide sulfurique: alors il y a 5 équivalents d'oxygène pour 1 d'acide sulfureux.

aussi ne voit-on pas de condensation se produire sur la lanterne de sortie de la seconde chambre, et encore moins sur la lanterne de sortie de la troisième.

Dès que l'appareil ne contient plus les proportions convenables de vapeur d'eau, d'acide sulfureux, d'oxygène et de produits nitreux, la fabrication se ralentit en tête, et par suite la lanterne de sortie de la première chambre se trouble et devient pâle, puis les autres pâlisent à leur tour et pleurent, c'est-à-dire qu'il se produit une condensation plus ou moins considérable sur le verre : en même temps, la température s'élève rapidement en queue de l'appareil et s'abaisse en tête. Si l'on ne remédie pas à cet état de choses, l'acide sulfureux arrive jusqu'à la lanterne de sortie, qui pâlit de plus en plus et peut devenir tout à fait grise : une grande quantité d'acide sulfureux pénètre alors dans le Gay-Lussac, où il décompose l'acide sulfurique nitreux, ou tout au moins empêche la réoxydation du bioxyde d'azote, qui se perd et va former un panache rougeâtre au-dessus de la cheminée d'appel.

Lorsque les gaz rencontrent trop peu de vapeur d'eau dans la troisième chambre, l'acide qui s'y forme devient trop concentré, retient de l'acide nitroso-sulfurique, et la lanterne pâlit. On voit presque toujours dans ce cas la lanterne pleurer en même temps.

Si, au contraire, il y a trop de vapeur d'eau dans la troisième chambre, le degré de l'acide y devient trop faible, et il se forme de l'acide nitrique aux dépens de la composition de l'atmosphère de la chambre, et aux dépens de la durée des plombs.

Les indications aréométriques du témoin en queue de l'appareil font de suite reconnaître à laquelle des deux causes il faut attribuer la pâleur de la lanterne. Mais, si le degré est normal, l'accident peut provenir d'un manque d'air, ce qu'indique l'analyse des gaz en queue.

Il peut arriver que, la lanterne étant rouge, on voie la température s'élever rapidement en queue, il y a lieu de regarder si les gouttes des témoins sont nitreuses¹ ; si elles ne le sont pas, il y a défaut d'acide nitrique, et l'on voit bientôt la lanterne pâlir.

Enfin, on peut voir à la fois que les gouttes du témoin de queue ne sont plus nitreuses, et que la lanterne pâlit : cela provient soit d'un excès de vapeur tout à fait exagéré, ce que dénote le degré aréométrique ; soit d'un excès ou d'un défaut d'air, ce qu'indique de suite l'analyse des gaz en tête et en queue, soit d'un manque d'acide nitrique.

Si les degrés des gouttes sont partout convenables, et si la composition des gaz est normale, l'affaiblissement de la teinte de la lanterne de queue et l'élévation de la température à la sortie indiquent à coup sûr un manque de produits nitreux.

Quelle que soit la cause qui détermine une diminution de la production à l'intérieur de la chambre, on voit qu'après avoir réparé la cause première de l'accident, on est forcément amené à remplacer les composés nitreux dont l'atmosphère a été dépouillée.

1. Le plus simple est de vérifier le fait en versant dans un tube un volume connu de sulfate de fer sur un volume connu d'acide : la coloration du sulfate donne une notion assez nette de la proportion de produits nitreux.

Si l'n'y a pas perte réelle, mais appauvrissement de l'atmosphère par suite de l'entraînement des produits nitreux dans la cuvette, ou d'un afflux momentané d'acide sulfureux après une reprise des fours, on peut souvent arrêter le mal, en supprimant de suite la cause directe de l'accident, et augmentant en même temps l'écoulement de l'acide sulfurique nitreux sur le Glover ou dans les dénitrantes : si cela ne suffit pas, il convient de forcer l'écoulement de l'acide nitrique, jusqu'à ce que le thermomètre établi en queue de l'appareil montre que la température en queue commence à se rapprocher de la température extérieure, et par suite que la zone de production maximum revient vers la tête de l'appareil.

Si, malgré ces précautions, l'accident se perpétue, il ne faut pas hésiter à diminuer momentanément la combustion dans les fours, jusqu'à ce que la marche normale soit rétablie.

Quantité de produits nitreux en roulement. — Il est très important de remarquer que la production d'acide sulfurique dans les parties antérieures de la chambre, qui sont les seules réellement très actives, dépend essentiellement de la quantité de produits nitreux qui s'y trouvent.

Or, si la chambre est en marche bien régulière, on peut admettre qu'il y a sensiblement toujours la même quantité d'acide sulfurique en suspension dans le mélange gazeux, et que cet acide est à un degré constant, et à une température fixe ; si donc la quantité de produits nitreux entrant avec les gaz ne varie pas, il y aura dans la chambre un certain stock invariable de produits nitreux ; mais ce stock variera, toutes choses égales d'ailleurs, dès que la quantité de produits nitreux entrant avec les gaz viendra à se modifier, et, par le fait même, la marche de la chambre cessera d'être régulière. Il est donc essentiel de contrôler souvent si les entrées dans la chambre restent rigoureusement les mêmes.

Les entrées de produits nitreux dans la chambre sont constituées par les vapeurs nitreuses provenant du nitrate décomposé ou de l'acide nitrique introduit, et par les vapeurs nitreuses produites par la dénitrification de l'acide du condenseur. La première source d'apports est toujours bien connue ; il est essentiel également de toujours connaître la seconde et de déterminer fréquemment la richesse des acides nitreux provenant du condenseur, de façon que la proportion entre l'acide nitrique total introduit et le soufre brûlé reste toujours identique.

Cette proportion varie d'ailleurs avec la production demandée à l'appareil. Un appareil produisant environ 2 kilogrammes SO^2, HO par mètre cube de chambres marche d'une façon normale quand on introduit l'équivalent de 4 à 5 parties de nitrate p. 100 de pyrite à 50% ; mais veut-on pousser la production à 3 kilogrammes par mètre cube, il convient d'admettre le chiffre de 9 à 10 de nitrate p. 100 de pyrite, et si on dépasse 4 kilogrammes par mètre cube on atteindra le chiffre de 11 à 12 %. Dès que l'analyse indique que la totalité des produits nitreux introduits n'est plus dans cette proportion, on doit s'attendre à diminuer ou à augmenter l'alimentation : le mieux, sous ce rapport, est d'attendre les premières indications fournies par le thermomètre placé en queue de la troisième chambre.

État des composés nitreux dans l'appareil. — MM. Lunge et Naëf ont publié¹ une longue étude sur la constitution des composés nitreux dans un appareil à acide sulfurique existant dans l'usine de Schnorf frères, à Utikon, près du lac de Zürich.

Les résultats sont à coup sûr très intéressants; il y a cependant lieu de se demander si le mélange gazeux analysé en dehors d'une chambre, c'est-à-dire à une température tout autre qu'à l'intérieur, représente la constitution de l'atmosphère intérieure. Nous ne le pensons pas. En particulier, nous ne pouvons considérer comme définitivement acquis les résultats publiés sur la composition de l'atmosphère de la première chambre. Dans nos expériences sur la tension de l'acide nitreux en présence de l'acide sulfurique, nous avons en effet constaté que plus la température est élevée, plus il y a de bioxyde d'azote produit aux dépens de l'acide nitreux; inversement, si l'on refroidit une atmosphère gazeuse, contenant un excès d'oxygène et de bioxyde d'azote, une partie de celui-ci doit passer à l'état d'acide nitreux aussitôt qu'il se refroidit et être dosé comme tel : de plus le permanganate de potasse est un très mauvais absorbant pour le bioxyde d'azote. Enfin, en faisant passer dans de la soude un gaz contenant du bioxyde d'azote et de l'oxygène, on détermine à coup sûr l'oxydation du bioxyde d'azote; de même lorsque le mélange passe dans de l'acide sulfurique concentré et froid. Il est donc fort probable que les taux de bioxyde d'azote indiqués sont trop faibles, et les taux de produits nitreux plus oxydés trop forts.

Cette réserve faite, les renseignements déduits de ce long travail sont d'un grand intérêt, en ce sens qu'ils montrent au moins la marche générale du phénomène, s'ils ne permettent pas de pénétrer dans tous les détails. Le procédé employé pour le dosage de l'acide sulfureux nous paraît exact, mais entraîne une erreur pour le dosage subséquent de l'oxygène.

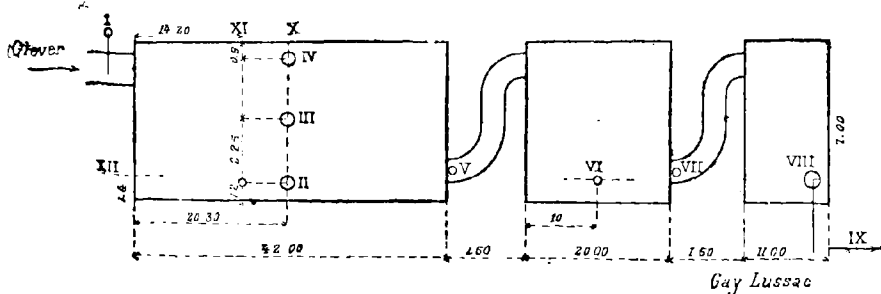


Fig. 4.

L'appareil étudié avait 3650 mètres cubes, il était divisé en trois chambres ayant toutes pour largeur 7^m,10 et pour hauteur 7 mètres, les longueurs respectives des chambres étaient 42 mètres, 20 mètres et 11 mètres; il était complété par un Glover de 3^m,30 de diamètre sur 9 mètres de haut, et par une tour de Gay-Lussac ayant 2^m,40 de diamètre sur 19 mètres de haut.

La pyrite était grillée dans 10 fours Malétra. L'acide nitrique était fourni

1. *Chemische Industrie*, 1884, p. 5.

sous forme de vapeurs nitreuses provenant de la fabrication de la rouille, et pouvait être exactement dosé.

Tous les tuyaux de prise d'échantillon disposés sur les rideaux pénétraient à 1^m,50 de la paroi, sauf pour les n^{os} II, III, IV, qui étaient dans l'axe de la chambre.

Le tableau suivant (p. 352-353) indique la répartition des gaz dans l'appareil dans des conditions diverses.

Nous avons reproduit textuellement ce tableau, à cause de la grande notoriété de l'auteur ; mais, aux réserves déjà faites au sujet de la méthode même, nous sommes obligés d'en ajouter d'autres. Nous avons mis en évidence la consommation d'oxygène p. 100 d'acide sulfureux, et l'on voit que les chiffres accusés par l'auteur sont absolument invraisemblables en ce qui concerne l'oxygène. Un volume d'acide sulfureux ne peut jamais, en disparaissant, fixer que 0,5 d'oxygène, et non 0,74 comme nous le voyons dans une des analyses. D'autre part, si l'état de la chambre était bien constant au moment où l'on faisait l'expérience, on ne peut attribuer le manquant d'oxygène à sa fixation sur des produits nitreux, car ces produits doivent être sensiblement au même état dans chaque zone de la chambre quel que soit le moment considéré, et ne peuvent emporter par eux-mêmes qu'un taux très faible d'oxygène. Mais il faut bien remarquer que lorsqu'on fait passer dans de la soude un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène, il y a toujours oxydation partielle de l'acide sulfureux et fixation d'oxygène ; le taux d'oxygène en tête est donc trop faible, tandis qu'en queue il est exact. De plus, lorsqu'on fait simultanément des prises d'échantillons aux divers points d'une chambre, on puise, en tête, au milieu, ou en queue, des gaz sortis des fours à une phase tout à fait différente de la marche des fours, et, par suite, au point de vue du dosage de l'oxygène et de l'acide sulfureux, ces échantillons ne peuvent être comparables que si l'essai dure un temps très long, ce qui n'a sans doute pas été le cas.

On ne peut donc prendre les chiffres fournis par M. Lunge comme une expression exacte de la vérité ; mais les dosages d'acide sulfureux donnent une idée générale de la marche des phénomènes d'oxydation dans l'appareil.

Dans les expériences décrites ci-dessus, le mode de dosage des produits nitreux ne permettait pas de reconnaître s'il peut se produire de l'acide hyponitrique, ou si l'oxydation du bioxyde d'azote s'arrête à la formation de l'acide nitreux. En modifiant le mode de dosage, MM. Lunge et Naëf ont trouvé qu'on ne constatait dans aucun cas d'acide hyponitrique dans la seconde chambre, et concluent qu'il en est ainsi dans la première ; ils ont reconnu que la troisième chambre n'en contient que si l'on augmente l'introduction des produits nitreux à un degré suffisant pour que la lanterne de sortie soit très foncée et que le Gay-Lussac laisse échapper des fumées jaunes très sensibles. Cette production d'acide hyponitrique serait indépendante du taux d'oxygène.

En réalité, dans les chambres produisant beaucoup par mètre cube et, par suite, abondamment alimentées en produits nitreux, il y a toujours de l'acide hyponitrique en queue.

	I		XII		II		V	
		POUR 100 D'AZOTE		POUR 100 D'AZOTE		POUR 100 D'AZOTE		POUR 100 D'AZOTE
O	8,637	10,275	6,956	7,757	6,387	6,964	6,043	6,544
Az.	84,045	»	89,680	»	91,720	»	92,220	»
SO ²	7,106	8,455	3,204	3,576	1,694	1,847	1,554	1,685
Acides de l'azote comptés comme AzO ³	0,028	»	0,028	»	0,102	»	0,107	»
AzO ²	0,182	»	0,132	»	0,095	»	0,075	»
SO ² disparu . . .	»	»	»	57,7 %	»	78,15 %	»	80,1 %
O	10,893	13,275	»	»	8,174	9,111	7,945	8,814
Az.	82,059	»	»	»	89,721	»	90,150	»
SO ²	6,898	8,403	2,317	»	1,900	2,118	1,707	1,894
Acides de l'azote comptés comme AzO ³	0,035	»	0,072	»	0,096	»	0,120	»
AzO ²	0,113	»	0,114	»	0,107	»	0,077	»
SO ² disparu . . .	»	»	»	»	»	74,8 %	»	77,47 %
O	10,418	12,610	7,802	8,839	7,473	8,366	7,046	7,759
Az.	82,606	»	88,294	»	89,332	»	90,819	»
SO ²	6,847	8,228	3,759	4,258	3,018	3,379	1,962	2,160
Acides de l'azote comptés comme AzO ³	0,031	»	0,056	»	0,075	»	0,088	»
AzO ²	0,096	»	0,089	»	0,100	»	0,085	»
SO ² disparu . . .	»	»	»	48,63 %	»	59,23 %	»	73,9 %
O	8,590	10,145	6,167	6,746	6,772	6,716	5,991	6,497
Az.	84,677	»	91,413	»	91,922	»	92,230	»
SO ²	6,732	7,951	2,427	2,655	1,906	2,074	1,778	1,928
SO ² disparu . . .	»	»	»	66,6 %	»	73,92 %	»	75,9 %
SO ²	»	»	»	»	1,362	»	1,093	»
SO ²	»	»	2,159	»	2,042	»	1,489	»

VI		VII		VIII		DISPARU EN TOUT	OXYGÈNE DISPARU pour cent de SO ²	OBSERVATIONS
	POUR 100 D'AZOTE		POUR 100 D'AZOTE		POUR 100 D'AZOTE			
»	»	»	»	»	»	3,724	55,0	Chambre assez jaune, tirage un peu trop faible.
»	»	»	»	»	»	»	»	
»	»	»	»	»	»	6,770	»	
»	»	»	»	»	»	»	»	
»	»	»	»	»	»	»	»	
»	»	»	»	»	»	»	»	
7,065	7,655	6,812	7,355	6,587	7,068	6,207	74,1	Chambre en aussi bonne marche que possible.
92,306	»	92,615	»	93,223	»	»	»	
0,429	0,465	0,555	0,385	0,035	0,035	8,371	»	
0,089	»	0,110	»	0,155	»	»	»	
0,110	»	0,077	»	»	»	»	»	
»	94,52 %	»	95,45 %	»	99,60 %	»	»	
6,391	6,860	6,485	6,964	6,596	6,850	5,760	70,0	Chambre un peu pâle.
93,165	»	93,106	»	93,383	»	»	»	
0,244	0,232	0,222	0,238	0,056	0,060	8,228	»	
0,122	»	0,153	»	0,155	»	»	»	
0,077	»	0,055	»	0,009	»	»	»	
»	96,84 %	»	97,13 %	»	99,30 %	»	»	
5,647	6,057	5,282	5,619	5,116	5,407	4,738	61,9	Chambre un peu pâle.
93,254	»	94,001	»	94,607	»	»	»	
1,100	1,180	0,716	0,761	0,277	0,293	7,658	»	
»	85,16 %	»	90,43 %	»	96,3 %	»	»	
0,451	»	0,080	»	»	»	»	»	
0,055	»	»	»	»	»	»	»	

Voici en effet la composition moyenne des acides recueillis aux deux Gay-Lussac d'un appareil construit par l'auteur dans le Midi, pendant la période très chaude du 25 août au 4 septembre 1885, la production étant 3^{kg},50 SO²HO par mètre cube de chambres, et l'alimentation moyenne en produits nitreux correspondant à 12 kilogrammes de nitrate pour 100 de pyrite à 50 %.

1 litre contient :

	1 ^{er} Gay-Lussac.	2 ^e Gay-Lussac.
SO ² ,HO	1504 ^{gr} ,800	1529 ^{gr} ,000
Eau	384 ^{gr} ,985	377 ^{gr} ,918
AzO ⁵	41 ^{gr} ,365	4 ^{gr} ,757
AzO ⁵	1 ^{gr} ,852	0 ^{gr} ,225
	<hr/>	<hr/>
	1705 ^{gr} ,000	1708 ^{gr} ,900
Rapport ¹ : $\frac{AzO^5}{AzO^6}$	6 ^{gr} ,136	7 ^{gr} ,795

Non seulement il y a de l'acide hyponitrique dans la 5^e chambre, où l'acide sulfureux est presque entièrement transformé en acide sulfurique; mais, lorsque l'on est obligé d'agir dans une atmosphère très nitreuse pour assurer une oxydation rapide de l'acide sulfureux, on trouve de l'acide hyponitrique même dans la première chambre.

Ce fait résulte nettement des observations suivantes (voir tableau ci-contre). Au lieu d'analyser les gaz hors de l'appareil, ce qui entraîne les erreurs signalées ci-dessus, on a recueilli les acides provenant des témoins intérieurs et des témoins de la paroi. Les acides, en se refroidissant, ne peuvent s'appauvrir et doivent garder les produits nitreux dans l'état où ils les avaient absorbés à l'intérieur de l'appareil. Donc, toutes les fois que l'on trouve de l'acide nitrique dans les acides, et que le degré de l'acide sulfurique recueilli est tel que l'acide nitreux ne peut être transformé par l'eau en acide nitrique, il y a lieu d'admettre que l'atmosphère contenait un produit nitreux plus oxygéné que l'acide nitreux².

Cette méthode nous paraît plus probante que la précédente, en ce qui concerne principalement l'état des produits nitreux oxydés dans la première

1. Cet appareil était surveillé de très près et ne recevait jamais que la dose des produits nitreux reconnue nécessaire pour assurer la marche.

2. Dans ces dosages, on commençait par mesurer le pouvoir réducteur de l'acide étudié, en oxydant cet acide au moyen d'une solution titrée de permanganate, puis on ajoutait un excès d'une dissolution titrée de sulfate de protoxyde de fer et un excès d'acide sulfurique concentré (bien dépourvu d'acide nitreux); on chassait l'air par un courant d'acide carbonique pur, on faisait bouillir, et on titrait par le bichromate de potasse l'acide nitrique produit ou la somme de l'acide nitrique provenant de l'acide nitreux et de l'acide nitrique préexistants; lorsque l'acide nitrique total mesuré par le second dosage ne pouvait représenter l'acide nitreux correspondant au pouvoir réducteur mesuré par le premier dosage, on concluait à la présence de l'acide sulfureux et de l'acide nitreux; autrement on admettait la présence de l'acide nitreux et de l'acide nitrique; en tout cas l'expérience montrait qu'à coup sûr il y avait de l'acide nitreux, même s'il y avait de l'acide sulfureux en présence.

chambre. Il est clair en effet que l'acide des témoins aussitôt arrivé en dehors de la chambre et refroidi est soustrait à toute réaction, par suite ne peut ni perdre ni gagner de produits nitreux, ni les laisser se transformer; d'autre part, le bioxyde d'azote est à peu près insoluble dans l'acide sulfurique; on n'est donc pas exposé à le doser comme acide nitreux. Tout ce qui peut arriver, c'est que si, par suite d'un brassage incomplet des éléments gazeux avec la vapeur d'eau, le témoin extérieur débite un mélange d'acide sulfurique nitreux et d'acide sulfurique sulfureux, la réaction se poursuit encore dans l'acide recueilli s'il n'est pas refroidi assez vite. En fait nous avons vu quelquefois des bulles gazeuses se dégager. Mais toutes les fois que l'analyse décèle de l'acide nitrique, on doit affirmer que ce corps existait réellement dans la chambre et que, par suite, l'oxydation du bioxyde d'azote ne s'arrête pas à la formation de l'acide nitreux dès que l'atmosphère est très nitreuse, quel que soit le taux d'acide sulfureux contenu dans les gaz, et quelle que soit la température.

L'appareil B avait 5540 mètres cubes : il était formé de 3 chambres ayant une section uniforme de 50^m,40 et dont les volumes étaient sensiblement dans les rapports 8,5,2.

L'appareil D avait 4500 mètres cubes, la section des chambres était 56 mètres carrés, elles étaient dans les rapports 11,6,4.

La communication entre les chambres était directe et très large à l'appareil B; à l'appareil D elle était formée de longs tuyaux de 0^m,50 de diamètre, comme on le voit planche XV.

L'appareil D était en retour, c'est-à-dire que la sortie de la troisième chambre se trouvait dans la même travée que l'entrée des gaz dans la première; par suite, un des rideaux de la première chambre était exposé au rayonnement de la seconde et de la troisième, tandis que l'autre (le rideau Nord) était dans un air plus froid.

Les témoins étaient régulièrement répartis sur toute la longueur de la chambre, l'appareil D seul en avait sur les deux faces. Ces témoins recueillaient l'acide sur une longueur de six mètres, soit trois mètres de part et d'autre.

Le lecteur remarquera peut-être qu'il est question d'injections d'air dans les chambres et dans le Glover; ce procédé n'a jamais eu pour résultat dans ces deux appareils que de gêner le tirage des fours, et au bout du compte on n'avait guère plus d'oxygène qu'en recourant simplement au même appel en queue.

L'appareil B avait, pendant ces expériences, une température moyenne de 70° à 75° en tête. A l'appareil D, elle variait de 90 à 97°.

On voit que la présence de l'acide nitrique a été très souvent constatée à l'appareil D dans les gouttes des témoins intérieurs : comme on n'a jamais marché avec un excès d'oxygène tel que le taux de ce gaz à la sortie dépassât 4,5 %, on voit que l'on doit généraliser la conclusion de Lunge et admettre que, dans toutes les chambres, si l'atmosphère est riche en produits nitreux, il y a à la fois de l'acide nitreux et de l'acide hyponitrique dans l'atmosphère.

On voit également quelle dose énorme d'acide nitrique peut se former sur les parois de la chambre de queue si on laisse l'acide s'y diluer.

Nous avons dit plus haut qu'avec une marche très nitreuse on trouve toujours une quantité notable d'acide nitrique dans l'acide qui coule des Gay-Lussac. Cet acide doit provenir d'acide hyponitrique existant dans les gaz, et comme le temps de séjour des gaz dans le Gay-Lussac est très court, l'acide hyponitrique n'a pas le temps de se décomposer entièrement en acide nitreux et nitrique au contact de l'acide sulfurique à 60°. Aussi voit-on toujours une légère teinte jaunâtre à la sortie de la cheminée d'appel.

Si le tuyau de communication existant entre les Gay-Lussac et la cheminée est très long, on y constate toujours la condensation d'un peu d'acide sulfurique concentré, cet acide est très riche en produits nitreux et contient de l'acide nitrique. Ainsi, un échantillon recueilli à la sortie des Gay-Lussac de l'appareil D titrait 58° et contenait par litre 17^{er},8 AzO^s et 1^{er},321 AzO^s. Donc l'acide hyponitrique était encore existant, et il est fort probable que le procédé Benker et Lasne eût permis de réaliser des économies.

En général l'acide recueilli dans la cuvette accuse une très faible réaction nitreuse à partir du milieu de l'appareil : cette réaction va en s'accroissant à mesure qu'on s'approche de la queue. M. Kolb a publié à ce sujet quelques renseignements que nous reproduisons, bien qu'ils ne se rapportent plus aux types d'appareil existant actuellement¹ :

Acide du tambour dénitrificateur recevant l'acide du condenseur Gay-Lussac et l'acide nitreux, travail avec excès d'acide nitrique :

Densité	1,489
SO ^s ,HO	59,100
AzO ^s	0,023

Même acide, travail avec défaut d'acide nitrique :

Densité	1,417
SO ^s ,HO	51,600
SO ²	0,008

Acide du tambour nitrant, travail avec excès d'acide nitrique :

Densité	1,445
SO ^s ,HO	54,900
AzO ^s	0,040
AzO ^s	0,020

Même acide, travail avec défaut d'acide nitrique :

Densité	1,480
SO ^s ,HO	58,100
AzO ^s	0,023

1. *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1872, p. 309.

Acide de la grande chambre :

Densité	1,488
SO ⁵ ,HO	58,600
AzO ⁵	0,010

Acide du tambour de queue, travail normal :

Densité	1,478
SO ⁵ ,HO	58,200
AzO ⁵	0,020

Même acide avec excès d'acide nitrique, liquide verdâtre à forte odeur nitreuse :

Densité	1,420
SO ⁵ ,HO	51,400
AzO ⁵	0,170
AzO ⁵	0,040

Pour notre part, nous n'avons jamais observé, en marche normale, de titres nitreux aussi élevés : jamais nous n'avons dépassé dans la chambre de tête plus de 0^{gr},017 AzO⁵ par litre, même lorsque le degré nitreux des gouttes était aussi élevé que l'indiquent quelques chiffres du tableau inséré ci-dessus. Nous croyons qu'à une telle richesse, et à la température où l'on travaille dans les chambres à grande production, le plomb serait très rapidement corrodé.

En règle générale, l'acide de la cuvette est beaucoup moins nitreux que celui des témoins. Il ne faut pas cependant croire réaliser une économie quand l'acide tiré en tête de la première chambre n'est absolument pas nitreux. Nous n'avons jamais pu marcher dans ces conditions dès que nous avons cherché à obtenir des chambres une production un peu forte. Au contraire, nous avons toujours constaté une teneur nettement appréciable en produits nitreux dans l'acide de la première chambre, et une légère perte à la sortie des Gay-Lussac, toutes les fois que nous obtenions à la fois le rendement maximum du soufre et la plus grande économie de produits nitreux.

L'acide de la chambre du milieu, et surtout l'acide de la troisième chambre accusent nettement une réaction nitreuse. Il y a donc avantage à ne pas tirer directement l'acide de ces chambres, mais à le forcer à refluer dans la chambre de tête, où il s'échauffe, rencontre une atmosphère plus sulfureuse et par suite se laisse aisément réduire en facilitant la fabrication. Il contribue à étendre légèrement l'acide du bain et à faciliter la dénitrification des gouttes concentrées qui y tombent.

Un point assez difficile à expliquer est qu'il est utile de conserver une couche épaisse d'acide dans les chambres : ce fait paraît bien établi. Il semble résulter de l'observation de tous les fabricants qu'il est bon de maintenir dans les chambres une couche de 0^m,20 d'acide au moins. Il est fort probable qu'on assure ainsi à l'acide de la cuvette une constance de composition suffisante

pour que l'apport des acides faibles des chambres de queue ne puisse modifier le degré et la température de l'acide en tête quand on vient à en tirer une quantité un peu notable. Nous savons tous qu'on constate une diminution du rendement, dès que la couche d'acide devient trop faible et que le rendement s'améliore dès que l'épaisseur de la couche dépasse 0^m,20.

Nous n'avons pas la prétention de suppléer par les explications données ci-dessus à l'expérience qu'on peut acquérir en surveillant de près et pendant quelques mois un appareil à acide sulfurique. Nous espérons cependant avoir montré qu'il n'y a dans cette fabrication délicate aucune place à l'empirisme, et que tous les soi-disants procédés infailibles recommandés par quelques vieux fabricants ne peuvent tenir lieu d'une observation éclairée et rigoureuse des différents phénomènes physiques et chimiques présentés par l'appareil.

Sur la vitesse de transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique. — Si, dans chaque section transversale de la chambre, étaient réunies toutes les conditions les plus favorables à la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique, il est clair que la vitesse de transformation serait proportionnelle presque exactement au taux d'acide sulfureux restant dans le mélange qui traverse cette tranche.

On aurait donc, en appelant σ le taux centésimal d'acide sulfureux dans la tranche distante de la longueur l de la tête de la chambre, rapporté à 100 d'acide sulfureux entrant, L la longueur totale de l'appareil, φ le taux final d'acide sulfureux à la sortie :

$$-\frac{d\sigma}{dl} = K\sigma,$$

$$\text{d'où :} \quad \log \sigma = Kl + C^{\text{te}};$$

à l'origine, le taux σ est le taux initial 100 :

$$\text{d'où :} \quad \log 100 = C^{\text{te}}$$

$$\text{et} \quad \log \frac{\sigma}{100} = Kl.$$

A la distance L il reste un taux φ ; on a donc :

$$\log \frac{\varphi}{100} = KL,$$

$$\text{d'où :} \quad \log \frac{\sigma}{100} = \frac{l}{L} \log \frac{\varphi}{100}$$

$$\frac{\sigma}{100} = \left(\frac{\varphi}{100} \right)^{\frac{l}{L}}.$$

Donnons à φ les valeurs 0,2, 0,5, 1, 1,5, 3,4; on en déduira pour la valeur de σ à différentes distances de la tête :

VALEURS DE $\frac{l}{L}$	VALEURS DE σ POUR					
	$\varphi = 0,2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 1$	$\varphi = 1,5$	$\varphi = 3$	$\varphi = 4$
0,0133	92,0	93,2	94,0	94,5	95,3	95,8
0,02	88,5	89,9	91,2	91,9	93,2	94,6
0,04	78,0	80,9	83,2	84,5	86,9	89,5
0,06	69,0	72,7	75,8	77,7	81,0	82,4
0,10	53,7	58,9	63,1	65,7	70,4	72,5
0,20	28,8	34,7	39,8	43,2	49,6	52,5
0,30	15,5	20,4	25,1	28,3	34,9	38,1
0,40	8,5	12,1	15,8	18,6	24,6	27,6
0,50	4,5	7,1	10,0	12,2	17,3	20,0
0,60	2,4	4,1	6,3	8,0	12,2	14,5
0,80	0,7	1,4	2,5	3,3	6,0	7,6

Il est clair que la conception servant de base à ces calculs n'est jamais

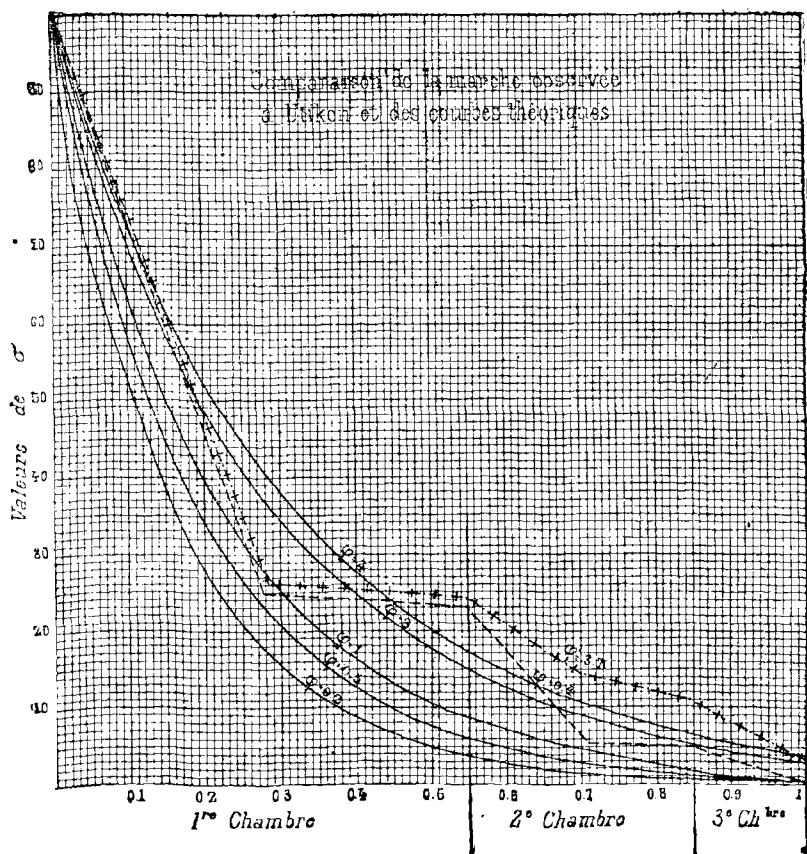


Fig. 5.

réalisée : d'après tout ce qui a été dit ci-dessus, le lecteur comprendra aisément que chaque tranche d'un appareil est, rien qu'au point de vue de la température, dans la dépendance des parties précédentes et des dispositions locales de l'appareil qui peuvent influencer sur l'émission de la chaleur. Par suite, il n'est pas possible, une fois l'appareil construit, de mettre chaque tranche dans les conditions les plus favorables à son travail.

Cependant quelques exemples montreront que l'allure générale des réactions est bien conforme à la loi énoncée.

C'est ainsi que, dans le graphique ci-dessus, on constate une analogie frappante de marche entre les courbes théoriques et les tracés déduits des analyses faites par MM. Lunge et Naef à Ullikon. Nous avons figuré le tracé correspondant à une bonne marche (perte 0,4 de soufre), et à une très mauvaise marche (perte 3,7 de soufre).

M. Naef a publié ultérieurement les résultats d'études analogues faites à Widnes, chez MM. Sullivan et Co, sur deux appareils d'un type bien distinct du précédent, et les résultats de la comparaison sont encore plus satisfaisants¹.

Les appareils étudiés à Widness consistent en deux batteries de fours et deux tours de Glover qui alimentent isolément deux tambours de tête et deux grandes chambres, puis les gaz viennent se mélanger dans une seconde chambre et se rendent au condenseur de Gay-Lussac. Le tracé ci-joint représente la courbe théorique correspondant à une perte de 1 pour 100 d'acide sulfureux et les dosages observés dans deux observations (fig. 6).

A l'usine de l'Oseraie, nous avons obtenu des résultats analogues, mais, comme nous n'observions que la décroissance du taux d'oxygène, nous n'avions pas des chiffres aussi probants que ceux qui sont reproduits ci-dessus.

On peut donc admettre que la courbe théorique tracée d'après l'hypothèse admise ci-dessus représente bien l'allure générale des réactions.

On voit, dès lors, qu'à un léger ralentissement de la fabrication en tête de la première chambre correspond une augmentation considérable de la fabrication vers la tête de la deuxième chambre, et une perte notable de soufre en queue. On comprend, par suite, que les variations de la température doivent être beaucoup plus sensibles dans la seconde moitié de la chambre que dans la première pour un léger dérangement.

On voit également que, pour réduire les pertes de soufre en queue, il faut rendre une très grande activité à la tête de la chambre et par suite y introduire rapidement beaucoup de produits nitreux. On guérit en effet plus économiquement un accident en rendant très nitreuse la tête de la chambre, puis revenant doucement à l'introduction normale, qu'en maintenant longtemps un écoulement d'acide nitrique un peu plus fort que l'écoulement normal.

Des observations de MM. Lunge et Naef on conclut que le taux d'acide sulfureux décroît d'abord très rapidement et cela jusque vers le milieu de la première chambre, en suivant très sensiblement la loi théorique; puis qu'il varie peu jusqu'au bout de la première chambre. En passant par le tuyau qui rejoint

1. *Chemische Industrie* 85, p. 235.

la première et la seconde chambre, les gaz présentent une nouvelle période d'activité, puis les réactions se ralentissent et on constate une nouvelle reprise après le tuyau qui réunit la seconde et la troisième chambres.

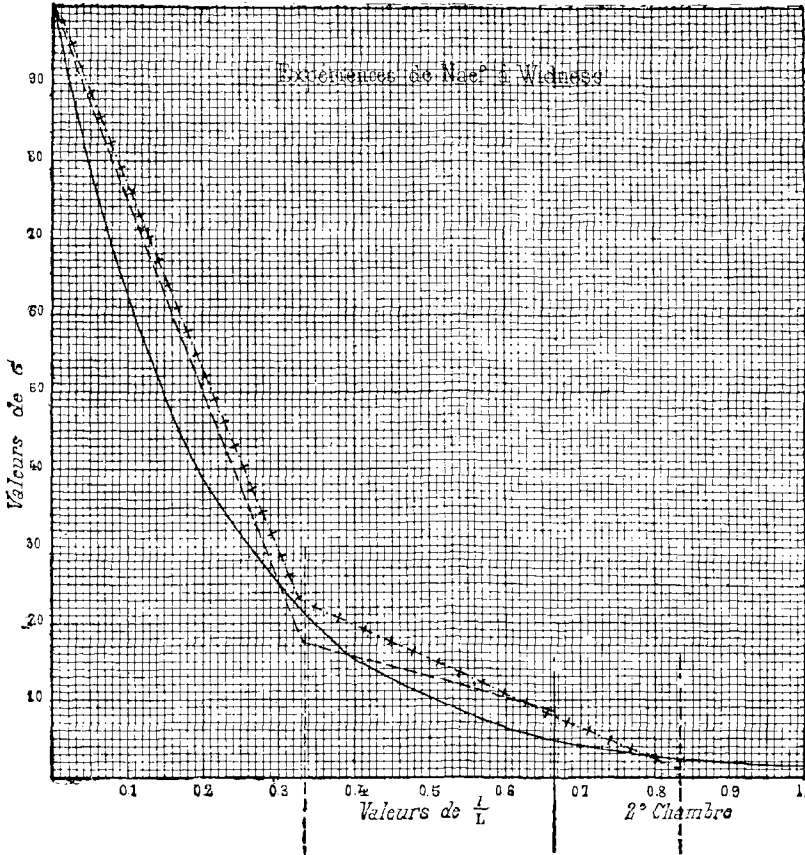


Fig. 6.

Cette observation que l'on peut répéter, croyons-nous, dans tous les appareils, quelle que soit leur forme et quelle que soit la production des chambres par mètre cube, mérite d'être prise en considération.

On a attribué cette influence des tuyaux de communication sur la rapidité des réactions à la perfection du mélange qu'ils déterminent en forçant les gaz à passer par un espace restreint. Nous ne croyons pas que cette raison soit sérieuse, car on ne constate dans une section transversale que des différences très faibles quelle que soit la position de la prise d'échantillon.

Dans l'appareil étudié à Utikon, on a fait dans la chambre des analyses simultanées des gaz aux points II, III, IV (voir la figure de la page 350). On a trouvé :

	IV					III					II				
	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e
Oxygène	9,65	5,15	6,68	5,98	6,57	10,57	5,62	6,07	»	6,27	8,45	5,48	6,04	5,42	6,27
Azote	89,90	92,05	91,28	92,64	91,77	83,89	92,26	91,84	»	91,70	90,64	92,47	91,90	93,17	91,76
Acide sulfurique	0,47	2,28	1,86	1,90	1,86	0,73	1,98	1,94	»	2,03	0,91	2,48	1,88	1,20	1,97
Bioxyde d'azote	»	0,05	0,07	0,06	»	»	0,08	0,06	»	»	»	0,06	0,05	0,09	»
Acide nitreux	»	0,10	0,12	0,12	»	»	0,09	0,09	»	»	»	0,11	0,12	0,14	»

Si l'on tient compte des difficultés de l'analyse, on peut considérer que les différences constatées dans la composition des gaz sont absolument négligeables.

Pour vérifier ce fait, MM. Lunge et Naef ont fait des prises d'échantillons dans l'axe de la chambre en X aux mêmes niveaux que ceux qui correspondent aux points placés vers la paroi et désignés par les chiffres romains II, III, IV. Ils ont observé simultanément dans les six points ainsi déterminés d'une même section transversale :

	HAUT						MILIEU						BAS					
	PRÈS DE LA PAROI			A L'INTÉRIEUR			PRÈS DE LA PAROI			A L'INTÉRIEUR			PRÈS DE LA PAROI			A L'INTÉRIEUR		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Oxygène	7,54	»	7,42	»	»	7,76	»	7,56	»	6,95	»	7,59	»	»	7,59	»	»	»
Azote	90,43	»	91,07	»	»	89,98	»	90,78	»	90,71	»	90,85	»	»	90,85	»	»	»
Acide sulfurique	2,03	2,20	1,60	1,96	»	2,08	2,05	1,67	1,82	2,18	2,04	1,58	1,95	»	1,58	1,95	»	»
Bioxyde d'azote	0,08	»	0,08	»	»	0,08	»	0,10	»	0,07	»	0,08	»	»	0,08	»	»	»
Acide nitreux	0,12	»	0,08	»	»	0,11	»	0,09	»	0,07	»	0,08	»	»	0,08	»	»	»

Là encore, les différences de composition sont peu sensibles. On trouve au centre un peu plus d'oxygène et d'acide sulfureux que vers la paroi ; mais les différences sont très faibles, et le mélange est très intime.

Ces données montrent que la composition de l'atmosphère présente une grande homogénéité dans chaque section transversale de la chambre, et de plus que le mélange des gaz riches provenant des fours et de l'atmosphère de la chambre se fait très rapidement près du tuyau d'arrivée.

De ces données on doit conclure que le mélange des gaz en tous les points d'une section transversale des chambres est très intime, et que par suite l'hypothèse de Schwarzenberg sur le mouvement des gaz par couches horizontales descendantes est sans fondement ; on doit également rejeter comme non fondées les explications admises d'habitude pour rendre compte de l'influence des tuyaux de communication, et qui reposent toutes sur le mélange mécanique des diverses veines gazeuses dans une section rétrécie.

La cause du ralentissement des réactions dans la queue des chambres et de la reprise dans la tête des chambres suivantes après la traversée d'un tuyau nous paraît bien simple.

Nous avons vu, en effet, que, dans la première chambre, les réactions sont d'abord très rapides, puis qu'elles se ralentissent ; mais nous avons vu également que la température, prise à une hauteur de 1^m,50, varie peu de la tête à la queue de la chambre : nous avons reconnu également que, dans une chambre qui ne reçoit pas un excès de vapeur en tête, on constate une diminution de concentration des gouttes intérieures depuis la tête jusqu'à la queue. Tous ces faits sont parfaitement concordants. En tête la température s'élève fortement par suite de l'intensité des réactions, et le rayonnement des parois est insuffisant pour faire équilibre à cet accroissement de température. Par suite, à mesure qu'on s'éloigne de la tête de la première chambre, la température décroît moins vite que le taux d'acide sulfureux.

Or, comme l'acide ruisselant sur la paroi est maintenu à un degré sensiblement constant, et qu'il reste à une température presque fixe ; comme, d'autre part, l'acide formé à l'intérieur diminue en quantité, la quantité de vapeur d'eau pouvant exister dans l'atmosphère, ne rencontrant plus une quantité d'acide sulfurique considérable, empêche la formation d'acide concentré, et, par suite, s'oppose à la fixation de produits nitreux en aussi grande abondance qu'en tête, voir le tableau relatif à l'appareil D (page 355). De plus, nous savons que, lorsque la concentration de l'acide sulfurique descend au-dessous d'une certaine limite, il y a une température critique où la présence de l'acide sulfureux non seulement empêche la réoxydation des produits nitreux et leur fixation sur l'acide sulfurique, mais réduit l'acide nitreux qui peut exister en dissolution. Il y a donc transport moins rapide des produits nitreux oxydés d'un point à l'autre de chaque section transversale de la chambre, et par suite diminution de la production.

Ainsi l'incapacité des surfaces métalliques de dissiper par le rayonnement toute la chaleur développée en tête est la cause déterminante de l'arrêt des réactions dans la partie postérieure des grandes chambres.

Lorsque les gaz arrivent en queue d'une chambre et s'approchent des ri-

deux de queue, ils s'y refroidissent, puisqu'ils rencontrent une plus grande surface métallique exposée au rayonnement; le refroidissement est encore plus énergique dans le tuyau de communication, et se continue en tête de la chambre suivante. Se refroidissant et se contractant, les gaz deviennent incapables de contenir la même quantité de vapeur d'eau; celle-ci se condense, dilue l'acide qui existe en suspension et fait dégager une grande partie des produits nitreux dissous; dans les régions antérieures l'atmosphère devenant subitement plus nitreuse, les phénomènes d'oxydation reprennent de l'intensité et la fabrication redevient plus énergique, pour se ralentir de nouveau sous l'influence des mêmes causes que dans la première chambre.

On doit donc observer la succession suivante de phénomènes :

En tête, par suite d'un apport continu de produits nitreux et par suite de la richesse des gaz, fabrication énergique, formation à l'intérieur d'acide sulfurique concentré et en quantité abondante qui, partiellement entraîné vers la paroi, se dilue et cède un poids relativement grand de produits nitreux activant l'oxydation de l'acide sulfureux.

Peu à peu la réaction se ralentit, à cause de la diminution du taux d'acide sulfureux; de plus la température ne baisse que très peu par suite de l'incapacité des parois à rayonner toute la chaleur produite dans les régions antérieures et emmagasinée par les gaz : pour ces deux raisons, l'acide de l'intérieur baisse de degré, la circulation des gaz devient plus lente, leur richesse nitreuse diminue, donc les transports d'oxygène se ralentissent, et la vitesse d'oxydation de l'acide sulfureux devient de plus en plus faible.

Ces phénomènes s'accroissent jusqu'à ce que le développement superficiel de la chambre augmente relativement à son cube, et, dès lors, un excès d'acide nitreux est mis en liberté et les réactions s'accroissent malgré l'appauvrissement de l'atmosphère.

On peut conclure de là, comme plusieurs fabricants l'ont déduit de données pratiques, que, pour obtenir une transformation active de l'acide sulfureux en acide sulfurique, il convient de ne pas exagérer les dimensions des appareils; et qu'après une première chambre suffisamment vaste pour assurer une homogénéité convenable au courant gazeux, il vaudrait mieux disposer plusieurs petites chambres que deux grandes. On est donc ramené au type primitif, mais en modifiant la destination et les dimensions relatives des compartiments.

Imaginons en effet deux appareils ayant même périmètre transversal, et marchant dans des conditions identiques au point de vue de l'alimentation en acide sulfureux, oxygène, vapeur d'eau et produits nitreux; mais supposons que l'un soit double de l'autre et reçoive deux fois plus de gaz. Comparons les productions à distance égale de la tête de l'appareil, en prenant pour base les données du calcul ci-dessus, qui, nous l'avons vu, sont d'accord avec les résultats pratiques, pour la production en tête. Le premier dixième de la plus grande chambre produira $\frac{a}{100} (100 - 58,9) = a \times 0,411$. Le même volume représentera un cinquième de la première chambre du second appareil. Il s'y produira donc $\frac{a}{2 \times 100} (100 - 34,6)$, soit $a \times 0,327$. Pour que le rayonnement des

parois fasse équilibre à la chaleur dégagée dans les parties considérées des deux appareils, il faut que la différence des températures de la paroi et de l'extérieur soit plus grande dans le premier que dans le second, dans le rapport $\frac{411}{527} = 1,26$. Si la température à la paroi du plus petit appareil est 55° , la température extérieure étant 15° , c'est-à-dire si l'excès de température de la paroi sur celle de l'air ambiant est 40° , la température à la paroi du plus grand devra être, à la même distance de l'entrée, $15 + 40 \times 1,26 = 65^{\circ},4$. Ainsi, à production égale par mètre cube, une grande chambre sera forcément plus chaude en tête qu'une petite, et la marche sera plus difficile, si on laisse toutes les conditions égales. Mais on pourra rétablir les conditions favorables d'un bon travail en augmentant les causes de refroidissement, c'est-à-dire en donnant un plus grand développement superficiel.

Imaginons de même deux chambres identiques de 4500 mètres cubes par exemple, l'une produisant 2 kilogrammes par mètre cube, soit 9000 kilogrammes SO_2 par 24 heures, l'autre $3^{\text{kg}},5$ soit 15750 kilogrammes. La production dans chaque section de tête devra être sensiblement proportionnelle à la production totale, et une fois le régime permanent établi, le rayonnement des parois faisant exactement équilibre à la chaleur développée dans les réactions, les parois de la seconde chambre devront être beaucoup plus chaudes que celles de la première. Admettons que les parois de la première soient à 40° , l'air étant à 15 , celles de la seconde seront à $15 + (40-15) \times \frac{15750}{9000} = 58,75$. C'est en effet sensiblement ce que l'on trouve.

Pour que la réoxydation des produits nitreux puisse être favorisée par la présence d'acide sulfurique en suspension dans l'atmosphère intérieure, il faudra donc que l'acide des gouttes intérieures soit d'un degré plus élevé dans la chambre la plus active et que la tension nitreuse soit plus forte, c'est-à-dire qu'il doit y avoir un plus grand stock de produits nitreux en roulement.

On conçoit également l'utilité de réunir la ou les premières chambres aux suivantes par des tuyaux d'un grand développement, afin d'activer le refroidissement nécessaire à la bonne marche de l'appareil (Pl. 48). On peut même dans certains cas remplacer une des chambres de queue en réparation par un tuyau refroidi par un courant d'eau : le refroidissement est très énergique, puisque, les deux surfaces du métal étant mouillées, on enlève sensiblement $0^{\circ},01$ par mètre carré et par seconde et pour une différence de 1°C . entre l'intérieur et l'extérieur.

Il est bien entendu que ces considérations ne s'appliquent qu'à des appareils à grande production¹.

1. M. F. Hurter a publié, sous le nom de *Théorie dynamique de la fabrication de l'acide sulfurique*, une étude très développée de cette même question.

Il prend pour base de ses calculs les deux points suivants :

1^o Les molécules gazeuses sont constamment en mouvement ;

2^o Les combinaisons chimiques ne peuvent s'opérer entre des molécules qui se trouvent à une distance sensible les unes des autres.

Considérant un système contenant a molécules de nature A, b molécules de nature B..., pre-

Des quantités d'acide recueillies aux différents points de la chambre. — Nous venons de voir que la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique est d'abord très rapide en tête, puis se fait de plus en plus lentement : mais la majeure partie de l'acide formé reste d'abord en suspension dans les gaz à l'état d'un brouillard très ténu et ne se dépose qu'à la longue. Le débit des témoins n'indique donc pas du tout, d'une façon générale, la quantité d'acide formé, mais simplement la quantité d'acide recueilli. Cependant, si deux témoins sont disposés d'une façon identique dans la même zone de l'appareil, toute différence de débit correspond à une différence dans les quantités pro-

nant part à une réaction et x molécules de nature Z indifférentes, et représentant par

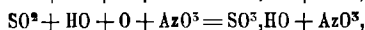
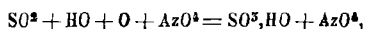


le symbole de la réaction, il trouve que la quantité de molécules A disparaissant dans le temps dt est donnée par la relation :

$$\frac{da}{dt} = \frac{a^m \times b^n \times \dots}{(a + b + \dots + Z)^{m+n+\dots-1}}$$

Cette relation est contredite par l'expérience dans un grand nombre de cas. On sait en effet que tantôt un même excès d'un des corps active la réaction et tantôt la ralentit.

Appliquant cette équation au cas de la fabrication de l'acide sulfurique, et admettant que tout se passe dans cette fabrication conformément aux deux formules :



la vitesse de transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique est donnée par la relation

$$(1) \quad \frac{ds}{dt} = -Ks.o.w.n.$$

dans laquelle s est le taux de l'acide sulfureux, o celui de l'oxygène, w celui de la vapeur d'eau, n celui des produits nitreux d'où l'on déduit :

$$(2) \quad \log. \text{ nat. } \frac{s}{S} = -K.\chi.o.w.n.t.$$

Désignant comme ci-dessus par s le taux d'acide sulfureux à la sortie, par T le temps total de séjour dans l'appareil, on a :

$$(3) \quad \log. \text{ nat. } \frac{s}{S} = -K.\chi.o.w.n.T,$$

ou enfin, en désignant par C le cube de l'appareil, par V la vitesse du courant gazeux en mètres cubes par secondes.

$$(4) \quad C = \log. \text{ nat. } \frac{S}{s} \times \frac{V}{K.o.w.n.}$$

La formule (1) est en définitive identique à celle que nous avons posée. Mais l'auteur oublie de tenir compte dans ses déductions qu'il existe des relations de condition entre les quantités s , o , w , n , pour que les produits nitreux puissent exister, et nous ne pouvons admettre les conclusions des calculs ultérieurs où il traite successivement ces quantités comme des variables indépendantes. Aussi ne nous attarderons-nous pas à discuter certains résultats qui sont en opposition complète avec les données de la pratique.

En définitive, toute la théorie roule sur la substitution à une équation très compliquée $F(s.o.w.n)t =$ du premier terme de son développement en série, ce qui ne permet pas de généraliser les résultats de l'auteur.

duites par les zones voisines, les débits étant calculés en acide monohydraté.

Sous ce rapport, les résultats suivants présentent quelque intérêt.

La première chambre de l'appareil étudié a 42^m,20 de longueur sur 7 mètres de hauteur et 8 mètres de largeur, elle est pourvue sur le côté sud de cinq témoins soudés sur les parois, distants l'un de l'autre de 7^m,60; le premier et le dernier témoin sont donc à 6^m,10 des rideaux de tête : sur le côté nord il y a deux témoins correspondant au premier et au cinquième de l'autre paroi.

La deuxième chambre, qui a 23 mètres de long, a trois témoins sur les parois, régulièrement répartis sur sa face nord.

La troisième a un témoin au milieu de sa longueur et sur le rideau de queue.

Tous ces témoins ont 6 mètres de longueur et recueillent l'acide qui ruisselle sur une surface de 45^m,63. Si l'on admet qu'ils recueillent tout l'acide formé dans le cube correspondant à cette surface et à l'épaisseur de la rigole, cet acide s'est formé dans un cube de 1^m,78.

Les témoins intérieurs de la première chambre ont 1 mètre carré de section, et sont placés à une hauteur de 1^m,30, leur distance de la paroi est 0^m,25. S'ils recevaient exclusivement l'acide condensé au-dessus d'eux, le cube correspondant serait 5^m,70.

Enfin un témoin fournit tout le débit d'un des tuyaux reliant la première et la seconde chambre. Ce tuyau a une surface de 22^m,05 et un cube de 2^m,885.

Bien que nous n'ayons aucune idée du volume de la chambre qui a pu fournir les acides recueillis par les témoins, nous comparerons les débits aux volumes définis ci-dessus sans attacher à cette comparaison une importance exagérée.

DÉSIGNATIONS DIVERSES	DÉBIT PAR HEURE	DEGRÉ BACMÉ	SO ³ ,HO CORRESPONDANT	SO ³ ,HO recueilli par mèt. carré et par 24 heures	SO ³ ,HO correspondant à 1 mèt. cube et à 24 heures
1^{re} CHAMBRE	lit.		kilogr.	kilogr.	kilogr.
PAROI SUD					
1 ^{er} témoin de paroi . . .	1,850	52,4	1,920	1,593	25,860
3 ^e — — . . .	2,200	52,1	2,259	1,521	30,402
5 ^e — — . . .	2,165	50,6	2,113	1,423	28,460
1 ^{er} témoin intérieur. . .	0,470	55,6	0,542	13,016	2,283
3 ^e — — . . .	0,645	55,8	0,745	17,880	3,137
5 ^e — — . . .	0,471	54,5	0,524	12,576	2,206
—					
PAROI NORD					
1 ^{er} témoin de paroi . . .	1,333	50,7	1,307	0,880	17,600
Dernier témoin de paroi.	5,500	51,7	5,374	3,620	72,400
TUYAU DE COMMUNICATION	3,770	46,4	3,189	3,471	33,494
2^e CHAMBRE					
2 ^e témoin de paroi . . .	1,325	45,2	1,074	0,723	14,465
3^e CHAMBRE					
Témoin de la paroi nord.	0,820	44,25	0,615	0,433	8,660
— du rideau de queue.	0,720	42,60	0,531	0,358	7,160

On voit que la quantité d'acide recueillie sur les témoins intérieurs ne correspond en rien à la quantité d'acide formée dans la zone correspondante de la chambre. Il reste donc une fraction considérable de liquide en suspension dans l'atmosphère intérieure.

Nous ne pensons pas que tout l'acide recueilli sur la paroi soit fabriqué dans la zone comprise entre le rideau et un plan parallèle au rideau, mais distant de 0^m,05. Il est probable que, dans la chambre étudiée, les différences de température considérables que l'on observe au voisinage de la paroi déterminent des mouvements rapides et violents de l'atmosphère favorisant le dépôt des particules liquides sur les surfaces mouillées. Cependant, il est frappant de voir que, dans une partie exposée aux vents régnants, l'activité du dépôt est telle que l'acide recueilli soit deux fois et demie plus abondant que sur l'autre rideau situé à l'abri du vent et exposé au rayonnement d'une paroi dont la température atteignait en moyenne 60° à 65°. Comme l'acide recueilli au dernier témoin nord était toujours d'une concentration au moins égale à celle de l'acide qui coulait du dernier témoin sud, et toujours beaucoup plus abondant, on ne peut faire autrement que de conclure que le refroidissement de la paroi favorise la fabrication en queue de la première chambre. On doit faire la même observa-

tion au sujet de l'énorme production des tuyaux de communication de la première à la seconde chambre.

Ainsi, tout en formulant la réserve que le contact avec une surface liquide doit retenir une certaine quantité d'acide qui serait autrement resté sous forme de brouillard, nous pensons que le contact des parois refroidies détermine dans la queue d'une chambre une suractivité de production, tandis que le rayonnement de corps chauds tend à gêner la fabrication.

Les expériences suivantes de Naef¹ nous paraissent bien montrer l'influence d'une paroi mouillée sur la fixation de l'acide :

Des plateaux circulaires de 0^m,3 de diamètre furent disposés dans une chambre à 0^m,60 du rideau et 0^m,90 du fond. Une partie de ces plateaux étaient à découvert, d'autres protégés par un toit en plomb ayant 0^m,456 de diamètre suspendu de façon qu'on pût faire varier sa distance au plateau. On trouva que, lorsque la distance atteignait 0^m,30, il n'y avait pas de différence entre la quantité d'acide recueillie sur les plateaux découverts et celle que fournissaient les plateaux couverts. Il paraît inadmissible que l'inclinaison du mouvement des molécules gazeuses soit telle que la présence du couvercle ne gêne plus ce mouvement dès qu'il est distant de 0^m,30 du plateau, et il est plus probable que l'acide recueilli est de l'acide retenu par une action de surface comme l'admet M. Mactear.

En un mot, les témoins peuvent donner une mesure relative de la production lorsqu'ils sont établis dans des conditions absolument comparables, mais on ne peut déduire de leur écoulement aucune évaluation absolue. Par contre, ils fourniront des indications précieuses sur la composition de l'acide en suspension dans l'atmosphère, et sur la constitution de cette atmosphère si l'on connaît les conditions physiques dans lesquelles l'acide a été recueilli ; car le brouillard acide arrêté au passage par les plateaux se met forcément en équilibre de tension avec l'atmosphère dans laquelle il flottait.

Arrêt de la fabrication. — Lorsqu'une réparation importante et urgente oblige à arrêter une chambre pour quelques heures, il y a peu de précautions à prendre, mais s'il s'agit d'un jour ou deux, il faut s'arranger pour ne pas perdre de produits nitreux et ne pas risquer d'attaquer les plombs.

Aussitôt les fours arrêtés, on supprime l'introduction de produits nitreux, puis on suit attentivement les indications du manomètre de queue : tant qu'il accuse une pression intérieure, on peut laisser le tirage normal exister ; puis, quand cette pression diminue, on ferme peu à peu le registre et, aussitôt qu'elle est nulle, on ferme complètement celui-ci et on ouvre les lanternes pour que l'air extérieur puisse librement venir combler le vide produit par le refroidissement des gaz et la condensation de la vapeur d'eau et de l'acide sulfurique. Ce point exige une très grande attention lorsque l'allure des chambres est très chaude, sinon on peut voir les attaches s'arracher et même des potelets se rompre. En même temps, on suit attentivement la marche des témoins qui continuent quelque temps à couler abondamment : lorsque la fabrication com-

1. *Chemische Industrie*, 1885, p, 287.

mence à s'arrêter, on rétreint la vapeur, et presque toujours on peut la supprimer quand les gouttes des parois descendent aux environs de 48° B. le refroidissement détermine une condensation de vapeur suffisante pour permettre à ce qui reste d'acide sulfureux de s'oxyder. Il faut s'attacher à ce qu'il ne se forme pas d'acide au-dessous de 40°-42°, afin que les plombs ne soient pas attaqués par l'acide nitrique. Les réactions terminées, on ferme tout, et si l'arrêt ne dépasse pas trois jours, on n'a qu'à alimenter le Glover ou les cascades avec de l'acide nitrique avant la reprise pour que la remise en route ait lieu sans difficulté. Il va sans dire qu'à ce moment on surveille l'introduction de la vapeur comme lors de la mise en marche de l'appareil.

Si la réparation oblige à crever une chambre, il convient, après l'arrêt, de donner du tirage pour absorber les vapeurs nitreuses dans le condenseur de Gay-Lussac et de remplacer les gaz extraits par de l'air. Dans le cas où les tuyaux de communication sont munis de registres, on ne vide ainsi que la chambre à réparer.

2° DIVISION

CONTROLE DE LA FABRICATION

Pour contrôler la fabrication, le meilleur moyen est de déterminer exactement, une fois par semaine, la quantité d'acide produite par un poids déterminé de soufre, et aux dépens d'une quantité déterminée d'acide nitrique.

Nous avons indiqué précédemment (page 264) les précautions à prendre pour jauger exactement les chambres.

Il est essentiel de supprimer complètement tout écoulement des chambres au moins dix heures avant le jaugeage pour qu'on soit assuré que l'acide prélevé représente bien la moyenne de la composition de la chambre, autrement on est exposé à des erreurs grossières.

On établit, au moyen d'un barème, le poids d'acide monohydraté correspondant pour chaque chambre et pour chaque bassin à un millimètre de hauteur pour une concentration connue; dès lors le calcul du stock d'acide existant ne demande qu'un nombre restreint de multiplications.

On calcule de même la quantité d'acide monohydraté correspondant à tout ce qui a été livré par l'appareil pendant la semaine, et en comparant les résultats à la situation de la semaine précédente, on a la quantité de SO^2HO produite.

D'autre part, on analyse l'échantillon moyen des pyrites brûlées pendant la semaine et des résidus du grillage. On a donc, d'une part, la perte en soufre dans les fours, d'autre part la quantité de soufre envoyé aux chambres et, par suite, le rendement de ce soufre en acide sulfurique monohydraté.

Pour la consommation de nitrate, aucune difficulté, si on alimente les chambres par la décomposition directe du nitrate dans les marmites. Si l'alimentation se fait par l'acide nitrique, on commence par remettre à un niveau constant les réservoirs d'alimentation, puis on détermine la quantité d'acide versée dans ses réservoirs pendant une semaine. Les rendements de l'atelier

d'acide nitrique font connaître combien de nitrate correspond à cette dépense.

Mais l'alimentation en produits nitreux se fait à la fois par l'introduction de nouveaux produits et par la dénitrification de l'acide du condenseur. Il est donc essentiel de connaître le titre nitreux moyen de cet acide et la quantité dépensée, quantité qui n'est généralement pas constante.

Enfin, il est important de noter, si l'on veut conserver un point de comparaison, les conditions physiques dans lesquelles la fabrication a été conduite : spécialement la température au ciel du Glover, la température en tête de la chambre et la température extérieure.

Il est bon de refaire un inventaire complet à la fin de chaque mois, afin de rectifier les erreurs qui peuvent se glisser dans les inventaires hebdomadaires.

M. Mactear a proposé de baser le contrôle de la fabrication sur les pertes de soufre par la cheminée ¹. Il détermine l'azote de l'air qui est nécessaire pour la combustion d'une tonne de pyrite, calcule au moyen d'un taux fixe, en oxygène correspondant à la teneur des gaz à leur sortie, l'air mélangé à l'azote, et, par l'addition de ces deux volumes, calcule le volume total de gaz qui est sorti des chambres pour une tonne de pyrite.

D'autre part, un aspirateur Bunsen prélève continuellement un échantillon des gaz dans le tube abducteur et lui fait traverser une solution de soude caustique dans laquelle l'acide sulfureux est absorbé, puis dosé au moyen de l'iode. En sortant de l'aspirateur, le gaz traverse un petit compteur où il est jaugé. Dès lors, par une règle de trois, on connaît le poids d'acide sulfureux qui s'échappe par la cheminée, et, si l'on a déterminé la quantité de soufre réellement brûlée, on a le rendement du soufre depuis les fours jusqu'à la cheminée. Nous doutons que ce travail assez long rende de plus grands services que l'inventaire ordinaire, quand celui-ci est soigneusement établi.

RENDEMENTS DE LA FABRICATION.

Dans l'établissement des rendements, les deux points principaux à considérer sont la dépense de soufre ou de pyrite et la dépense de nitrate.

Il est regrettable que ces rendements ne soient pas calculés d'une façon uniforme dans les diverses usines. Tantôt, on rapporte la dépense des matières premières à la production d'acide à 50°, 55°, 60°, 65°,5, ou à la production calculée en acide monohydraté pur ; tantôt à la production de sulfate de soude, ou à la quantité de sel décomposé, en se basant sur un rapport empirique entre le sel et l'acide employés. Parfois même on rapporte simplement l'acide produit au poids de pyrites brûlées, sans tenir compte des variations de teneur.

La dépense en nitrate de soude est tantôt rapportée au soufre brûlé, tantôt à l'acide produit. On la calcule en nitrate pur, en nitrate industriel à 96 %, ou en acide nitrique. Pour comparer entre elles ces indications, on se servira des coefficients suivants :

1. *Chemical News*, 1877, t. XXXVI, p. 49.

100 parties de nitrate de soude pur	=	104,17 nitrate industriel.
—	=	63,53 AzO^3 pur.
—	=	74,12 AzO^3, HO .
—	=	140,11 acide à 36°.

Enfin il serait nécessaire, pour comparer les rendements publiés, de connaître le genre d'appareils auxquels ils se rapportent, la production par mètre cube et la dépense de nitrate.

DÉPENSE DE NITRATE DE SOUDE.

D'après divers auteurs, la dépense de nitrate de soude atteint 6 à 9 parties pour 100 de soufre brûlé quand on alimente les fours au soufre et qu'on ne condense pas les produits nitreux. Elle tomberait à 3 ou 4 pour 100 quand on marche avec un condenseur. Nous verrons qu'on peut obtenir de meilleurs résultats même avec les pyrites; aussi pensons-nous que ces chiffres sont maintenant trop élevés.

Quand on emploie des pyrites, la consommation varie beaucoup avec la teneur du minéral.

D'après M. Lunge, on peut marcher, sans condenseur, avec une dépense de 10,8% de soufre brûlé et même de 9,5 en employant des minerais à 40-50% de soufre.

Si les appareils sont munis de condenseurs, la dépense tombe à 3 et même au-dessous de 2,5% de soufre.

Lorsque l'acide est arsenical, la dépense est toujours un peu plus élevée; en effet l'acide des chambres et du Glover contient une partie de l'arsenic sous forme d'acide arsénieux qui, en traversant le condenseur, s'oxyde partiellement aux dépens de l'acide nitreux,



et le bioxyde d'azote dégagé est perdu.

DÉPENSE DE SOUFRE.

Le rendement théorique est 306,25 SO^3, HO pour 100 de soufre brûlé; pratiquement on obtient des résultats sensiblement plus faibles. Cependant, lorsque les appareils sont bien construits et soigneusement surveillés, on atteint facilement un rendement de 294 à 300 du soufre introduit dans les fours. En admettant que l'on grille à 0,75% de soufre dans les résidus et que la pyrite titre primitivement 50% de soufre, on perd dans les fours :

$$0,75 \times \frac{66,67}{100} \times \frac{53,33}{50} = 0,53\%.$$

La pyrite réellement brûlée ne contient donc que 49, 47 % de soufre, et le rendement atteint réellement 297,2 à 303,2 pour 100 de soufre réellement brûlé.

D'après des notes recueillies par M. Lunge dans des usines anglaises, on est loin d'atteindre ces rendements¹ :

100 de soufre mis dans les fours donnent :

238,5 SO²,HO en brûlant de la poussière à 40 % dans les fours à moufle,
240 — avec de la pyrite en morceaux.

(Ces deux appareils travaillaient sans condenseur.)

263 avec un condenseur, mais en mauvaise marche,

272-275 avec un appareil muni d'une tour de Glover, mais d'un condenseur insuffisant.

M. Naville cite, d'après les registres de fabrication de l'usine de Plan-d'Aren, les chiffres suivants :

	DÉPENSE POUR 100 K ^g SO ² ,HO PRODUIT				SO ² ,HO PRODUIT	
	PYRITE CONSOMMÉE		NITRATE	HOUILLE	POUR 100 KILOGR.	PAR MÈTRE CUBE
	POIDS	TITRE	POIDS	POIDS	DE SOUFRE	ET PAR JOUR
<i>a</i>	95,2	40	2,96	12	262,4	1,60
<i>b</i>	100,0	40	3,10	12	250,0	1,58
<i>c</i>	95,0	40	2,75	11 à 12	268,5	1,28

Tous ces chiffres se rapportent à un même appareil de 2000 mètres cubes alimenté par des fours à roche dans lesquels on brûle de la pyrite du Gard contenant de 0,1 à 0,4 % d'arsenic.

L'acide nitrique est introduit sous forme liquide dans les chambres.

On tient compte, dans le rendement, de l'acide sulfurique employé à la décomposition du nitrate de soude. Ce point est fâcheux, car on ne devrait jamais confondre la marche de deux ateliers indépendants.

a est le rendement moyen d'une année;

b le rendement obtenu par un mois de fortes chaleurs;

c le rendement obtenu pendant deux mois où la combustion de pyrite avait été diminuée de 15 %.

D'après l'ouvrage de MM. Lunge et Naville, les bonnes usines françaises dépenseraient de 2,7 à 3,2 de nitrate pour 100 SO²,HO produit, et l'on obtiendrait de 260 à 267 SO²,HO pour 100 de soufre mis en œuvre quand on travaille sans condenseur.

1. Lunge et Naville, fabrication de la soude, t. I, p. 412.

En travaillant avec des tours de Gay-Lussac, la dépense de nitrate s'abaîsserait à 1,5 à 2,5 pour 100 SO^2, HO produit, et le rendement s'élèverait à 267 et 277 SO^2, HO pour 100 de soufre.

En réalité la marche des bonnes usines françaises est bien supérieure à ce qui résulte de ces appréciations. Ainsi, dans l'appareil D (page 355), on a obtenu, dans les 10 premiers mois de la mise en route, où il a fallu remplir d'acide les vides des Glover et des Gay-Lussac et créer l'approvisionnement de l'appareil en produits nitreux, un rendement de 143,3 pour 100 de pyrite à 50 % de soufre, avec une dépense de 1^{kg},03 de nitrate pour 100 SO^2, HO produit, l'appareil ayant fabriqué en moyenne 3^{kg},359 SO^2, HO par mètre cube. Le même appareil, à la fin de l'année, fabriquait 4^{kg},128 par mètre cube; le rendement était de 148^{kg},81 SO^2, HO pour 100 kilogrammes de pyrite à 50 % introduite dans les fours, soit avec des résidus à 0,8 % de soufre, un rendement de 301,2 pour 100 du soufre brûlé, et la consommation de nitrate était 0,75 pour 100 SO^2, HO , soit 2^{kg},26 de nitrate industriel pour 100 kilogrammes de soufre brûlé.

Ainsi, aux pertes de 10 à 12 pour 100 du soufre mis en œuvre, on doit substituer actuellement une perte de 2 à 3 pour 100 au maximum, tant que les appareils sont soigneusement entretenus.

La comparaison des renseignements fournis par un ouvrage récent et des chiffres authentiques que nous venons de publier montre les progrès réalisés en quelques années depuis qu'on surveille de plus près la fabrication et qu'on a acquis des notions scientifiques plus rigoureuses sur la marche des réactions.

PRIX DE REVIENT DE L'ACIDE SULFURIQUE.

A mesure que la fabrication s'est perfectionnée, le prix de revient s'est sensiblement abaîssé.

Nous venons de voir, en effet, que la consommation des matières premières a diminué pour la même production finale, grâce à une connaissance plus approfondie des lois des réactions, et grâce aux heureuses modifications introduites dans les appareils de récupération et de restitution des produits nitreux, ainsi qu'aux modifications faites dans les fours à pyrites.

Un autre élément de baisse est intervenu lorsqu'on s'est enhardi à construire des appareils à marche intensive, ainsi que le montrent nettement les chiffres de la page suivante, qui, bien qu'établis sur des bases conventionnelles, se rapprochent très sensiblement de la vérité. Ces chiffres supposent une construction à établir dans une usine où la fabrication de l'acide sulfurique n'existait pas encore. Il y aurait donc un certain nombre de suppressions à faire dans ce devis s'il s'agissait d'un agrandissement ou d'un remaniement d'usine.

Dans tous les pays où il est inutile d'enfermer les chambres dans des bâtiments clos en maçonnerie, il y aura naturellement une diminution notable des frais de construction. Il suffit en effet, généralement, d'établir les fours et les

chambres dans des hangars en bois revenant beaucoup moins cher que les bâtiments en maçonnerie prévus au devis ci-dessous. Il est à noter d'ailleurs que les appareils n'ont pas besoin d'être élevés toujours à une très grande hauteur au-dessus du sol, ce qui vient encore diminuer le prix de construction.

Le tableau suivant montre assez nettement l'économie réalisée depuis une vingtaine d'années dans la construction par les industriels soigneux, car la marche des appareils A était et est encore considérée par nombre de fabricants comme très satisfaisante, tandis que d'autres atteignent couramment la marche de l'appareil B.

	Ensemble de deux appareils accolés A de 4500 mètr. cubes produisant 2 kg. SO ³ ,HO par mètre cube.	Un appareil intensif B de 4500 mètr. cubes produisant 4 kg. SO ³ ,HO par mètre cube.
Bâtiment des fours.	15 000 fr.	15 000 fr.
2 fours Malétra en deux batteries . .	24 000 »	24 000 »
<hr/>		
Massif en charpente pour les Glover et les Gay-Lussac.	18 000 »	15 000 »
2 Glovers représentant chacun 2 mètr. c. utiles par tonne de pyrite à 50 % . .	22 000 »	»
1 Glover représentant 4 mètr. c. utiles par tonne de pyrite à 50 %	»	25 000 »
2 Gay-Lussac représentant chacun 8 m. cubes par tonne de pyrite à 50 % . .	20 000 »	20 000 »
Bassins et monte-acide pour Glover et Gay-Lussac	20 000 »	15 000 »
Évacuation des gaz jusqu'à la cheminée.	6 000 »	3 000 »
2 ventilateurs et leur moteur.	5 500 »	»
1 ventilateur et son moteur	»	3 000 »
<hr/>		
Bâtiment des chambres.	80 000 »	45 000 »
Chambres de plomb	150 000 »	75 000 »
Conduites de vapeur	6 500 »	4 000 »
Outils divers.	1 000 »	1 000 »
<hr/>		
Bâtiment des générateurs.	6 000 »	6 000 »
2 générateurs et accessoires.	20 000 »	20 000 »
Compresseurs d'air et tuyauterie . . .	9 000 »	9 000 »
Conduites d'eau	1 700 »	1 500 »
<hr/>		
Cheminée.	10 000 »	10 000 »
<hr/>		
TOTAL.	414 700 fr.	291 500 fr.
Amortissement au dixième.	41 470 »	29 150 »

En admettant une marche de 300 jours par an, pour tenir compte des arrêts et modifications de marche, on produira, dans les deux cas, 5 400 tonnes d'acide monohydraté, soit 8 640 tonnes d'acide à 50° B^e chaque année.

L'amortissement grèvera donc de 0^e,48 les 100 kilogrammes d'acide à 50° B^e produits par les appareils A, de 0^e,337 les 100 kilogrammes d'acide à 50° B^e produits par l'appareil B.

Mais le point le plus intéressant consiste en ce que chacun des appareils A ne diffère de l'appareil B que par le nombre de fours et le cube des Glover et des Gay-Lussac. On peut donc, par une simple transformation de ces organes essentiels, arriver à doubler la production d'un système de chambres existant déjà. C'est-à-dire qu'en doublant le nombre des fours, construisant un nouveau Glover du type B, et établissant un second Gay-Lussac identique au premier, on peut, avec une dépense maxima de 65 000 francs, éviter la construction d'un second appareil du type A, c'est-à-dire économiser 147 000 francs, et doubler la production de l'appareil, sans avoir à encombrer le sol souvent restreint de l'usine par de nouveaux bâtiments.

Ainsi l'adoption des types à marche intensive présente les avantages immédiats suivants :

1° Facilité pour augmenter la production d'une usine existante sans couvrir de nouvelles surfaces;

2° Diminution des frais de premier établissement;

3° Par suite, diminution permanente du prix de revient pendant la période d'amortissement. Il ne paraît pas que ces appareils bien menés supportent une usure plus rapide que les autres : l'entretien n'est donc pas augmenté;

4° L'adoption de grands condenseurs et de grands Glovers permet de constituer, sans danger, des stocks de produits nitreux en roulement qu'on n'eût pas osé créer auparavant, et d'assurer ainsi une plus grande régularité de marche, d'où perte moindre de produits nitreux, et conversion plus complète de l'acide sulfureux en acide sulfurique. Cette augmentation du stock des produits nitreux en roulement n'entraîne pas d'ailleurs une immobilisation bien sensible de capital, car elle peut être obtenue presque entièrement en accélérant la circulation de l'acide à 60° B^e entre les appareils de récupération et de dénitrification. On n'a donc pas à augmenter sensiblement le cube des bassins : il faut, par contre, demander un travail plus considérable aux compresseurs d'air.

Ces réflexions feront comprendre l'importance attachée par les fabricants à la recherche de tous les moyens permettant d'augmenter la capacité de production de leurs appareils, et expliquent l'évolution qui se produit actuellement. Au lieu de systèmes énormes de chambres produisant peu par mètre cube, on établit des systèmes plus petits, et l'on développe plus largement les appareils accessoires.

Il est difficile de prédire où l'on devra s'arrêter dans cette voie : cependant il est clair qu'on ne pourra la poursuivre très loin, à cause des inconvénients que finirait par présenter l'élévation de la température dans les chambres de tête par suite de l'intensité des réactions qui viendraient à s'y

produire. Là est l'écueil; après avoir tiré tout le parti possible des appareils accessoires, il faudra que les fabricants en viennent à modifier profondément le système des chambres. L'auteur développe plus loin ses idées à ce sujet.

Cherchons maintenant à établir le *prix de revient*.

Nous trouverons dans les indications mêmes de ce livre les bases du calcul, en tant que besoins en main-d'œuvre et matières premières, et donnerons à ces dernières une valeur moyenne, à laquelle le lecteur n'aura qu'à substituer les nombres relatifs à son usine.

Nous considérerons deux cas :

1° (a) Un appareil brûlant de la pyrite menue à 50 %, en laissant 0,75 % de soufre dans les résidus et donnant un rendement de 300 kilogrammes SO³,HO par 100 de soufre réellement brûlé. Nous avons vu que ce résultat est maintenant atteint. Cet appareil est alimenté par de l'acide nitrique produit directement dans l'usine, dans des conditions favorables de rendement (131 kilogrammes d'acide à 36° B° pour 100 de nitrate); il consomme 2^k,50 de nitrate pour 100 de soufre mis en œuvre. Enfin les résidus de pyrite sont vendus, prix net sur wagon, 6 francs la tonne.

2° (b) Un appareil marchant dans une petite usine où les frais généraux sont triples, où le Glover est moins actif, où les Gay-Lussac sont insuffisants : nous admettrons que le rendement du soufre mis en œuvre en acide sulfurique est 280 %, et que la perte en nitrate atteint 4 kilogrammes pour 100 de soufre; enfin nous supposerons qu'au lieu de vendre les résidus de pyrite, on soit obligé de les entasser sur des terrains vagues.

Nous donnerons à la tonne de pyrite rendue à pied d'œuvre la valeur de 30 francs, prix moyen en France pour les usines liées par d'anciens marchés d'achat :

Appareil a.		Appareil b.	
Pyrite de fer, 675 ^k (soit 337 ^k , 5 de soufre)	fr. c.	715 ^k (soit 357 ^k , 5 de soufre)	fr. c.
à 30 fr. ⁰⁰ / ₀₀	20,25	à 30 fr. ⁰⁰ / ₀₀	21,45
Acide nitrique, 11 ^k à 28 fr. %	3,08	20 ^k à 28 fr. 20 %	5,64
Houille, 160 ^k à 22 fr. ⁰⁰ / ₀₀	3,52	190 ^k à 22 fr. ⁰⁰ / ₀₀	4,18
Main-d'œuvre (ouvriers à 4,50)	2,88	2,88
Entretien	2,50	2,50
Frais généraux	1,00	3,00
Enlèvement des résidus de pyrite.		507 ^k à 2 ⁰⁰ / ₀₀	1,14
	<hr/> 33,23		<hr/>
Résidus de pyrite, 470 ^k à 6 ^t ⁰⁰ / ₀₀ à déd ^e	2,82		
1000 ^k SO ³ ,HO coûtent.	30,41	40,79
d'où 1000 ^k acide à 50° Baumé	19,00	25,63

Au prix actuel des pyrites espagnoles d'Agua-Tenidas (24^{tr} ⁰⁰/₀₀), on peut

admettre que les 1000 kilogrammes d'acide à 50° de l'appareil *a* reviendraient au-dessous de 16^{fr},50 dans les usines voisines des ports.

Ajoutons les frais d'amortissement calculés ci-dessus : les plus bas pour l'appareil *a*, les plus élevés pour l'appareil *b*, nous arrivons, pendant la période d'amortissement, aux prix de 22^{fr},34 par tonne d'acide à 50° pour l'appareil *a*, de 30^{fr},43 pour l'appareil *b*.

Étant données les conditions précaires dans lesquelles se débat l'industrie actuelle, on voit que les appareils récents présentent une supériorité absolue vis-à-vis des anciens.

Nous empruntons à titre de comparaison les renseignements suivants à l'excellent ouvrage de MM. Lunge et Naville ¹.

1° USINES ANGLAISES.

Emploi de pyrite belge en poussière à 4 pour 100, brûlée dans des fours à moufles avec appareils dépourvus de tours de Glover et de Gay-Lussac (en 1874).

Pyrite.	1048 kilogrammes à	20 ^{fr} ,50 ^{oo} / _{oo}	(soit 419 ^{kg} ,2 S)	Fr.	21,48
Nitrate.	22 —	369 ^{fr} ,10	(soit 5,25 % S)		8,12
Houille.	557 —	5 ^{fr} ,50			3,05
Entretien (matériaux).					4,26
— (main-d'œuvre).					1,91
Main-d'œuvre de fabrication.					7,60
					<hr/> 46,42
Bisulfate de soude à déduire.					1,34
					<hr/> 45,08
1000 kilogrammes SO ³ ,HO.					28,20
D'où 1000 kilogrammes acide à 50°.					

Emploi de pyrite roche de Norwège et de Westphalie à 41-42 % sans tour de Gay-Lussac.

Pyrite.	979,5 kilogrammes à	29,35 ^{oo} / _{oo}	(soit 406 ^{kg} ,5 S)	Fr.	28,65
Nitrate.	39,5 —	394,00	(soit 9,66 % S)		15,48
Houille.	125,0 (?) —	4,92			61
Main-d'œuvre.					9,10
Entretien.					2,47
					<hr/> 56,27
Bisulfate de soude à déduire.					1,82
					<hr/> 54,45
1000 kilogrammes SO ³ HO.					54,45
D'où 1000 kilogrammes acide à 50°.					58,10

1. Tome I, pages 415 et suivantes.

Emploi de pyrite cuivreuse de Norvège à 43,54 en 1873, avec tours de Glover et de Gay-Lussac, l'acide étant entièrement amené à 60°.

Pyrite.	858 kilogrammes à	34 ^f ,34 ^{oo} / ₁₀₀	(soit 364 ^{kg} ,86 S)..	Fr.	26,27
Nitrate.	17,2 —	295 ^f ,25	(soit 4,71 % S)..		5,08
Houille.	171,0 —	12 ^f ,30			2,00
Main-d'œuvre.					8,52
Entretien (matériaux et main-d'œuvre).					1,08
Grandes réparations.					1,25
					43,98
1000 kilogrammes SO ³ ,HO.					27,50
D'où 1000 kilogrammes acide 50° B.					

On n'a pas compris dans cet état la dépense de houille pour le monte-acide.

Emploi de pyrite cuivreuse d'Espagne à 48 % avec tours de Glover et de Gay-Lussac en 1876.

Pyrite.	758 kilogrammes à	23 ^f ,58 ^{oo} / ₁₀₀	(soit 363 ^{kg} ,84 S)..	Fr.	17,72
Nitrate.	14,5 —	270 ^f ,00	(soit 3,98 % S)..		3,91
Houille.	250,0 —	4 ^f ,93			1,25
Main-d'œuvre.					4,28
Entretien.					0,60
Grandes réparations.					1,25
					28,97
1000 kilogrammes SO ³ ,HO.					18,12
D'où 1000 kilogrammes acide à 50°.					

2° USINES FRANÇAISES.

(Plan d'Aren d'après M. Naville.)

Pyrite en poussière du Rhône à 49,5 % S, combustion à 0,5-1,0 %. Production d'environ 1,5 kilogramme par mètre cube et par 24 heures.

L'appareil de 4000 mètres cubes était pourvu de tours de Glover et de Gay-Lussac.

Pyrite.	750,00 kilogrammes à	34 ^f ,50 ^{oo} / ₁₀₀	(soit 371 ^{kg} ,35 S)..	Fr.	25,18
Nitrate.	14,5 —	380,00	(soit 3,90 % S)..		5,51
Houille.	191,00 —	12,10			1,81
Main-d'œuvre.					5,80
Entretien.					0,20
Grandes réparations.					4,30
Frais généraux.					3,00
					45,80
Bisulfate de soude à déduire.					1,90
					43,90
1000 kilogrammes SO ³ ,HO.					27,44
D'où 1000 kilogrammes acide à 50°.					

CHAPITRE VI

THÉORIE DE LA PRODUCTION DE L'ACIDE SULFURIQUE DANS LES CHAMBRES DE PLOMB

Pour éviter des redites, nous prions le lecteur de se reporter, avant la lecture de ce chapitre, à ce qui a déjà été écrit dans le début de l'ouvrage sur les réactions que présentent les vapeurs nitreuses et l'acide nitrique en présence de l'eau, de l'oxygène, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique à divers états de concentration (voir pages 164 et suivantes).

La connaissance de ces réactions d'une part, et d'autre part l'étude que nous venons de faire des règles suivies dans la fabrication, vont nous permettre d'aborder avec fruit l'étude des théories successives qui ont été présentées.

La combustion du soufre donne essentiellement de l'acide sulfureux, la petite quantité d'acide sulfurique produite en même temps n'a, pour la question qui nous occupe, qu'une importance secondaire.

La transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique se fait par l'intermédiaire de l'acide nitrique ; elle présente deux phases distinctes :

1^o Réduction de l'acide nitrique en bioxyde d'azote ;

2^o Transport de l'oxygène sur l'acide sulfureux par l'intermédiaire de ce bioxyde d'azote.

Cette seconde phase est la seule réellement importante, car la quantité d'acide nitrique introduite sous une forme ou une autre dans les chambres est beaucoup trop faible pour fournir par sa réduction aux besoins de la fabrication. En effet, si tout l'oxygène nécessaire à l'oxydation de l'acide sulfureux était fourni par la réduction de l'acide nitrique, il faudrait, pour trois équivalents de soufre, soit 48 kilogrammes, brûlé dans les fours, fournir aux chambres l'équivalent, soit 85 kilogrammes, de nitrate de soude. On consommerait donc 177^{kg},78 de nitrate de soude pur pour 100 kilogrammes de soufre. Nous savons que pratiquement on descend jusqu'à 2^{kg},25, soit à la soixante-dix-neuvième partie de cette quantité. D'ailleurs nous avons vu que M. Boutmy à Lyon, et MM. Schnorf frères à Utikon, alimentent uniquement avec du bioxyde d'azote, et suppriment ainsi cette première phase. Certaines chambres sont aussi uniquement alimentées avec l'acide sulfurique nitreux provenant d'autres appareils, et on ne constate ni dans un cas ni dans l'autre une augmentation de la dépense de nitrate.

Ainsi l'oxygène introduit dans les chambres avec l'acide sulfureux joue un rôle prépondérant, et le bioxyde d'azote ne lui sert que de véhicule.

Théorie de Clément et Désormes. — Ce fait fut signalé pour la première fois par Clément et Désormes, et la théorie de ces deux savants¹ est encore considérée comme rigoureusement exacte : au fond elle n'a été depuis que développée avec une plus grande précision et complétée par l'étude du rôle que joue l'acide sulfurique lui-même dans la succession des réactions.

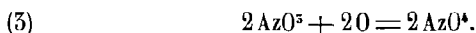
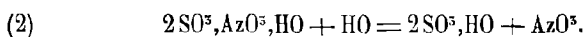
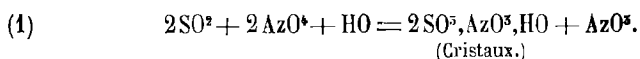
Ces savants firent remarquer que la quantité de nitrate de potasse employé dans la fabrication ne peut fournir que 0,4 de la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation de l'acide sulfureux, et en tirèrent la conclusion suivante :

« L'acide nitrique n'est que l'instrument de l'oxygénation complète du soufre ; c'est sa base, le gaz nitreux, qui prend l'oxygène à l'air atmosphérique pour l'offrir dans un état qui lui convienne. L'introduction de l'eau dans les chambres a pour but d'opérer le dégagement du gaz nitreux qui a dû se combiner avec lui. »

« ... La décomposition du gaz nitreux est quelquefois portée jusqu'à l'état d'oxydure d'azote : cela paraît provenir aussi d'une trop grande action de l'eau sur le gaz. »

Théorie de Humphry Davy. — En 1812, H. Davy découvrit qu'au voisinage de la température ordinaire, le gaz nitreux et l'acide sulfureux secs ne réagissent pas l'un sur l'autre, mais que la moindre trace d'humidité détermine la formation d'une combinaison cristalline déjà signalée par Clément et Désormes. Il en conclut que la vapeur d'eau était indispensable à la réaction, et que cette combinaison cristalline était un produit intermédiaire nécessaire à la production de l'acide sulfurique. Pour le fond même, il se rangea à l'opinion de Clément et Désormes.

Les équations suivantes représentent sa façon d'envisager le phénomène.



Ainsi, des deux équivalents d' AzO^4 mis en œuvre, l'un est régénéré de suite après la réaction (1), l'autre après la réaction (2).

Cette hypothèse fut admise par de la Provostaye et par Gmelin. Celui-ci considérait l'atmosphère des chambres comme un mélange d'acide sulfureux, d'acide hyponitrique en vapeurs et de vapeur d'eau. D'après lui, il se forme dans cette atmosphère une combinaison cristalline de sulfate d'oxyde nitreux et d'acide sulfurique sous forme de nuages blanchâtres épais, qui, venant à se diluer dans l'acide de la cuvette, se dissolvent avec formation d'acide sulfurique hydraté et dégagement de bioxyde d'azote. Ce gaz, se retrouvant en présence d'un excès d'oxygène repasse à l'état d'acide hyponitrique, et un nouveau cycle d'opérations recommence.

1. *Annales de chimie* (1806), t. LIV, p. 329.

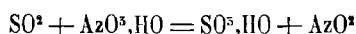
Ainsi, dans les anciennes théories, la combinaison connue sous le nom d'acide *nitrososulfurique*, $2\text{SO}^5 \left| \begin{array}{l} \text{AzO}^5 \\ \text{HO} \end{array} \right.$, joue le rôle principal.

Théorie de Berzelius. — Cependant, si cette combinaison cristalline existait réellement dans l'atmosphère des chambres, on pourrait, disait-on, en trouver en quelque point. Or tous les fabricants savent que les cristaux des chambres de plomb ne se forment que par accident, et fort rarement.

Cette objection amena Berzelius à donner une interprétation différente des phénomènes qui se passent dans les chambres de plomb¹.

« Lorsque le gaz oxyde nitrique (bioxyde d'azote) entre en contact avec l'air, il se convertit aux dépens de celui-ci en acide nitreux qui, combiné avec l'humidité de l'air, produit des vapeurs d'acide nitreux aqueux. Le gaz acide sulfureux enlève à l'acide nitreux l'oxygène dont il a besoin pour passer à l'état d'acide sulfurique, et l'eau nécessaire pour convertir celui-ci en acide sulfurique aqueux et se condenser, quant à l'acide nitreux, il repasse à l'état de gaz oxyde nitrique qui exerce ensuite la même action sur de nouvelles quantités d'acide sulfureux et d'air humide. »

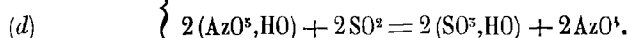
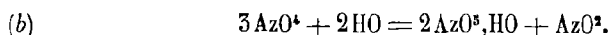
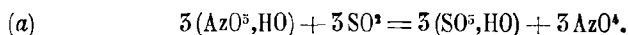
D'après cette théorie, les réactions successives seraient représentées par les formules suivantes :



Théorie de M. Péligot. — Comme Berzelius, M. Péligot repoussa les théories basées sur la formation de cristaux des chambres de plomb. Il montra que non seulement cette formation n'est pas indispensable, mais encore qu'elle n'a jamais lieu dans les conditions considérées comme les plus favorables à la production de l'acide sulfurique.

Mais, d'autre part, il contredit l'opinion du savant suédois, et tint pour établi que le seul agent d'oxydation est l'acide nitrique. D'après lui, l'acide sulfureux le ramène à l'état d'acide hyponitrique, qui, en présence de l'eau, se transforme en acide nitrique et bioxyde d'azote. Ce dernier corps, au contact de l'air, reconstitue de l'acide hyponitrique qui se décompose de nouveau en bioxyde d'azote et acide nitrique ; celui-ci oxyde une nouvelle quantité d'acide sulfureux, passe à l'état d'acide hyponitrique, etc.².

La série des réactions est donc représentée par les équations suivantes :



1. *Traité de chimie* (édition française de 1850), t. II, p. 10.

2. *Annales de chimie et de physique*, 1811, t. XII, p. 263.

Après l'accomplissement des deux réactions *c* et *d*, on retombe sur l'état correspondant à l'accomplissement de la réaction *b*.

Ainsi, l'acide sulfureux réagirait uniquement sur l'acide nitrique sans cesse régénéré.

Pour substituer cette théorie aux précédentes, M. Péligot se base sur les deux faits suivants :

1^o Le bioxyde d'azote ne donne avec l'oxygène que de l'acide hyponitrique.

2^o L'acide sulfureux n'agit sur l'acide hyponitrique que sous l'influence d'une forte pression.

Objections à la théorie de M. Péligot. — Cependant M. Péligot lui-même constate que, si l'acide nitrique concentré est facilement réduit par l'acide sulfureux, il n'en est déjà plus de même quand on emploie de l'acide nitrique étendu à 13° B. La réaction n'a plus lieu à la température ordinaire, et il faut chauffer le liquide à 60° ou 80° pour que l'acide sulfureux se transforme en acide sulfurique.

Or, dans tous les appareils où la production est faible et dans les dernières parties des appareils à production intense, on n'atteint pas cette température. D'autre part l'acide nitrique serait extrêmement dilué dans les chambres et, par suite, serait très difficilement réduit.

D'ailleurs Berzelius répondit bientôt à la théorie de M. Péligot, et montra par des expériences eudiométriques directes que le bioxyde d'azote, en présence d'un excès d'air, donne finalement de l'acide hyponitrique, mais que s'il est au contraire en excès, on a de l'acide nitreux.

Ces expériences sont d'accord avec celles de Gay-Lussac. M. Berthelot a aussi montré que, si un mélange de bioxyde d'azote et d'oxygène peut être mis en contact intime avec une solution alcaline aussitôt que les gaz se rencontrent, il ne se forme qu'un nitrite. Ainsi l'acide nitreux existe sous forme gazeuse, et l'acide hyponitrique est le résultat de son oxydation ultérieure. M. Lunge a également confirmé l'existence de l'acide nitreux à des températures relativement élevées.

D'autre part, l'acide hyponitrique et l'acide sulfureux, au contact d'une trace de vapeur, donnent instantanément des cristaux; ils ne restent sans action l'un sur l'autre que s'ils sont absolument secs.

Théorie de Weber. — M. R. Weber a depuis repris la question, et ses expériences ont achevé de ruiner la théorie précédente¹.

Il a montré d'abord que, si l'on met en œuvre 100 parties de soufre, 220 d'eau et 6 à 8 parties de nitrate de soude, en admettant que tout l'acide nitrique existant d'après la théorie de M. Péligot se dissolve, le liquide ne peut contenir que 1,6 à 1,8 % de AzO⁵, puisqu'un tiers des produits nitreux existe dans les gaz sous forme de bioxyde d'azote.

Or, en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution d'acide nitrique à 3 % AzO⁵, il ne se forme rien à la température ordinaire, et

1. *Annales de Poggendorff*, 127, p. 543, 150, p. 329.

la réaction est encore presque insignifiante à 40°. Comme, à cette température, la production est très rapide dans les chambres ou dans un ballon de verre contenant des vapeurs nitreuses, de l'acide sulfureux, de l'air et de la vapeur d'eau, on ne peut attribuer cette production à une réaction si faible et si lente.

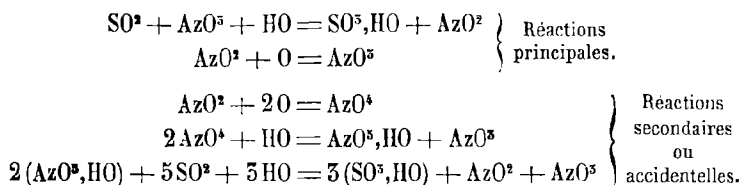
Nous savons aussi que R. Weber a montré qu'en présence de l'eau, l'acide hyponitrique ne se décompose pas seulement en bioxyde d'azote et acide nitrique, mais qu'il donne toujours une dissolution d'acide nitreux.

M. G. Lunge a également montré que l'acide nitreux gazeux n'est pas aussi instable qu'on le croyait et qu'il résiste encore à une température de 150°, bien qu'il se dissocie peu à peu sous l'action de la chaleur.

M. R. Weber a montré de plus que, suivant le degré de concentration de l'acide sulfurique, les oxydes supérieurs de l'azote s'y dissolvent sous forme d'acide hyponitrique ou d'acide nitreux, ou bien donnent une dissolution d'acide nitrososulfurique : il a également étudié l'action de l'acide sulfureux sur ces dissolutions, et il résulte de ce travail que leur réduction est plus facile que celle de l'acide nitrique étendu, mais que la combinaison d'acide nitrososulfurique avec l'acide sulfurique est très difficilement réduite.

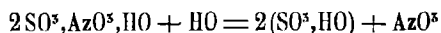
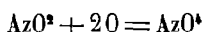
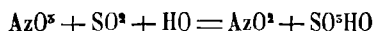
Ainsi tous les faits sur lesquels repose la théorie de M. Pélégot sont contredits par l'expérimentation directe, et voici comment, d'après M. Weber, on doit comprendre la marche des phénomènes dans les chambres de plomb : L'acide sulfureux est oxydé essentiellement par l'acide nitreux, qui se transforme en bioxyde d'azote ; mais cette oxydation n'a lieu que si l'acide nitreux est dissous soit dans l'eau, soit dans l'acide sulfurique étendu : cette dissolution se forme directement ou a lieu lors de la décomposition de l'acide hyponitrique. Dans ce dernier cas, il se produit de l'acide nitrique qui se dissout dans l'acide sulfurique et n'est réduit que lentement par l'acide sulfureux, à moins que l'acide sulfurique soit suffisamment concentré.

Les équations suivantes représentent les réactions admises par Weber, et ne font en définitive que développer l'hypothèse de Berzelius :

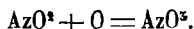


Théorie de M. Winkler. — M. Winkler interprète les réactions d'une façon un peu différente, et nous ramène à la théorie de H. Davy, en substituant aux cristaux des chambres la dissolution d'acide nitrososulfurique dans l'acide sulfurique. Il admet que l'acide hyponitrique joue un rôle considérable et se forme essentiellement par l'oxydation du bioxyde d'azote. Ce serait ce corps qui donnerait avec l'acide sulfureux la combinaison nitrososulfurique constituant les nuages blanchâtres qui rendent opaque l'atmosphère des chambres : en présence de l'acide chaud et étendu, qui remplit le fond de la chambre, cette combinaison met en liberté de l'acide nitreux qui recommence le cycle des opérations.

Les réactions sont, dans cette hypothèse, représentées par les équations suivantes :



Ajoutons-y la réaction :



Toutes les théories laissent inexplicé le point principal, à savoir pourquoi le bioxyde d'azote s'oxyde si le produit d'oxydation ne peut lui-même résister à l'action de l'acide sulfureux : il est clair que les deux réactions contraires, qui font des produits nitreux le véhicule de l'oxygène, ne peuvent se passer dans le même temps et le même lieu ; mais ces réactions peuvent se passer simultanément en deux points voisins ou successivement au même point, si les conditions du milieu deviennent différentes. Aucune d'elles ne permet d'expliquer comment une température favorable à une marche déterminée rend impossible la fabrication, si la production demandée est ou beaucoup moindre ou beaucoup plus grande.

C'est pour étudier précisément le mécanisme de ces réactions inverses que nous avons entrepris les expériences dont le résumé est reproduit pages 164 et suivantes.

THÉORIE FONDÉE SUR LA DISSOCIATION DE L'ACIDE NITROSOSULFURIQUE.

Nous avons montré que l'acide sulfurique contenant en dissolution des produits nitreux dégage une quantité déterminée de ces produits qui est fonction de la concentration de l'acide, de la richesse de la dissolution (au-dessous d'un certain degré de concentration du dissolvant) et de la température. Il s'établit un équilibre lorsque l'atmosphère contient une dose de produits nitreux faisant équilibre à la tension de dissociation de la dissolution. Vient-on à détruire une certaine quantité de produits nitreux, la dissolution en dégage de nouveau ; vient-on à réoxyder le bioxyde d'azote, la dissolution peut s'enrichir.

Quel que soit le degré de l'acide sulfurique, la tension de l'acide nitreux dans l'atmosphère croît très rapidement à mesure que la température s'élève. D'autre part, à température égale, la tension nitreuse croît encore plus vite à mesure que l'acide devient plus dilué.

Par suite, si, dans une atmosphère illimitée contenant une quantité fixe d'acide nitreux par mètre cube, on introduit à la même température deux dissolutions d'acide nitreux l'une dans de l'acide sulfurique étendu, l'autre dans de l'acide sulfurique concentré, la première s'appauvrira là où l'autre s'enrichira.

La présence de l'acide sulfureux n'empêche pas la dissolution de l'acide nitreux dans l'acide sulfurique tant que la tension de l'acide nitreux gazeux (préexistant, ou pouvant se former aux dépens du bioxyde d'azote et de l'oxygène) est supérieure à celle que peut fournir la dissolution : l'acide sulfureux facilite, au contraire, la décomposition de la dissolution si la tension de l'acide nitreux gazeux devient inférieure à celle que peut fournir la dissolution.

Donc, à une même température, et dans une atmosphère illimitée contenant de l'acide sulfureux, de l'air et du bioxyde d'azote ou de l'acide nitreux, de l'acide à 55° B., par exemple, abandonnera l'acide nitreux dont on l'avait chargé, tandis que de l'acide à 57°-60° B. s'enrichira en produits nitreux. Mais vient-on à élever la température ou à diminuer le taux d'acide nitreux dans l'atmosphère, l'acide à 57°-60° B. s'appauvrira à son tour et pourra finalement être complètement dénitrifié si la température est assez élevée et si l'atmosphère est suffisamment appauvrie.

Enfin, imaginons qu'une quantité limitée d'acide sulfurique à 57°, par exemple, contienne une quantité d'acide nitreux telle que l'équilibre soit établi avec l'atmosphère pour une température déterminée; isolons un volume déterminé de cette atmosphère et refroidissons-le en le maintenant à pression constante. Une partie de la vapeur d'eau dissoute dans l'atmosphère se condensera tant à cause du refroidissement que de la contraction du volume, l'acide s'étendra et, par suite, deviendra capable, malgré le refroidissement, de dégager de l'acide nitreux; celui-ci, rencontrant de l'acide sulfureux, le transformera en acide sulfurique et se réduira à l'état de bioxyde d'azote : l'acide sulfurique formé concentrera la dissolution, et la réaction tendra à s'arrêter si la quantité formée est comparable à la quantité d'acide soumise à l'expérience.

La connaissance de ces lois suffit pour expliquer tous les phénomènes de la fabrication et permet de comprendre l'influence exercée par la température dans les chambres, tandis qu'aucune des hypothèses précédentes ne fait entrer en ligne de compte cette circonstance si importante.

Suivons donc les produits nitreux d'un bout à l'autre d'un appareil constitué par un tour de Glover, des chambres et un condenseur de Gay-Lussac.

Lorsque les gaz, en sortant des fours, passent par une cage à nitrate, ils arrivent dans le bas du Glover, accompagnés de vapeurs nitreuses. Mais, en admettant même une consommation de 4 kilogrammes de nitrate pur pour 100 kilogrammes de soufre, ce qui est considéré maintenant comme très élevé, et supposant que l'acide sortant du Glover est à 62°, et qu'il ne passe que 7 mètres cubes de gaz (à 0°) pour 1 kilogramme de soufre, on voit que, si la température de l'acide sortant est de 125°, et si la loi que suit l'accroissement de tension des produits nitreux au-dessus de 89° est la même que celle qu'ils suivent au-dessous, il ne peut rester de produits nitreux dans l'acide sulfurique en bas du Glover.

Mais dans les zones supérieures du Glover il n'en est plus ainsi : l'acide sulfurique est relativement froid lorsqu'il arrive sur la garniture, et à un degré au moins égal à 55° B.; or, en admettant qu'on donne 6 kilogrammes de ni-

trate par 100 kilogrammes de pyrite à 50 % de soufre (y compris l'introduction de produits nitreux), il y aura, dans le haut du Glover, une quantité d'acide nitreux correspondant à 6^{mg},7 par litre de gaz supposé à 0°, si l'on fait passer par les fours 8000 litres de gaz par kilogramme de soufre, à 7^{mg},7 si l'on n'en fait passer que 7000. L'acide, étant froid, condense forcément un peu de vapeur d'eau et s'étend d'abord : les couches supérieures du Glover contiennent, par suite, de l'acide plus étendu que celui qui y entre. Supposons que la densité s'abaisse jusqu'à 1,600. seulement, soit 54°,2 B. : nous voyons d'après le tableau de la page 165 qu'aussitôt qu'il est porté à 65°C., il ne peut plus contenir que 2^{sr},216 AzO³ par litre. La dénitrification est donc très rapide dans la partie supérieure du Glover, et, par suite, le Glover joue principalement le rôle de dénitrante en haut, d'appareil de concentration dans le bas. Il s'y produit néanmoins une quantité sensible d'acide sulfurique, grâce à la richesse des gaz en acide sulfureux.

Introduisons, au contraire, dans le Glover beaucoup plus d'acide du condenseur, sans augmenter dans le même rapport la quantité d'acide des chambres; et, pour cela, laissons entrer les gaz très chauds dans le Glover, de façon à employer beaucoup d'acide pour les refroidir; vu la haute température des gaz à l'entrée, la masse d'acide sera encore dénitrée très convenablement à la sortie, mais la zone où s'opère principalement la dénitrification va s'agrandir très sensiblement, parce que, d'une part, la concentration de l'acide à dénitrer sera plus grande, et que, d'autre part, son titre en produits nitreux sera plus faible. Imaginons qu'en outre on ait augmenté la quantité d'acide nitreux en circulation dans l'appareil pour arriver à une production considérable par mètre cube et limité la quantité d'air admise au minimum, de façon que les gaz ne contiennent que 4 % d'oxygène à la sortie des chambres. Nous avons vu que l'on porte jusqu'à 12 le taux de nitrate en circulation (y compris le nitrate dépensé) pour 100 kilogrammes de pyrite à 50 % brûlée. Un litre de gaz réduit à 0° contiendra par suite, en sortant du Glover, 14 milligrammes d'acide nitreux.

Dans ces conditions, de l'acide à 56°,5, c'est-à-dire déjà un peu étendu par la condensation de vapeur, pourra être porté à une température de 57° sans rien perdre, s'il contient seulement 14^{sr},5 AzO³ par litre; par suite, la zone de dénitrification commencera plus bas, et la zone du Glover où la tension des produits nitreux sera égale à 14^{msr} sera comprise entre le haut du Glover et l'assise où l'acide introduit atteint la température de 57°; au-dessous l'acide émet peu à peu des produits nitreux, tant par suite de l'élévation de sa température que par suite de l'appauvrissement de l'atmosphère sans cesse renouvelée; mais il se concentre en même temps, et si, par exemple, il marque 58° B. (D. 1,672) quand il atteint la température de 90°, il est encore capable de retenir 4^{sr},640 d'acide nitreux par litre dans une atmosphère en contenant 2^{mg},7 (par litre réduit à 0°); dans cette seconde zone, la tension nitreuse moyenne serait encore égale à 8 milligrammes (par litre réduit à 0°), c'est-à-dire égale à celle que nous avons adoptée dans le premier exemple comme richesse à la sortie. On conçoit que dans ces conditions la production d'acide sulfurique dans le Glover devient plus considérable, puisqu'il y a un plus

grand cube affecté à cette fabrication, et qu'il y a, par suite, intérêt à augmenter au maximum cette région du Glover. De là la tendance générale à accroître les dimensions transversales de la tour, et à augmenter de plus en plus la quantité d'acide du condenseur que l'on y fait passer, en limitant la consommation d'acide des chambres à la quantité strictement nécessaire pour assurer la dénitrification.

Si l'on réfléchit que la production de l'acide sulfurique dans le Glover fixe dans la partie moyenne de l'appareil une portion notable de la vapeur d'eau dégagée, on conçoit que l'acide froid, mais arrivant en abondance dans le haut, s'étend peu, comme nous l'avons admis.

La quantité d'eau à évaporer réellement n'augmente donc pas beaucoup, puisque d'une part l'acide entre plus concentré, et que d'autre part une partie de l'eau introduite se fixe d'elle-même sur le nouvel acide formé; il n'y a donc pas à augmenter sensiblement la hauteur.

Ces déductions sont bien conformes à l'expérience. Ainsi nous avons fait passer en juin 1885, dans le Glover de l'appareil D de l'Oseraie, de 38 à 42 000 litres d'acide du condenseur, et 5845 litres d'acide des chambres, par 24 heures; nous produisions alors dans le Glover seul 1180 kilogrammes SO^2, HO par 24 heures, la production de l'appareil total étant 13 900 kilogrammes SO^2, HO par 24 heures, et le Glover vaporisait 600 kilogrammes d'eau.

En juillet 1885, on fit passer 50 000 à 52 000 litres environ d'acide du condenseur et en moyenne 7000 litres d'acide des chambres; le Glover fournit 5780 kilogrammes SO^2, HO par 24 heures, la production totale de l'appareil étant en chiffres ronds 14 600 kilogrammes SO^2, HO par 24 heures.

En décembre 1885 et janvier 1886, on faisait passer 60 000 à 62 000 litres d'acide du condenseur et en moyenne 10 000 litres d'acide des chambres à 54°, ou son équivalent en acide plus faible; le Glover fournit 4900 kilogrammes SO^2, HO par 24 heures, la production totale de l'appareil étant 19 500 kilogrammes SO^2, HO par 24 heures¹.

Arrivons maintenant aux réactions qui ont les chambres pour siège.

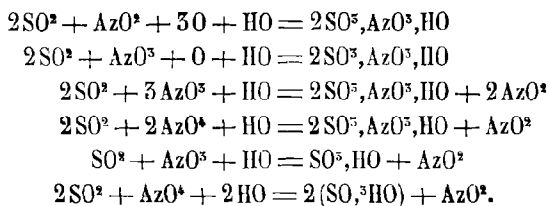
A la paroi même, l'acide est suffisamment étendu et chaud pour être dénitré par l'acide sulfureux; mais, à l'intérieur, la température étant plus élevée, il faut que l'acide soit plus concentré pour que la tension de vapeur reste la même qu'au voisinage du plomb. L'acide qui s'y forme retient donc moins d'eau et, par son mélange avec l'acide en suspension, atteint un degré moyen voisin de 56° à 58° B. Dans ces conditions, loin d'être dénitré, il tend à fixer de l'acide nitreux, jusqu'à ce qu'il se mette en équilibre avec la tension nitreuse de l'atmosphère; cet état d'équilibre n'est d'ailleurs jamais réalisé complètement, faute d'un temps suffisant de séjour dans la zone intérieure. Dès lors, il se forme dans l'intérieur de l'acide nitrososulfurique qui se dissout dans le brouillard existant. Les gouttes qui se forment tombent dans le bain, s'y diluent et se dénitrifient, le brouillard très tenu entraîné par la circulation des gaz est amené bientôt au voisinage de la paroi, le refroidissement y détermine

1. Il faut toutefois noter que la production réelle du Glover est plus faible: c'est la différence entre les chiffres cités ci-dessus et le poids d'acide déjà formé dans les fours et condensé dans le Glover. Mais le sens des conclusions ne se trouve pas modifié par cette réserve.

une condensation de vapeur, comme nous l'avons expliqué, et par suite, malgré le refroidissement, l'acide nitrososulfurique ne peut plus exister, et livre l'acide nitreux dégagé de sa combinaison à l'action réductrice de l'acide sulfureux.

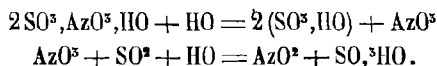
Si notre conception est juste, la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique se fait dans la tête de la chambre de deux façons différentes :

A l'intérieur, formation d'acide sulfurique et d'acide nitrososulfurique par l'une des réactions suivantes :

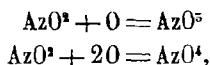


Cet acide nitrososulfurique se dissout dans l'acide sulfurique déjà en suspension, et en élève le degré.

Vers la paroi, hydratation de l'acide, destruction de l'acide nitrososulfurique et réduction de l'acide nitreux mis en liberté par l'acide sulfureux :



oignons à ces formules les deux suivantes :



et nous aurons toutes les réactions qui peuvent se passer aux différents points de la chambre.

Lorsqu'il n'y a qu'une proportion faible de produits nitreux dans la chambre, il ne se forme probablement pas d'acide hypoazotique, car on ne trouve pas d'acide nitrique dans l'acide des gouttes intérieures. L'acide nitreux serait le principal produit oxygéné de l'azote existant dans les chambres.

Dans cette hypothèse, l'acide sulfureux peut s'oxyder dans tous les points d'une chambre, mais la production de l'acide sulfurique *véritable* ne se fait principalement qu'au contact d'une paroi mouillée par un acide de degré assez faible; cette paroi peut être le rideau de plomb, la surface du bain, ou une terrine placée à l'intérieur; elle a lieu également dans une certaine zone étroitement voisine de la paroi, où le refroidissement détermine une condensation de la vapeur d'eau. De là l'élévation de température constatée au voisinage de la paroi, et de la surface du bain (Smith, Sorel).

A l'intérieur, il se forme principalement de l'acide nitrososulfurique qui reste en suspension dans l'atmosphère sous forme de nuages blancs.

Comme l'hydratation de l'acide sulfurique dégage une quantité considérable de chaleur (plus grande que celle qui résulte de la fixation de l'acide nitreux, puisqu'une addition d'eau dégage l'acide nitreux), c'est au voisinage de la paroi qu'on doit observer la température la plus élevée, toutes les fois que le rayonnement des parois est insuffisant pour équilibrer la production de chaleur. Aussi constate-t-on nettement le maximum dans la première moitié de la chambre de tête de l'appareil D de l'Oseraie, tandis qu'il est masqué complètement dans les appareils à faible production.

L'oxydation des produits nitreux a principalement lieu à l'intérieur, là où peut se former de l'acide nitrososulfurique. La chaleur d'oxydation de l'acide sulfureux, venant s'ajouter à la chaleur inconnue d'oxydation du bioxyde d'azote et de liquéfaction de l'acide nitreux, rend possible la réoxydation du bioxyde d'azote.

On peut objecter à cette théorie qu'elle suppose l'existence du bioxyde d'azote à l'état libre, et que MM. Lunge et Naef n'en ont observé que des traces; mais les réactifs eux-mêmes employés par ces savants déterminaient l'oxydation du bioxyde d'azote, l'objection n'est donc pas fondée.

Nous savons que, dans les parties antérieures de la chambre, le dégagement de chaleur dû aux réactions n'est pas compensé par le rayonnement des parois. Par suite, la température ne s'abaisse que très lentement dans la première chambre, tandis que le taux d'acide sulfureux à oxyder décroît très vite depuis la tête de cette chambre jusque dans sa partie moyenne. Or, l'acide qui se condense sur les parois étant maintenu à une concentration presque uniforme d'un bout à l'autre de la première chambre, la tension de la vapeur qu'il émet diminue à peine, puisque la chute de la température est très faible. La quantité de la vapeur d'eau existant par mètre cube de gaz décroît donc plus lentement dans la première chambre que le taux d'acide sulfureux à oxyder. Par suite il arrive un moment où la quantité d'acide nitrososulfurique pouvant se produire pendant qu'une masse gazeuse parcourt la moitié intérieure d'une spire du courant général est insuffisante pour amener l'acide en suspension dans l'atmosphère à une concentration telle qu'il puisse soustraire de l'acide nitreux à l'action de l'acide sulfureux dans les conditions actuelles de température.

A partir de ce moment, il n'y a plus qu'une formation très lente d'acide nitrososulfurique et les réactions s'arrêtent presque complètement. Toutefois, il n'y a pas interruption complète de fabrication, ni au voisinage de la paroi, parce que tout l'acide nitrososulfurique formé antérieurement n'a pas été détruit, et qu'il vient apporter de l'acide nitreux quand le courant gazeux le ramène vers une surface où il peut se diluer, ni à l'intérieur, parce que les gaz contenant un plus grand excès d'oxygène par rapport à l'acide sulfureux, l'oxydation directe des produits nitreux devient possible.

Lorsque les gaz ont traversé le tuyau de communication entre la première et la seconde chambre, ils se sont fortement refroidis à cause de leur contact avec un grand développement de parois métalliques : le refroidissement dépasse souvent 30 et même 35° à l'appareil D de l'Oseraie, et atteint généralement 20° dans les appareils ordinaires. La vapeur d'eau se condense abondam-

ment, détruit l'acide nitrososulfurique et met en liberté l'acide nitreux combiné. De là la reprise intense de fabrication que l'on constate en tête de la seconde chambre.

A partir de ce moment, le rôle de l'acide nitrososulfurique comme véhicule de l'acide nitreux est presque terminé, car, pour éviter l'entraînement des produits nitreux dans le bain acide, on est obligé de maintenir les gouttes intérieures de la seconde chambre au voisinage de 52° B. ; à cette concentration l'acide nitrososulfurique ne peut plus exister à l'état de combinaison fixe. Il n'y a plus qu'une dissolution d'acide nitreux dans l'acide sulfurique. Dès lors l'oxydation des produits nitreux se fait directement, grâce au grand excès d'oxygène existant dans les gaz ; le degré de l'acide peut cependant encore intervenir, en effet, les expériences de Weber ont montré que l'acide nitreux est plus facilement réduit par l'acide sulfureux quand il est dissous dans l'acide à 42°-45° que dans l'acide à 50°-53°, et par suite la production à la paroi est forcément plus élevée qu'à l'intérieur, ce que l'on constate facilement en comparant les écoulements de deux témoins de surface connue. Il doit y avoir encore principalement oxydation des produits nitreux à l'intérieur, réduction à la paroi. Les phénomènes d'oxydation et de réduction sont plus lents ; mais, comme le taux de produits nitreux devient comparable au taux d'acide sulfureux, il suffit d'un renouvellement lent de ces phénomènes pour assurer l'achèvement des réactions. Considérons en effet le cas où l'on introduit 12 parties de nitrate pour 100 de pyrite à 50 % de soufre, et admettons, ce qui dépasse de beaucoup la vérité, qu'il y ait 2 % de nitrate perdu par réduction dans la première chambre : il passera dans la seconde chambre une quantité de produits nitreux représentant sous forme de AzO^s 4,473 parties % de pyrite à 50 % mise en œuvre, ou % d'acide sulfureux produit dans les fours. La première chambre représente au moins moitié du cube de la chambre ; et, à la sortie du tuyau de communication, il y a au plus, d'après les expériences de Lunge et de Naef et les nôtres, 25 % de l'acide sulfureux restant libre ; on a donc 17,9 parties d'acide nitreux libre % d'acide sulfureux et 7 équivalents d'oxygène pour 1 d'acide sulfureux. D'après les mêmes expériences, il ne reste en bonne marche, au milieu de la seconde chambre, que 5 % d'acide sulfureux ; il y a donc, sous forme de produits nitreux en grande partie oxydés, 89,4 parties AzO^s % d'acide sulfureux et plus de 50 équivalents d'oxygène pour 1 d'acide sulfureux. Il y a donc 0,75 équivalent de produits nitreux pour 1 d'acide sulfureux. On comprend que l'excès de produits nitreux et l'excès énorme d'oxygène puissent assurer la réoxydation rapide du bioxyde d'azote, malgré la présence de l'acide sulfureux, ce qui permet aux réactions de se poursuivre lentement dans la queue de l'appareil, bien que l'acide formé à l'intérieur devienne peu apte à aider à la réaction.

Cette théorie est certainement moins simple que les précédentes, mais elle permet de se rendre compte d'un grand nombre de faits laissés complètement mystérieux jusqu'ici. Nous pensons donc qu'elle mérite d'être sérieusement étudiée.

CAUSES DES PERTES DES PRODUITS NITREUX.

D'après toutes les théories énumérées ci-dessus, il ne devrait pas y avoir de pertes de produits nitreux : pratiquement on constate toujours une déperdition de ces produits qui doit être compensée par une dépense constante de nitrate de soude.

Toutefois les pertes ne sauraient être attribuées à la nature même des réactions, ni à la forme même des appareils. En effet, bien que la marche des réactions soit restée la même depuis l'origine et que les dispositions aient peu changé, la consommation des produits nitreux va constamment en décroissant, et peut être réduite à moins de 2^k,25 de nitrate industriel pour 100 kilogrammes de soufre.

Les causes de ces pertes sont de diverses natures.

Elles peuvent provenir d'une hauteur insuffisante du condenseur ou d'une construction vicieuse de cet appareil; mais, quel que soit le soin apporté à l'installation de cet appareil essentiel, il y a toujours une perte de produits nitreux. On peut en avoir un exemple bien net si l'on construit un second Gay-Lussac à la suite du premier; le second Gay-Lussac récupère une quantité notable de produits nitreux qui eussent été perdus.

Voici quelques exemples assez probants tirés de l'examen de deux appareils.

L'appareil B produisait 2^k,25 d'acide monohydraté par mètre cube de chambres; l'appareil D 3^k,75 en été, 4 kilogrammes en hiver. L'appareil B avait pour le premier Gay-Lussac 5 mètres de cube utile par tonne de pyrites, pour le second 5^m,275. L'appareil D avait, pour ses deux Gay-Lussac, 15 mètres cubes par tonne de pyrite (marche d'été).

On a récupéré en acide nitreux par 24 heures :

	Appareil B.		Appareil D.	
	1 ^{er} Gay-Lussac.	2 ^e Gay-Lussac.	1 ^{er} Gay-Lussac.	2 ^e Gay-Lussac.
Hiver.	445 ^k ,270	83 ^k ,650	631 ^k ,400	77 ^k ,800
	437 ^k ,254	81 ^k ,053	473 ^k ,250	75 ^k ,070
	472 ^k ,475	83 ^k ,947	587 ^k ,440	75 ^k ,330
Été.	498 ^k ,250	87 ^k ,525	603 ^k ,250	78 ^k ,525
	469 ^k ,500	81 ^k ,860	580 ^k ,140	74 ^k ,200
	482 ^k ,150	91 ^k ,525	575 ^k ,325	69 ^k ,196
Moyenne	467 ^k ,482	84 ^k ,927	575 ^k ,134	75 ^k ,196

Ainsi le passage à travers un premier condenseur de très grande dimension laisse encore une perte atteignant environ un septième du nitrate à récupérer. On voit également qu'un Gay-Lussac de 19 mètres de hauteur utile est insuffisant pour retenir les produits nitreux. A la sortie du 2^e Gay-Lussac de l'appareil D, les gaz, vus sous une épaisseur de 0^m,75, étaient encore très nettement jaunes. A cet appareil, le second Gay-Lussac permettait de récupérer par jour

en moyenne l'équivalent de 168 kilogrammes de nitrate pur, soit 2,48 % de soufre, c'est-à-dire une quantité égale à la quantité de nitrate réintroduite par jour. D'après la teinte des gaz, il y a cependant encore une proportion très sensible de produits nitreux à la sortie du second Gay-Lussac.

Au reste, le tuyau de sortie des condenseurs de l'appareil D ayant une grande longueur, on y recueillait toutes les semaines de 100 à 130 litres d'un acide sulfurique marquant 57° à 58° B^e, très chargé de sulfate de plomb et contenant jusqu'à 18 grammes AzO^s par litre et 1,700 AzO^s. La température des gaz était comprise entre 25 et 30°. Cet acide, condensé en très petite quantité, était évidemment en équilibre de tension nitreuse avec l'atmosphère gazeuse où il était en suspension; d'après notre tableau de la page 165, il devait donc avoir une tension nitreuse voisine de 2 milligrammes AzO^s par litre d'air (mesuré à 0°). La teneur moyenne en oxygène à la sortie des chambres étant 4 %, le cube de gaz sortant des fours (mesuré à 0°) était sensiblement de 7000 litres par kilogramme de soufre brûlé : comme il en disparaît 12,5 % dans les chambres, le cube des gaz à la sortie était $7000 \times \frac{87,5}{100} = 6025$ litres par kilo-

gramme de soufre : donc à chaque kilogramme de soufre correspondait une perte de 12 grammes d'AzO^s = 26^{gr},6 AzO^s,NaO, soit 2,66 %. Ainsi, sans chercher d'autres causes de pertes, tout l'acide nitrique dépensé pour l'alimentation des chambres était représenté par les produits nitreux restant libres après le passage dans le Gay-Lussac.

Lorsque les dépenses sont plus élevées et atteignent 3 et 4 % du soufre brûlé, il se peut que d'autres causes de pertes entrent en jeu, et celles-là peuvent être corrigées ou évitées.

Ainsi, si les produits nitreux ne sont pas complètement oxydés en arrivant au condenseur, il se peut que, pendant le séjour très court fait par les gaz dans cet appareil, il reste encore un peu de bioxyde d'azote qui n'ait pas eu le temps de se réoxyder.

De même, s'il y a une quantité notable d'acide hyponitrique dans la dernière chambre, il est fort peu probable que cet acide ait le temps de se décomposer en acide nitreux et acide nitrique pendant son passage à travers le Gay-Lussac; il en résulte une perte : nous pensons que l'emploi bien compris du procédé Benker et Lasne permettrait de réduire cette perte, si elle était normale. C'est sans doute à la nécessité d'éviter la présence d'acide hyponitrique dans la dernière chambre qu'il faut attribuer la remarque que la meilleure marche ne correspond pas forcément au cas où les gaz sont les plus rouges à la sortie des chambres. Nous préférons beaucoup, dans nos appareils à grande production, avoir une teinte orangé clair.

Enfin, si les introductions de vapeur ne sont pas bien réglées et déterminent sur le parcours du cône de vapeur une dilution trop considérable de l'acide sulfurique, nous savons qu'il se forme un peu de protoxyde d'azote non réoxydable. Si, du reste, cet accident devient trop prononcé, le degré des gouttes intérieures s'abaisse, il ne peut plus se former d'acide nitrosulfurique, et la majeure partie des produits nitreux reste sous forme de bioxyde d'azote. La chambre devient pâle et on perd du bioxyde d'azote.

Du temps nécessaire à l'oxydation de l'acide sulfureux. — Il est maintenant clair que, l'oxydation de l'acide sulfureux ne pouvant se faire qu'après un grand nombre d'oxydations et de réductions successives des produits nitreux, il faut laisser les gaz en contact pendant un temps suffisant pour que le transport de l'oxygène soit effectué. De là nécessité d'emmagasiner les gaz dans des vaisseaux immenses.

Mais, d'autre part, nous avons vu qu'on peut activer l'oxydation en augmentant le taux des produits nitreux en circulation. Il n'y a donc pas de règle fixe pour déterminer la durée de contact des gaz, et par suite le volume des chambres. Celui-ci a été réduit déjà dans de notables proportions.

D'après M. Schwarzenberg, le volume des gaz contenu dans les chambres doit se renouveler en 5^h,45^m.

Depuis, on a admis que les réactions peuvent se passer en un temps plus court, et qu'il suffit de 1^m^a,2 de chambre pour 1 kilogramme de soufre brûlé en 24 heures, si l'on travaille avec tours de Glover et de Gay-Lussac et avec des pyrites suffisamment riches pour fournir des gaz à 8 % d'acide sulfureux : dans ce cas, la chambre devrait avoir un cube tel que les gaz s'y renouvellent en 2^h,45^m, en admettant qu'ils soient à 50° et saturés de vapeur d'eau.

Dans un des appareils que nous avons spécialement étudiés, la vitesse des réactions est encore plus grande, tout en correspondant à une marche très économique. En effet l'appareil complet a, en ajoutant le cube utile du Glover, soit 56 mètres cubes, au cube des chambres, une capacité de 4556 mètres cubes (à savoir 2357 mètres cubes pour la première chambre, 1286 pour la seconde, 859 pour la troisième), et nous avons vu qu'il suffit, l'hiver, à la combustion de 13000 kilogrammes de pyrites à 50 % de soufre : on doit donc compter que 1 kilogramme de soufre exige 0^m^a,700 de chambre seulement. Chaque kilogramme de soufre brûlé correspond dans cet appareil à un passage de 7000 litres de gaz (mesuré à 0° et sous la pression de 760 millimètres de mercure); il passe donc, à 0°, 7000 mètres cubes $\times \frac{13\ 000}{2} = 45\ 500$ mètres cubes par 24 heures. Or la température moyenne des gaz dans le Glover est $\frac{575 + 90}{2} = 232^\circ$, dans la première chambre 90°, dans la seconde 65°, dans la troisième 30°. Si nous négligeons, d'une part la condensation due à l'oxydation de l'acide sulfureux, d'autre part l'augmentation de volume due à la présence des produits nitreux, et si nous admettons qu'à l'intérieur de la première chambre l'acide marque 57°,5 B°, à l'intérieur de la seconde 51° B°, à l'intérieur de la troisième 48° B°, la durée du séjour des gaz dans l'appareil sera :

$$\frac{24^h}{45\ 500} \times \left[\frac{56}{2,281} + \frac{2357}{1,474} + \frac{1286}{1,279} + \frac{857}{1,119} \right] = 1^h,34^{\text{min}} (1).$$

Elle est donc trois fois et demie moindre que la durée admise par Schwarzenberg.

1. Voir le tableau de la page 72.

CHAPITRE VII

PROCÉDÉS DIVERS POUR LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

Les indications données ci-dessus sur le cube des chambres et sur tous leurs accessoires montrent combien est coûteuse l'installation d'un appareil ordinaire pour la fabrication de l'acide sulfurique. Aussi de nombreux procédés ont été proposés soit pour diminuer le cube des appareils, soit pour préparer l'acide par une méthode différente de celle que nous venons de décrire. On a cherché également à extraire le soufre d'autres matières premières.

Nous passerons en revue les principaux procédés proposés.

I. — PROCÉDÉS AYANT POUR BUT DE DIMINUER LE CUBE DES CHAMBRES

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que le cube des chambres est en définitive mal utilisé, et que la tête de la chambre est seule le siège de réactions intenses. La conclusion logique de ces observations est qu'on peut diminuer le cube des chambres en remplaçant la première chambre par deux plus petites ayant sensiblement ensemble un quart de volume en moins, de façon à refroidir les gaz dans leur passage de l'une à l'autre, mais il n'en est pas moins vrai que la queue de la chambre sera encore presque inactive.

Divers procédés ont été proposés pour augmenter énormément la faculté de production de l'appareil.

Les premiers ont pour but d'augmenter les réactions par une action de surface et par un mélange plus intime des gaz. Nous avons déjà vu que les gaz sont intimement mélangés, il n'y a donc rien à chercher de ce côté.

Procédé de Hemptine. — M. de Hemptine a proposé de remplir des tambours de touries pour augmenter notablement les surfaces.

Les fours, groupés circulairement, envoient les gaz dans une cheminée, dont le dessus est formé d'une chaudière fermée en plomb d'où pendent 100 tuyaux de plomb disposés comme ceux d'une chaudière Field. On envoie dans cette chaudière l'acide de la chambre mélangé avec celui du condenseur Gay-Lussac, et le mélange s'y dénitriifie sous l'influence de la chaleur cédée par les gaz et grâce à une injection de gaz sulfureux puisés dans la première chambre. L'acide sulfureux en excès, les vapeurs nitreuses et aqueuses dégagées, sont ramenés dans la première chambre par une injection de vapeur placée dans le tuyau

de communication. D'autre part, l'acide achève de se concentrer dans des chaudières spéciales, puis est refroidi et repasse sur les condenseurs.

L'appareil de fabrication proprement dit consiste en trois chambres en plomb de 5 millimètres, reposant dans une cuvette de lave ou de poterie, et remplies de 5200 bonbonnes présentant une surface de 7800 mètres carrés. Les trois chambres communiquent directement par de courts tuyaux.

L'acide nitrique est débité dans la première chambre au moyen d'un tourniquet et arrose les bonbonnes, mélangé avec une partie de l'acide sulfurique extrait. Il est probable que ce dernier est refroidi, sinon nous ne comprenons pas son usage.

M. de Hemptine, confondant avec une condensation la fabrication de l'acide sulfurique, estime que la présence de cette énorme surface mouillée doit favoriser la condensation.

Il n'est donc tenu compte, dans cet appareil, ni de la chaleur dégagée par les réactions, qui serait à elle seule suffisante pour tout arrêter, comme nous l'avons vu, ni de la nécessité, alors inconnue du reste, de créer des différences de température ou de concentration pour permettre des réductions et des oxydations successives des produits nitreux.

Ce procédé n'a jamais été mis en pratique, mais *a priori* il n'eût pu conduire qu'à un échec.

Procédé Thyss. — M. J.-J. Thyss a breveté en juin 1884 un procédé assez semblable au précédent, et qui a fait un certain bruit dans le monde industriel.

L'appareil Thyss consiste en un four à soufre, suivi d'une tourelle en fonte contenant les marmites à nitrate et refroidie par un courant d'air. De là les gaz sulfureux et nitreux mélangés d'air passent successivement dans deux tambours cubiques ayant 3^m,50 de côté, soit chacun 42^m3.

A la sortie du second tambour, les gaz entrent, par la partie supérieure, dans une colonne ayant pour section 0^m,86 + 0,95 et pour hauteur 3 mètres, dans laquelle sont superposés, à un intervalle de 45 millimètres, 24 plateaux de plomb percés chacun de 1750 trous d'un centimètre, de façon que les vides d'un plateau correspondent aux pleins des deux voisins. Ensuite les gaz s'échappent par le bas de la colonne pour passer dans une colonne vide ayant 0^m,50 de largeur, dans laquelle arrive un jet de vapeur. L'ensemble de ces deux colonnes constitue ce que nous appellerons un élément de la batterie. Dans un appareil installé à Bakou (Caucase), il y avait 6 éléments, soit 12 colonnes. Enfin les gaz sont aspirés par un appareil Kœrting et refoulés dans l'atmosphère.

Au dire de l'auteur, on ne trouverait à la sortie ni SO² ni AzO³.

Ainsi tout l'acide sulfureux serait oxydé, et les vapeurs nitreuses complètement transformées en acide nitrique et bioxyde d'azote (s'il en était ainsi le voisinage d'un tel appareil serait peu agréable).

Tous les acides repassent par les tambours.

Dans le premier tambour, dont le ciel est réchauffé par les petites eaux des vases de platine, l'acide marquerait 56° B., dans le second 55° B., dans les

huit premières colonnes 52 à 53° B., dans la 9^e 40° B., dans la 10^e 25° B., dans la 11^e 10° B., dans la 12^e 2° B.

L'acide des dernières colonnes est donc fortement chargé d'acide nitrique, et cependant M. Thyss affirme que l'on ne constate pas d'attaque du plomb. Le fait annoncé est pour le moins extraordinaire.

Les acides des différentes colonnes ont au moins une température de 50°.

Voici quel serait, d'après M. Thyss, le rendement d'une marche de trois mois avec deux appareils :

Soufre pur employé.	424 754 kilogr.
Nitrate à 95° dépensé	35 526 = 31 660 ⁵ nitr ^{ate} pur
Acide à 53° obtenu	1 885 425
On en déduit : SO ³ ,HO correspondant	1 265 255
Soufre équivalent.	412 514
Soufre perdu.	12 240 = 2,89 %
Nitrate pur % de soufre brûlé.	7,45
Nitrate pur % de SO ³ ,HO produit.	2,50

Les colonnes garnies avaient un cube de 30 mètres cubes, les colonnes vides un cube de 15 mètres. La production par mètre cube de colonnes garnies, en ne tenant pas compte des colonnes vides, était 223 kilogrammes SO³,HO, et par mètre cube de colonnes pleines et vides, 144 par vingt-quatre heures.

Ces résultats sont à coup sûr très remarquables ; mais, comme aucun industriel n'est allé les contrôler, à notre connaissance, nous sommes autorisés à chercher un moyen de les vérifier.

Prenons donc la production indiquée et admettons même que toutes les colonnes agissent d'une façon identique. Chaque colonne pleine produira $144 \times 30 = 4320$ kilogrammes de SO³,HO par vingt-quatre heures, soit 180 kilogrammes par heure. Or la production de 49 kilogrammes d'acide sulfurique sous forme d'acide à 56° aux dépens de l'oxygène et de l'acide sulfureux absorbant 32 000 calories environ¹, chaque colonne développera par heure $\frac{32000 \times 180}{49} = 113\,469$ calories, qui devront être émises par les 10^m4,86 de paroi ; ce qui correspond à un rayonnement de 10 450 calories par mètre carré et par heure.

Or, appliquant la loi de Dulong et Petit, et admettant que la paroi de plomb rayonne comme le noir de fumée, nous aurons, la température extérieure étant 0° :

$$10450 = 124,72 \times 4 (1,0077^t - 1) + 0,552 \times 2,13 t^{1,255},$$

t étant la température du plomb : on trouve que la température de la paroi doit dépasser 600 degrés, c'est-à-dire que le plomb serait fondu pour une production bien inférieure à la production indiquée. Or, nous avons admis que

1. Il n'y a pas ici à tenir compte des chaleurs de réduction des produits nitreux, puisqu'ils sont constamment régénérés.

toutes les tours travaillaient de la même façon, tandis que les chiffres même fournis par l'inventeur indiquent que la production dans les dernières tours est faible, donc nous devons à fortiori conclure que les résultats indiqués sont fort sujets à caution.

Au reste, un appareil installé à Nantes d'après ce brevet a conduit à un échec complet : il n'a rien produit du tout, tant la température était élevée.

Procédé E. Sorel. — Dans un brevet au mois d'août 1886, l'auteur a proposé également la substitution de tours à la partie moyenne des chambres, mais dans un but complètement différent. La théorie du procédé est fondée sur les phénomènes de dissociation qu'il a observés lorsque l'acide sulfurique nitreux est mis en présence de l'acide sulfureux, d'oxygène et de vapeurs nitreuses, et dont il a été déjà question plusieurs fois ci-dessus.

Nous avons vu (page 358) que l'oxydation de l'acide sulfureux dans les premières parties d'une chambre suit presque exactement la loi : $\frac{\sigma}{100} = \left(\frac{\varphi}{100}\right)^{\frac{1}{2}}$, mais qu'à partir du milieu de la première chambre environ, la transformation se ralentit brusquement : nous avons montré que ce ralentissement se produit lorsqu'il ne peut plus se former à l'intérieur de la chambre une assez grande quantité d'acide sulfurique concentré pour maintenir le brouillard intérieur à un degré de concentration tel qu'il soit capable de dissoudre de l'acide nitrososulfurique en quantité notable malgré la température élevée de la chambre (page 364). D'autre part, nous avons vu que la vitesse de transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique est, d'une façon générale, proportionnelle à la quantité de produits nitreux en roulement dans l'appareil (page 349).

Ainsi, pour chaque température, la vitesse de transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique est proportionnelle au taux d'acide sulfureux et au taux de produits nitreux qui peuvent être réoxydés dans l'élément de longueur considéré.

Nous avons montré, d'autre part (page 170) que dans le voisinage de la température de 80°, la présence de l'acide sulfureux n'empêche pas l'acide sulfurique marquant 56 à 60° B. de dissoudre de l'acide nitrososulfurique et par suite de déterminer l'oxydation des produits nitreux, s'il y a au moins 2 équivalents d'oxygène pour 1 d'acide sulfureux, et si le taux de produits nitreux contenus sous forme d'acide nitreux ou de bioxyde d'azote et d'oxygène dans l'atmosphère dépasse la quantité de produits nitreux que le même acide sulfurique peut abandonner à la même température.

Si le degré de l'acide vient à s'abaisser, le dégagement de produits nitreux a lieu.

Si donc on met artificiellement en contact avec l'atmosphère une quantité d'acide sulfurique concentré capable de porter à 57° B. au moins le degré de l'acide existant dans cette atmosphère, on fixera des produits nitreux jusqu'à ce que la tension des produits nitreux dans le gaz devienne égale à la tension de dissociation des produits nitreux pour la température de l'atmosphère. Si, ensuite, dans une couche voisine on introduit de l'eau dans cet acide, il se

diluera dans cette seconde zone et abandonnera de l'acide nitreux qui oxydera l'acide sulfureux : l'oxydation de l'acide sulfureux déterminera une élévation de température qui viendra encore hâter la réduction.

Concevons donc une colonne garnie intérieurement d'un empilage tant plein que vide de matériaux réfractaires à l'acide sulfurique chaud, et faisons couler à la partie supérieure de cette colonne de l'acide sulfurique à 60-62° B., et arriver par le bas un courant gazeux chargé d'acide sulfureux, d'un excès d'oxygène, de vapeur d'eau et de produits nitreux. Supposons que ce mélange ait été refroidi à une température de 60 à 75°.

Les deux courants traversant la colonne en sens contraire, l'acide sulfurique introduit s'échauffera et se diluera.

Dans les couches supérieures, refroidies et desséchées par sa présence, le bioxyde d'azote pourra s'oxyder et se dissoudre à l'état d'acide nitreux, jusqu'à ce que la dissolution ait acquis une certaine tension qu'elle ne pourra dépasser. Par suite, une fois le régime permanent établi, il sortira de la colonne un mélange gazeux dont la richesse pourra atteindre une limite déterminée, dépendant de la température et du degré de l'acide, mais qui peut être considérable : ainsi les réactions pourront encore se poursuivre plus loin.

Plus bas, l'acide sulfurique s'échauffera et deviendra plus étendu, une partie de l'acide nitreux fixé dans les couches supérieures ne pouvant plus rester en dissolution, sera mis à la disposition de l'acide sulfureux et se réduira à l'état de bioxyde d'azote, corps qui, presque insoluble dans l'acide sulfurique, repassera dans le courant gazeux qu'il enrichira et viendra s'oxyder et se fixer dans les couches supérieures.

L'acide descendant toujours, cédera encore de l'acide nitreux qui remplira le même rôle, et enfin arrivé dans les couches inférieures sera complètement dépouillé de produits nitreux, si la tension de la vapeur d'eau est convenable.

L'acide sulfurique concentré ainsi introduit joue donc un double rôle, celui de réfrigérant et celui d'agent permettant la réoxydation des produits nitreux. Mais, comme toute dissolution de l'acide nitreux dans l'acide sulfurique d'une densité comprise entre 57 et 60° a une tension de dissociation, ou plutôt de décomposition, très sensible, une fois le régime permanent établi, les gaz auront la même teneur en produits nitreux à l'entrée et à la sortie; seulement il se sera établi entre le haut et le bas de la colonne un état d'équilibre différent de celui qui existait auparavant dans le courant gazeux.

Un certain stock des gaz nitreux sera capté, *sous forme d'acide nitreux*, pour s'accumuler entre la zone supérieure et la zone inférieure de la colonne. Par suite, la quantité de produits nitreux oxydés, et mis à la disposition de l'acide sulfureux, contenus entre ces deux zones, sera plus grande que dans le courant gazeux à son entrée et à sa sortie, et, d'après la remarque faite ci-dessus, le taux d'acide sulfurique fabriqué sera augmenté proportionnellement.

Mais, comme à cet accroissement correspond une augmentation considérable de la température des gaz, la surface rayonnante des parois serait insuffisante pour dissiper la chaleur dégagée. Il ne convient donc pas d'appliquer ce procédé dans les parties antérieures de la chambre, où les réactions peuvent déjà être

très intenses. Des considérations économiques mènent à la même conclusion. On ne doit donc employer ces tours qu'à partir de la région où les réactions se ralentissent : c'est-à-dire conserver un tambour de tête égal à la moitié de la première chambre du type actuel d'appareils. De plus, il convient de limiter la hauteur de chaque colonne, et de soumettre, dans les tuyaux de communication reliant une colonne à la suivante, les gaz à une influence réfrigérante, obtenue soit par le contact de l'air, soit par une affusion d'eau.

Le nouveau type d'appareils consisterait donc en une batterie de fours, un Glover représentant comme cube total $0^{\text{m}^3},4$ pour 100 kilogrammes de soufre brûlé par vingt-quatre heures, et une chambre de tête, représentant 15 à 20 mètres cubes pour 100 kilogrammes de soufre brûlé par vingt-quatre heures.

A la suite de cette chambre qui produirait beaucoup, ainsi que nous l'avons montré ci-dessus par quelques exemples (la production atteint de 12 à 13 kilogrammes SO_3, HO par mètre cube dans l'appareil D de l'Oseraie), les gaz pénétreraient dans un tuyau où on les refroidirait jusqu'à 60° environ : la condensation de vapeur ainsi produite diluerait l'acide concentré et nitreux entraîné par le courant gazeux, et déterminerait une oxydation rapide de l'acide sulfureux, comme nous l'avons montré page 388. Le tuyau aboutirait au bas d'une première colonne; une injection de vapeur disposée dans ce tuyau aiderait au tirage et fournirait l'eau nécessaire aux réactions. Après avoir traversé la première colonne, les gaz traverseraient un second tuyau pour s'y refroidir et recommencer à réagir dans une seconde et ainsi de suite.

Étudions ce qui va se passer dans un appareil ayant la marche de l'appareil D de l'Oseraie, que nous avons plus spécialement étudié dans cet ouvrage. Le Glover aura, supposons-nous, la même capacité, et la chambre de tête aura 1125 mètres cubes, le stock nitreux sera tel qu'il y aura 14 milligrammes AzO^5 par litre de gaz mesuré à 0° et 760 millimètres.

Dans le Glover on produira 4345 kilogrammes SO_3, HO , soit 23 % de la production totale.

Dans la première chambre réduite, on aura 0,70 % de la production restante, soit 9905 kilogrammes; le taux d'acide sulfureux restant à oxyder sera donc : $100 \times 0,77 \times 0,30 = 23$ % du taux primitif.

Dans la première colonne, les gaz sortant avec 14 milligrammes AzO^5 par litre, sont capables de porter à 14 grammes par litre (voy. p. 171) la richesse en acide nitreux de l'acide à 57°B. à une température de 50° , si le taux d'oxygène est convenable. Mais le même acide dilué à 54°B. et porté par les réactions à 90° peut fournir 109 milligrammes AzO^5 par litre de gaz; on peut donc établir dans la colonne une tension moyenne de 62 milligrammes AzO^5 par litre de gaz, c'est-à-dire créer une tension égale à 4,4 fois la tension des gaz à l'entrée; dans ce cas, la vitesse d'oxydation actuelle rapportée à la vitesse initiale sera :

$$4,4 \times 0,23 = 1,012.$$

C'est-à-dire qu'au lieu d'avoir une suppression presque absolue de production dans 1000 mètres cubes, comme dans l'appareil actuel, on peut arriver dans

la première colonne à produire par mètre cube autant que dans la partie active du Glover; et, comme l'introduction d'acide froid dans le haut de la colonne permet d'absorber une quantité considérable de chaleur et de maintenir l'acide dans des conditions propres à la fabrication, on ne se heurte à aucune impossibilité matérielle.

Ceci suppose un très fort écoulement d'acide à 60° sur les colonnes; mais il est à noter que tout l'acide formé dans la partie supérieure concourt pour sa part avec l'acide introduit à l'alimentation en acide nitreux des couches inférieures.

Un pareil calcul appliqué aux colonnes successives montre que l'on peut arriver avec un nombre très limité de colonnes à remplacer, sans danger et économiquement, toute la partie peu active des chambres, c'est-à-dire les trois quarts du cube d'un appareil ordinaire.

2. — PROCÉDÉS AYANT POUR BUT DE SUPPRIMER LES CHAMBRES DE PLOMB

MM. Mac-Dougal et Rawson¹ ont proposé de faire circuler le mélange d'air, d'acide sulfureux et de vapeurs nitreuses dans une série de flacons de Woolf, à l'encontre d'un courant de liquide qui serait à l'entrée de l'acide nitrique et à la sortie de l'acide sulfurique. Ce que nous avons déjà dit, d'après Weber, sur ces réactions, nous paraît suffisant. La seule façon pratique d'appliquer cette idée se trouve réalisée par la tour de Glover, qui est bien loin de fournir la production totale d'un appareil.

Nous ferons la même observation au sujet du brevet de M. Hunt² qui veut faire passer l'acide sulfureux et l'air à travers une tour garnie de coke sur laquelle ruisselle de l'acide sulfurique nitreux. Cette idée, suggérée déjà par Gay-Lussac, est commune à M. Hunt et à M. de Hemptinne. M. Persoz³ propose de faire barboter l'acide sulfureux dans de l'acide nitrique étendu de 4 à 6 volumes d'eau et chauffé à 100°, ou dans une solution d'un nitrate dans l'acide chlorhydrique et de revivifier, au contact de l'air et de l'eau, les gaz nitreux dans une tour.

L'appareil a été monté sur une grande échelle; il consistait en vastes auges de grès disposées en gradins, recouvertes d'un dôme de plomb, contenant la liqueur nitrique. On faisait déboucher, dans l'auge inférieure, un tuyau de grès percé d'un grand nombre de trous, qui débitait l'acide sulfureux, mélangé d'un dixième de son volume d'air. Cette idée n'a pas eu de suite.

MM. Verstraet et Susini ont proposé la même solution.

M. Pétrie⁴ a proposé une solution analogue.

M. Kuhlmann père a également conseillé de brûler l'acide sulfhydrique dégagé des marcs de soude, et de le faire passer dans de l'acide nitrique.

1. Brevet anglais, 21 novembre, 1848.

2. Brevet anglais, 11 août, 1855.

3. *Technologiste*, 17, p. 461; *Wagner's Jahresbericht*, 1856, p. 54.

4. Brevet anglais, 11 août 1860.

3. — PROCÉDÉS FONDÉS SUR LES ACTIONS CATALYTIQUES

Wöhler a constaté en 1852 que l'oxyde de fer, faiblement chauffé dans un courant d'acide sulfureux et d'air, détermine lentement une combinaison de ces deux corps.

Nous avons vu que nombre de corps métalliques ou de composés métalliques jouissent de la même propriété.

Des essais furent tentés à l'usine d'Oker pour utiliser industriellement ces phénomènes; mais on constata que la réaction était trop lente, et que les fumées d'acide anhydre obtenues, mélangées à un énorme volume de gaz inertes, sont d'une condensation très difficile.

M. Kuhlmann père fit de même des essais infructueux en employant le noir de platine chauffé au rouge naissant. Il reconnut en outre que le pouvoir de ce corps s'affaiblit très rapidement. Malgré ces succès, de nombreux essais ont été tentés dans la même voie en changeant la nature du corps poreux.

En 1848, Schneider brevetait l'emploi de la pierre ponce, agissant au rouge. En 1854, M. Pétrie¹ proposait le quartz chauffé à 500° dans des tubes en fer émaillé.

Blondeau a de même préconisé l'argile calcinée, Schmerfahl et Bouck l'amiante.

Nous reviendrons d'ailleurs sur ce sujet à propos de la fabrication de l'acide solide.

4. — PROCÉDÉS FONDÉS SUR L'ACTION OXYDANTE DU CHLORE

En 1854², M. Haehner a breveté l'emploi du chlore. On sait qu'en effet, en présence de l'eau, soit liquide, soit en vapeurs, le chlore et l'acide sulfureux donnent de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique que l'on pourrait séparer par distillation.

Le même procédé fut une seconde fois breveté par M. Mac-Farlane. Il portait à la température du rouge un mélange d'un équivalent de pyrite de fer et d'un équivalent de sel marin avec quatre équivalents de sesquioxyde de fer. Dans cette réaction, il se dégage au début de l'acide sulfureux; puis, quand la température est plus élevée, du chlore. Si donc on a simultanément deux fours chargés du mélange, l'un encore à la première phase, l'autre déjà dans la seconde, il suffit de mettre les gaz dégagés en contact et de faire intervenir la vapeur d'eau.

5. — PROCÉDÉS FONDÉS SUR LA DÉCOMPOSITION DES SULFATES

Les bisulfates alcalins dégagent, sous l'action de la chaleur, un équivalent

1. Brevet anglais, 1^{er} novembre 1852.

2. Brevet anglais. 28 mars 1854.

d'acide sulfurique. Cette réaction peut être utilisée pour la production de l'acide fumant. Mais on ne peut songer à l'employer pour faire de l'acide ordinaire, puisque ce produit sert précisément à leur fabrication.

Le sulfate de sesquioxyde de fer se décompose à chaud en cédant tout l'acide sulfurique qu'il contient : on emploie cette réaction pour produire de l'acide fumant. Mais, comme les schistes pyriteux ne s'oxydent que très lentement, il ne serait pas praticable de fonder là-dessus la fabrication de quantités considérables d'acide ordinaire.

Le sulfate d'alumine naturel est aussi assez rare, et se décompose d'ailleurs plus facilement que le précédent en acide sulfureux et oxygène.

La rareté des autres sulfates métalliques les rend à *fortiori* encore moins utilisables.

Les seuls sulfates naturels très abondants sont celui de soude et celui de chaux.

Le sulfate de soude, bien qu'abondant, est jusqu'ici d'une extraction assez coûteuse pour qu'on préfère le fabriquer directement, sauf dans quelques cas exceptionnels.

Le sulfate de chaux n'est pas industriellement décomposable par la chaleur, mais il existe divers moyens pour déplacer son radical acide.

Production d'acide sulfureux au moyen du gypse. — M. Tilghman a breveté¹ un procédé fondé sur la réaction, à la température du rouge, de la vapeur d'eau sur le sulfate de chaux. Ce corps se décompose partiellement en acide sulfureux, oxygène et traces d'acide sulfurique, tandis qu'il reste de la chaux.

En 1854, M. Kuhlmann a expérimenté le procédé Cary-Mautrand, basé sur la réaction de l'acide chlorhydrique gazeux et sec sur le gypse à la température du rouge. Il se forme dans ce cas du chlorure de calcium, et il se dégage un courant d'acide sulfureux et d'oxygène accompagné d'acide sulfurique. Dans l'état actuel de l'industrie, on se demande où l'on puiserait l'acide chlorhydrique.

M. Siemens² a proposé de faire passer de la vapeur d'eau sur un mélange fondu de sulfate de chaux et de sel marin par parties égales. Il reste du bisulfure de calcium avec un peu de sulfure, de sulfite et d'hyposulfite, et il se dégage de l'acide sulfureux, de l'acide sulhydrique et de l'acide chlorhydrique. On décompose l'acide sulhydrique en le faisant passer avec de l'acide carbonique sur le bain liquide. Il se produit, dans cette réaction, de violents soubresauts et des entraînements considérables de matières qui bouchent les tuyaux de dégagement.

M. Butf a fait remarquer que la réaction est probablement effectuée par le fer des appareils³.

M. Kuenzi⁴ a proposé de fondre du gypse avec du sable quartzeux ou avec de

1. Brevet anglais, 1^{er} février 1847.

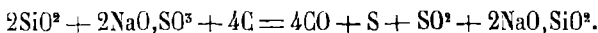
2. *Dingler's Journal*, 169, p. 207.

3. *Wagner's Jahresbericht*, 1864, p. 170.

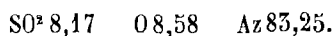
4. *Wagner's Jahresbericht*, 1858, p. 95

l'argile pour obtenir, d'une part une matière vitrifiable, et de l'autre un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène.

Des essais analogues ont été faits pour utiliser le soufre entrant dans la composition pour verre¹ :

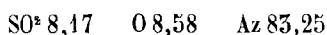


Mais il y a un tel excès d'oxyde de carbone que le mélange gazeux est inutilisable dans les chambres :



Production d'hydrogène sulfuré, au moyen du gypse. — M. Cary-Mautrand a proposé un second procédé, basé comme le premier sur l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, mais cette fois en présence du charbon². Il se forme dans ce cas du chlorure de calcium et il se dégage un mélange d'oxyde de carbone, d'hydrogène sulfuré et de vapeurs de soufre.

M. Köhnel propose de réduire le gypse par le charbon et de décomposer par l'acide carbonique le sulfure de calcium. On brûlerait l'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux irait aux chambres; on obtient bien théoriquement un mélange gazeux convenable :



mais ce mélange serait forcément étendu d'une quantité notable d'acide carbonique, corps qui, pour une raison encore inexpliquée, gêne particulièrement les réactions qui ont leur siège dans les chambres.

Nous savons que de nombreux essais du même genre ont été faits pour extraire le soufre des marcs de soude et le brûler. Le procédé Schaffner et Helbig paraît seul avoir fourni de bons résultats.

Extraction directe de l'acide sulfurique du gypse. — M. Shanks a breveté³ un procédé proposé par M. de Seckendorf, basé sur une double décomposition entre le sulfate de chaux et le chlorure de plomb à la température de 75°. On obtient du sulfate de plomb et du chlorure de calcium. En mélangeant 4 équivalents de ce sulfate de plomb avec 5 d'acide chlorhydrique à 21° B., on régénère, à la même température de 75°, le chlorure de plomb initial; il reste en dissolution de l'acide sulfurique étendu et de l'acide chlorhydrique en excès. Le liquide est décanté et concentré, et on condense l'acide chlorhydrique distillé.

M. Margueritte⁴ décompose le phosphate de plomb par l'acide chlorhydrique. Il obtient du chlorure de plomb et de l'acide phosphorique, qui, calciné avec

1. Campagne de Saint-Gobain (brevet français 1874).

2. Barreswill et Girard, *Dict. de ch. industr.*, I, p. 37.

3. Brevet anglais, 9 octobre 1854.

4. Brevet anglais, 22 décembre 1854.

du gypse, donne du phosphate de chaux et de l'acide sulfurique anhydre. Le phosphate de chaux et le chlorure de plomb régénèrent à l'ébullition du phosphate de plomb qui peut servir à une nouvelle réaction. Mais on perd à chaque opération un équivalent d'acide chlorhydrique sous forme de chlorure de calcium.

En résumé, tous les procédés que nous venons de passer en revue sont déjà anciens, et aucun n'a réussi à se substituer à celui que nous avons décrit d'abord.

Les travaux récents ont tous rapport au perfectionnement de ce dernier ; on s'est attaché à améliorer le grillage, à utiliser le mieux possible le cube des appareils, et à diminuer la dépense des produits nitreux.

Le lecteur a pu se rendre compte des grands progrès réalisés dans cette voie.

LIVRE IV

CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

CHAPITRE PREMIER

PURIFICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

Le livre précédent a été consacré à l'étude des procédés employés à la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique. Nous avons vu que la liqueur acide ainsi obtenue et généralement connue sous le nom d'acide des chambres est loin d'être concentrée ; elle titre généralement de 51 à 55° B.

Cette liqueur contient toujours une partie des impuretés contenues dans les matières premières, et des composés métalliques provenant de l'attaque des parois. Généralement la présence des matières étrangères ne gêne pas pour l'emploi de l'acide. Il est des cas cependant où l'on est obligé de faire subir une purification à l'acide des chambres avant de le livrer au commerce. Si l'on doit le concentrer, la purification précède la concentration.

Les impuretés que l'on rencontre le plus souvent sont : les acides de l'arsenic, ceux de l'azote, l'acide sulfureux, le fer, le plomb, le cuivre, l'alumine, la chaux, le sélénium, l'oxyde d'antimoine, le thallium.

Nous empruntons à MM. Lunge et Naville¹ trois analyses qui donnent une idée des quantités de matières étrangères contenues dans 100 grammes d'acide ordinaire : les analyses *a* et *b* sont dues à Kuhlemann², elles ont été faites sur l'acide de deux usines du Harz : l'analyse *c* a été faite par M. Naville sur l'acide de l'usine de Plan d'Aren :

	<u><i>a</i></u>	<u><i>b</i></u>	<u><i>c</i></u>
Arsenic	0,0088	0,0174	0,011
Antimoine	0,0594	traces	»

1. *Fabrication de la soude*, t. I, p. 350.
2. *Wagner's Jahresbericht*, 1872, p. 266.

	α	b	c
Cuivre	0,0013	»	»
Fer.	0,0081	?	0,019
Zinc.	0,0087	»	»
Plomb.	traces	0,0231	0,008
Acide sulfureux. . . .	»	»	traces

Naturellement, la quantité des impuretés contenues dans un kilogramme d'acide dépend à la fois de la nature du minerai et de la disposition des appareils.

Il va sans dire que l'acide sulfurique obtenu au moyen du soufre est plus pur que celui qu'on fabrique en brûlant des sulfures métalliques : en particulier, il ne contient presque jamais d'arsenic ; c'est pour cela qu'on en prépare encore malgré le prix élevé auquel il revient, pour la fabrication des produits pharmaceutiques ou alimentaires.

Un certain nombre d'impuretés n'ont qu'une importance minime dans la plupart des fabrications.

Ainsi il est rare qu'on ait besoin d'éliminer le plomb. Dans ce cas, on se contente de diluer l'acide et le sulfate de plomb se sépare¹ : le sélénium est de même sans inconvénient à moins qu'il ne s'agisse de raffiner l'or : dans ce cas on serait exposé à dissoudre une quantité sensible du métal précieux à la faveur de l'acide sélénieux.

Le fer présente un inconvénient sérieux dans la fabrication de l'acide concentré, parce qu'il se sépare, dans le vase de platine, à l'état de petits cristaux très durs ou de croûtes adhérentes de sulfate anhydre de peroxyde de fer : ces cristaux usent les vases, les croûtes les font brûler et arrivent à obstruer les tuyaux d'écoulement.

L'acide nitreux doit être éliminé pour la vente aux fabricants d'acides gras, et pour la concentration de l'acide dans les vases de platine.

L'arsenic, avons-nous dit, peut présenter des inconvénients sérieux : Il se réunit, il est vrai, en partie dans les manches des fours, mais le restant arrive dans les chambres où il se condense, et l'acide arsenical obtenu répartit cette matière vénéneuse dans les divers corps fabriqués.

M. A. Smith a essayé de suivre l'arsenic dans les divers produits que l'on obtient dans l'industrie de la soude : mais il y a dans plusieurs dosages des exagérations qui ne permettent pas de prendre le travail au sérieux.

M. Hjelt² a recherché l'arsenic dans l'acide fabriqué en brûlant de la pyrite d'Espagne à 0,91 % d'arsenic : il a trouvé pour 100 parties de SO_3H_2 pur :

Dans les résidus de pyrites	0,19.
Dans l'acide du Glover	0,551 dont 0,041 à l'état de AsO_3 .

1. Il ne faut pas confondre le trouble blanc produit par la précipitation du sulfate de plomb avec le dégagement de bulles gazeuses, qui a lieu quand on ajoute de l'eau aérée à de l'acide plus ou moins concentré.

2. *Dingler's Journal*, 226, p. 174.

Dans l'acide des chambres	0,202	dont 0,040 à l'état de AsO_3 .
— de la dernière chambre	0,019	
— du Gay-Lussac	0,341	» 0,152 »

Il n'a pas trouvé d'arsenic dans le sulfate et le chlorure de chaux obtenus dans l'usine, ce qui se comprend aisément : l'acide de la cuvette du four à sulfate en contenait 0,066 %, et celui de la calcine 0,014 %.

Ainsi deux des principaux produits dérivés des pyrites : la soude et les chlorures sont à peu près purs d'arsenic, mais ce corps vénéneux se trouve en quantité très sensible dans l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique.

Il y a donc danger à employer ces acides non purifiés dans la fabrication directe ou indirecte des produits alimentaires, ou de matières colorantes organiques servant à teindre des sucreries, des sirops ou des vins, de même pour la préparation de produits pharmaceutiques comme les acides tartrique, citrique, phosphorique, etc.

De même l'arsenic est un inconvénient sérieux dans la fabrication du chlore par le procédé Deacon.

Quand l'acide sulfurique doit être employé au décapage des tôles pour l'étamage, l'arsenic peut causer des pertes sérieuses, parce qu'il se dépose sur le fer à l'état d'arsenic métallique et forme des taches noirâtres sur lesquelles l'étain n'adhère pas¹.

Dans la fabrication du sulfate d'ammoniaque, l'acide sulfurique arsenical donne un produit jaunâtre, coloré sans doute par du sulfure d'arsenic éminemment vénéneux.

ÉLIMINATION DE L'ARSENIC.

¹ *Elimination partielle au moyen de chambres à dépôt.* — L'arsenic qui s'échappe des fours à pyrite est presque entièrement sous forme d'acide arsénieux. Il tend donc à se condenser dans les parties refroidies de la conduite des gaz, et l'on peut déjà abaisser notablement le titre arsenical de l'acide en interposant de vastes chambres à poussière entre les fours et les chambres.

M. Bode assure qu'à l'usine de Freiberg on a abaissé la teneur de l'acide en arsenic de 0,5 à 0,25 % en augmentant la capacité des chambres de dépôt.

Quelquefois on tire à part l'acide d'un premier tambour dans lequel presque tout l'arsenic s'accumule : ce procédé peut être très efficace. M. Naville² rapporte que le tambour de tête d'un appareil de Plan d'Aren se chargea en quelques semaines d'une telle quantité de boues arsénifères que les tuyaux se bouchèrent, et que la cascade se remplit. Ce tambour fut transformé en chambre de dépôt, et l'on en retire de la poussière contenant de 75 à 80 % d'acide arsénieux pur.

² *Elimination de l'arsenic par distillation de l'acide.* — MM. Bussy et Buignet³

1. Hofmann's Report by the Juries, 1862, p. 12.

2. Fabrication de la soude, t. I, p. 335.

3. Journal de pharmacie et de chimie, 1865, t. XXXIV, p. 177.

ont proposé d'oxyder l'acide arsénieux contenu dans l'acide sulfurique au moyen d'acide nitrique, de façon à le changer en acide arsénique qui est fixe, de détruire ensuite les produits nitreux par le sulfate d'ammoniaque, et de distiller l'acide. L'acide arsénique reste dans le résidu de la distillation.

Contrairement à l'assertion de ces deux savants, M. Blondlot estime que le sulfate d'ammoniaque peut réduire de nouveau une partie de l'acide arsénique, et conseille d'employer comme oxydant le permanganate de potasse ou le bioxyde de manganèse. M. Maxwell-Lyte recommande l'emploi du bichromate de potasse à 100° après destruction des produits nitreux par l'acide oxalique à 110°.

Ces procédés de purification se prêtent peu à la pratique industrielle à cause des dangers que fait courir la distillation de l'acide sulfurique, et de la lenteur avec laquelle il faut conduire l'opération pour qu'il n'y ait pas de projections.

3° Élimination de l'arsenic à l'état de chlorure. — Si l'on détermine au sein de l'acide à purifier la réduction de l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux, puis qu'on fasse passer dans le liquide chauffé vers 150° de l'acide chlorhydrique, on formera du chlorure d'arsenic $AsCl_3$ qui distille à 155°, température à laquelle l'acide sulfurique n'émet encore que de la vapeur d'eau.

La réduction peut se faire en ajoutant à l'acide un peu de charbon : il se dégage de l'acide sulfureux qui ramène l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux, pendant que passe l'acide chlorhydrique. L'excès de celui-ci est ensuite éliminé par un courant d'air.

On peut aussi produire l'acide chlorhydrique au sein du liquide en y projetant du chlorure de sodium préalablement réduit en plaques par fusion ou mieux encore du chlorure de baryum.

4° Élimination de l'arsenic à l'état de sulfure. — On préfère généralement précipiter l'arsenic à l'état de sulfure, ce qui permet d'éliminer en même temps le plomb, le sélénium, l'antimoine, les acides sulfureux, nitreux et nitrique.

Mais, comme l'acide sulfurique concentré détruit l'hydrogène sulfuré, avec production de soufre, on opère sur de l'acide marquant au plus 52° B.

L'acide arsénieux se précipite plus vite que l'acide arsénique, parce que celui-ci doit être d'abord réduit par le réactif même.

On peut produire l'hydrogène sulfuré soit à part, soit au sein du liquide.

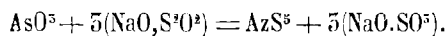
Ce dernier procédé est employé dans plusieurs usines françaises.

M. Dupasquier a proposé l'emploi du sulfure de baryum, qui présente l'avantage de ne pas introduire de matières solubles dans l'acide. Le réactif est obtenu facilement en calcinant à l'abri de l'air un mélange de sulfate de baryte et de charbon broyé avec de l'huile.

Pour certains usages spéciaux, où la présence d'un peu de sulfate de fer est sans inconvénient, par exemple pour le décapage des tôles destinées à la fabrication du fer-blanc, on peut employer le sulfure de fer finement pulvérisé.

Le sulfure de sodium s'emploie également, mais a le défaut d'introduire du sulfate de soude dans l'acide.

Dans un certain nombre d'usines, on emploie, suivant M. Thorn¹, les hyposulfites à la place des sulfures, qui ont l'inconvénient d'être déliquescents. On recourt soit à l'hyposulfite de soude, soit à celui de baryte, qui a le défaut d'être un peu plus coûteux, mais dont, par contre, la base est presque insoluble dans l'acide sulfurique. On obtient ce réactif en traitant l'hyposulfite de soude par le chlorure de baryum. L'équation suivante rend compte de la réaction :



L'acide sulfureux réduisant l'acide arsénique, la précipitation peut être complète.

On chauffe l'acide à traiter jusqu'à 70° ou 80°, puis on y ajoute l'hyposulfite par petites portions, et, si le travail est bien fait, c'est à peine s'il se dégage de l'acide sulfureux. Le sulfure d'arsenic se précipite en flocons qui se déposent facilement, et l'acide se laisse décanter.

D'après M. Thorn, de l'acide à 50° B. qui contient en moyenne 0,098 % d'arsenic, n'en renferme plus après traitement que 0,004 %.

En Allemagne, beaucoup de minerais sont tellement arsenicaux que l'on peut trouver des cristaux d'acide arsénieux au fond des touries, et que l'on trouve d'après Cameron jusqu'à 7⁸⁵,75 d'acide arsénieux par kilogramme d'acide. L'élimination de l'arsenic s'impose donc souvent. Généralement on l'obtient par l'hydrogène sulfuré gazeux préparé au moyen du sulfure de fer. On opère soit à chaud sur l'acide étendu, soit à froid sur l'acide des chambres.

Le premier mode de traitement est appliqué à Oker, d'après M. Shwarzenberg. L'acide, ramené par dilution à marquer 46° B., et porté à la température de 75°, est traversé par un courant d'hydrogène sulfuré qui pénètre à travers un faux fond percé de petits trous. Le bassin de précipitation contient 200 kilogrammes d'acide. Il est en plomb et est muni d'un couvercle à joint hydraulique; un tuyau laisse échapper l'excès des gaz qui sont enflammés. Une opération dure environ 6 heures. On reconnaît la fin à ce que l'acide prend un aspect laiteux.

D'après M. Schnedermann, l'acide à traiter contient en moyenne 0,41 à 0,44 % AsO_3 , 2 à 5 % PbO, SO_3 , des traces d'antimoine, du cuivre, du fer : après précipitation il ne reste que 0,003 % AsO_3 .

On laisse l'acide se clarifier lentement, puis on le siphonne pour l'envoyer aux chaudières de concentration. Le dépôt brun, principalement formé de sulfure d'arsenic, est filtré sur de l'amianté retenue entre deux plaques de plomb perforées et la liqueur séparée est jointe au liquide décanté.

On obtient l'hydrogène sulfuré en traitant, par de l'acide des chambres à 50°-52° B., du sulfure de fer obtenu en onduant 280 parties de vieux fer avec 115 parties de soufre. L'opération se fait dans quatre vases de plomb ayant 0^m,35 de diamètre sur 0^m,45 de hauteur. Pour chaque opération on remplit les quatre vases deux fois, chacun d'eux reçoit 46 kilogrammes de sulfure et 50 d'acide. Il se perd donc une grande quantité d'hydrogène sulfuré. La liqueur

1. *Dingler's Journal*, 217, p. 495.

de sulfate de fer obtenue est décantée dans des bacs où on achève de la saturer avec de la ferraille, puis concentrée pour donner du sulfate de fer qui vient en déduction des frais de purification.

A Freiberg, on s'est attaché à économiser la concentration de l'acide et à diminuer la consommation de soufre en développant les surfaces de contact entre l'acide et le réactif.

L'ancien type d'appareil est représenté figure 1 (pl. XXIII). La tour de précipitation A a 2^m,35 de hauteur sur 0^m,75 de diamètre. L'hydrogène sulfuré arrive au quart de la hauteur par un tuyau *a* et s'échappe à la partie supérieure.

L'acide des chambres est emmagasiné dans un des bassins en plomb B situés au-dessus de la tour. Il s'écoule par le tuyau vertical *b* et descend dans la boîte de plomb *c* dont le couvercle porte huit ajutages par lesquels il s'échappe avec violence en jets minces : il retombe ensuite en gouttelettes dans le fond de la tour. La grande division de l'acide favorise l'action du réactif. Les ajutages peuvent être nettoyés ou fermés au moyen de petits cônes portés par une plaque suspendue à la tige *i*.

L'acide s'échappe de la tour par des tubes *d* recourbés de façon à faire joint hydraulique et se clarifie dans les bassins C : on alimente l'un ou l'autre des bassins en manœuvrant les tuyaux en caoutchouc *e*.

Il faut en général trois traitements pour purifier l'acide.

Si celui-ci est suffisamment pur, on l'envoie aux chaudières de concentration, sinon, il est dirigé, par les valves en caoutchouc *f*, dans les monte-acide D d'où il est remonté dans les bassins B par le tuyau *k*. On voit en *h* la prise d'air des monte-acide.

Le sulfure d'arsenic est égoutté, lavé, puis vendu aux raffineurs d'arsenic.

L'hydrogène sulfuré est obtenu au moyen d'une matre de fer ayant sensiblement pour composition Fe^3S^2 .

M. Schnedermaun publie les analyses suivantes qui renseignent sur les résultats obtenus par ce traitement.

L'acide non purifié contient en 10 000 parties :

	<u>AsO⁵</u>	<u>PbO,SO⁵</u>
Densité 1,852.	11,86	3,74
— 1,854.	13,19	2,85
— 1,856.	14,21	5,21

L'acide purifié contient :

SO ⁵	7749,10
HO	2245,35
PbO,SO ⁵ et traces de CuO,SO ⁵ .	1,72
KO } SO ⁵	1,55
NaO }	
CaO,SO ⁵	0,58
FeO,SO ⁵	2,91
AsO ⁵	0,51
Sb ² O ⁵	0,49

Il n'y a pas traces de produits nitreux. D'après M. Kerl, le taux de sulfate de plomb peut être abaissé jusqu'à 1,128 et celui des oxydes d'arsenic et d'antimoine réunis à 0,35.

Ce procédé très satisfaisant au point de vue de la purification a le défaut d'être assez lent. On lui a substitué le suivant d'après M. Bode¹.

Le sulfure de fer employé pour produire l'hydrogène sulfuré est une matte obtenue par la fusion au cubilot d'un mélange contenant :

Pyrite roche à 33 % de soufre.	16,1
Cendres de cette pyrite.	0,3
Résidu de la sublimation du sulfure d'arsenic contenant environ 20 % de soufre	0,6
Scories de plomb à 30 % de silice.	83,0
	100,0

On consomme pour la fusion 19 % de coke, et on obtient une matte représentant 13,5 % du mélange, soit 80 % du minerai.

Le sulfure obtenu est concassé en morceaux de la grosseur du poing, et introduit dans l'appareil producteur représenté figures 2 et 3 (pl. XXIII). Cet appareil consiste en deux caisses en madriers doublées de plomb et reliées par un tuyau. La caisse B sert de réservoir d'acide ; comme celui-ci se charge de sulfate de fer, qui pourrait cristalliser, on entretient le liquide à une température élevée au moyen du tuyau de vapeur *e*.

La caisse A est le laboratoire proprement dit : elle est chauffée également par un tuyau de vapeur. On voit en *f* un tuyau de vidange, en *h* la porte de vidange, en *b* le trou d'homme de remplissage, en *c* le tuyau d'alimentation, en *d* celui de dégagement : le joint du couvercle et ceux des trous d'homme sont rendus hermétiques au moyen d'une bande de caoutchouc et de boulons de serrage.

On charge à la fois quatre ou cinq mille kilogrammes de sulfure sur un double fond en plomb perforé *g* supporté par des briques réfractaires. On commence l'attaque avec de l'acide à 30° ou 40° B. provenant du lavage du sulfure d'arsenic et on l'achève avec de l'acide à 20° B.

On dépense en moyenne 12^k,5 de matte par tonne d'acide à traiter.

Une charge suffit pour huit ou dix semaines de marche. Au bout de ce temps on extrait le résidu qui contient tout l'argent existant dans la matte.

Après avoir traversé un laveur, le gaz arrive en bas de l'appareil de précipitation. Celui-ci consiste (pl. XXIII, fig. 2, 4, 5, 6) en une tour rectangulaire de 1^m,433 × 1^m,699 de section, ayant une hauteur utile de 4^m,5, dont l'intérieur est garni de 24 étages de petits toits en plomb à bords finement dentelés sur lesquels l'acide ruisselle et se divise en gouttelettes. Des portes pratiquées sur les parois de la tour permettent de nettoyer et d'enlever les toits.

L'acide est distribué par neuf tuyaux à un même nombre de trèbuchets qui le déversent dans des cases à fond perforé recouvertes d'un couvercle à joint hydraulique.

1. *Dingler's Journal*, 215, p. 25.

L'excès d'hydrogène sulfuré s'échappe par le haut de la tour.

L'acide chargé de sulfure d'arsenic s'écoule par un tuyau à fermeture hydraulique soudé sur le fond de la tour, et se rend de là dans les bassins de décauation.

Le précipité de sulfure d'arsenic est filtré au moyen du vide, dans une caisse en bois doublé de plomb, dont le fond est garni de dalles réfractaires qui laissent entre elles un canal où l'acide se rassemble pour se rendre dans un vase intermédiaire dans lequel agit l'aspirateur (pl. XXIII, fig. 7). De là il s'échappe d'une façon continue par un tube de 7 mètres de hauteur.

La surface filtrante est constituée par un lit de sulfure d'arsenic pulvérisé supporté par une feuille de plomb perforé qui repose elle même sur une couche de fragments de silex. La couche filtrante a une hauteur totale de 0^m,28. Elle est protégée par une plaque de plomb au point où arrive l'acide. Elle est nettoyée toutes les deux ou trois semaines.

D'après M. Brauning, on emploie maintenant le même procédé à Oker, mais en continuant d'étendre à 47-48° B., et de chauffer l'acide.

ÉLIMINATION DU SÉLÉNIUM.

Beaucoup de minerais sulfureux contiennent du sélénium, qui se transforme par le grillage en acide sélénieux volatil. L'acide sulfureux réduit ce corps à l'état de sélénium qui reste à l'état de poussière rouge très ténue dans l'acide des chambres. Toutefois, si l'acide est nitreux, le sélénium reste dissous en partie. Il se dissout également dans l'acide concentré et chaud:

Le sélénium ne gêne guère que dans le cas où l'acide doit servir à raffiner l'or; dans ce cas, il détermine la dissolution de petites quantités de ce métal précieux.

On peut éliminer le sélénium en chauffant l'acide et y ajoutant un peu de sulfite d'ammoniaque: l'acide sulfureux précipite le sélénium et l'ammoniaque, détruit les composés oxygénés de l'azote.

Quelquefois, on livre aux raffineurs d'or de l'acide pur de sélénium obtenu en concentrant les acides faibles qui proviennent de la concentration de l'acide sulfurique; mais cette production deviendrait onéreuse par l'emploi des petites eaux très faibles que fournissent les appareils perfectionnés.

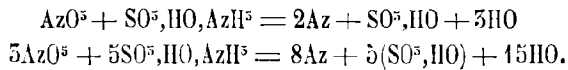
Il est évident que tout traitement est inutile quand on a préalablement soumis l'acide à l'action de l'hydrogène sulfuré.

ÉLIMINATION DES COMPOSÉS NITREUX

La présence des produits nitreux se reconnaît dans l'acide sulfurique au moyen du sulfate d'indigo, de l'iodure de potassium amidonné, du sulfate de protoxyde de fer et surtout de la brucine.

Nous avons vu que, jusqu'à une certaine concentration, l'acide sulfurique est facilement dépouillé de produits nitreux par l'acide sulfureux, mais que si l'acide est trop concentré la réduction n'a plus lieu.

Pour arriver à détruire complètement les produits nitreux quelle que soit la concentration de l'acide, on chauffe celui-ci avec du sulfate d'ammoniaque qui donne de l'eau et de l'azote :



Un essai préliminaire fait connaître la proportion de sulfate d'ammoniaque à introduire pour que l'acide sulfurique ne donne plus de coloration rose avec le sulfate de protoxyde de fer.

Ce mode de purification inventé par M. Pelouze¹ est le plus parfait ; c'est à lui qu'on a presque toujours recours dans l'industrie.

M. Barruel a proposé de traiter l'acide par du soufre en fleurs, à une température inférieure à 400° : la réaction est si lente, que l'acide nitreux attaque encore le plomb des chaudières suivantes, et si du soufre est entraîné dans ces chaudières, il réduit inutilement de l'acide sulfurique.

M. Lowe a proposé l'emploi de l'acide oxalique qui réduit en effet l'acide nitreux, mais ce corps est beaucoup moins efficace que le sulfate d'ammoniaque.

1. *Annales de chimie et de physique*, 67, p. 52.

CHAPITRE II

CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

GÉNÉRALITÉS

Nous avons vu dans le livre précédent les raisons qui empêchent impérieusement le fabricant de produire dans les chambres un acide titrant plus de 55° B. Tel quel cet acide trouve déjà un emploi très considérable dans la fabrication des superphosphates et du sulfate d'alumine. Dans quelques usines, on l'utilise également pour la production du sulfate de soude, bien que généralement on préfère employer l'acide à 60° B.

Quand il s'agit de faire subir de longs transports à l'acide, on trouve souvent avantage à concentrer l'acide jusqu'à 60° B., de façon à diminuer le fret et le prix des emballages.

Nous avons vu que l'emploi de la tour de Glover permet de faire cette concentration sans dépense; mais, d'autre part, l'acide qui coule de cette tour est chargé de toutes les impuretés entraînées par le courant gazeux, et par suite impropre à un certain nombre d'usages.

On est donc amené à enrichir l'acide sulfurique des chambres, et jusqu'ici le seul procédé employé consiste à dégager une partie de l'eau sous l'influence de la chaleur.

On a souvent cherché à utiliser l'eau évaporée pour l'alimentation des chambres de plomb, mais le refoulement de celles-ci amène à des installations compliquées qui ne sont pas compensées par la faible économie réalisée. La tour de Glover donne seule une solution satisfaisante du problème.

Lorsqu'on chauffe l'acide des chambres, son point d'ébullition, d'abord voisin de 150° (voir le tableau de la page 89) s'élève peu à peu jusqu'à 200° : l'acide marque alors 60° B. A 62° B., il bout vers 210°.

Tant que le point d'ébullition ne dépasse pas 154°, il ne se dégage que de la vapeur d'eau (Schlœsing) : la quantité d'acide entraînée n'atteint encore que 0,001 pour la concentration à 60-61° (Walter) ; mais au delà de 62° B. la quantité d'acide qui accompagne la vapeur d'eau devient considérable et oblige à employer des vases clos et des appareils de condensation.

Si l'on continue à chauffer l'acide, il se concentre rapidement et le point

d'ébullition se fixe à 538° (Marignac). Nous savons qu'il est impossible d'obtenir ainsi de l'acide monohydraté (page 86), et que l'acide à point fixe d'ébullition contient encore 1,5 % d'eau, d'après Marignac, 1,2 à 1,6, d'après Roscoë, en plus que ce qui correspond au monohydrate.

De la nature des vases employés à la concentration. — Le plomb, qui se prête si bien à la construction des chambres et des appareils accessoires, ne présente plus les mêmes avantages pour la concentration de l'acide.

A la température de l'ébullition, l'acide à 62° n'exerce encore qu'une action peu notable sur le plomb, mais au-dessus de 220°, l'acide plus concentré exerce une action très prononcée. L'acide à 66° B. n'attaque pas sensiblement le plomb à froid, mais le dissout énergiquement déjà à 200°, et, ainsi que nous l'avons vu page 92, l'attaque devient très rapide vers 240°. Il se dégage alors de l'hydrogène, de l'acide sulfureux, et il se forme un dépôt de soufre. Le sulfate de plomb est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid dans l'acide concentré; il se précipite donc par le refroidissement et trouble l'acide. Enfin le plomb fondrait avant que l'acide concentré arrivât à l'ébullition.

De plus à partir de 65° B. l'acide commence à donner des vapeurs acides très incommodes lorsqu'on le chauffe.

Pour toutes ces raisons, on ne concentre l'acide dans le plomb que jusqu'à 60-62° B.; au delà on emploie de vrais appareils de distillation permettant de condenser les vapeurs acides dégagées.

Lorsqu'il est suffisamment concentré, l'acide produit au moyen des pyrites devient presque incapable de dissoudre le sulfate de sesquioxyde de fer. Quand l'acide a atteint le plus haut degré de concentration qu'on peut obtenir par l'application de la chaleur, on n'y trouve plus que des traces de peroxyde de fer et d'acide arsénique. Se basant sur cette propriété, M. W. Menzies de Saint-Helens a breveté (n° 28768) un procédé permettant d'achever la concentration dans la fonte.

De l'acide sulfurique d'au moins 58° B., additionné d'un peu d'acide nitrique, est versé dans une chaudière en fonte, qui n'est chauffée que sur les côtés. On porte l'acide à l'ébullition. Lorsque les vapeurs recueillies dans un condenseur adapté à la chaudière marquent 60° B. et que l'ébullition est active, on suspend le chauffage de façon à laisser déposer les matières en suspension, que l'on extrait de temps en temps; puis on fait écouler par un réfrigérant en fer ordinaire les deux tiers ou les trois quarts du liquide, qui est clair et incolore. On remplit de nouveau la chaudière avec de l'acide complètement oxydé qui, par son mélange avec le volume laissé dans la chaudière, atteint une concentration suffisante pour ne pas attaquer la fonte directement ou par les produits distillés, et l'on recommence comme ci-dessus.

M. Grinley de Brooklyn (New-York) a également breveté un procédé de concentration basé sur l'emploi de la fonte¹. Il emploie une chaudière dont la partie supérieure est protégée contre la chaleur par une couche d'amiante. On remplit la chaudière d'acide concentré à 66° jusqu'au niveau de cette couche,

1. Brevet américain, 265495.

puis on alimente la chaudière d'une façon continue, de telle sorte que la concentration ne descende jamais en dessous de 65° B.

Ces procédés peuvent rendre de grands services aux raffineurs de métaux précieux, mais pour la production courante on n'emploie que des appareils de verre ou de platine.

A l'origine de la fabrication de l'acide sulfurique, on ne disposait pour la concentration que de cornues de verre ; les résultats étaient peu satisfaisants. L'industrie du verre, moins perfectionnée que de nos jours, ne pouvait livrer que des appareils de petite dimension, en verre de mauvaise qualité ; on était donc obligé, pour une fabrication quelque peu importante, d'employer un très grand nombre de ces cornues. Il en résultait beaucoup d'inconvénients : fractionnement du travail, pertes d'acide par suite de la fréquence des ruptures dues à une modification brusque de température, brûlures graves, etc.

On n'avait pas encore trouvé de remède efficace à ces inconvénients, lorsque Wollaston fit faire un progrès considérable à la métallurgie du platine, en montrant qu'on peut obtenir ce métal en feuilles minces, en comprimant la mousse de platine et la chauffant au blanc pour déterminer la soudure des particules.

Les fabricants s'empressèrent de mettre à profit cette découverte, persuadés qu'ils auraient entre les mains un outil inusable leur permettant de faire face aux demandes sans cesse croissantes d'acide concentré. Il devenait en effet possible de construire des vases distillatoires de 30 à 50 kilogrammes, contenant de 200 à 300 litres d'acide. La manipulation pouvait se faire sans danger et sans pertes, et un appareil de 40 à 50 000 francs pouvait produire journellement 2000 à 3000 kilogrammes d'acide concentré. On conçoit donc que, malgré leur prix très élevé, les vases de platine furent accueillis avec une grande faveur.

Cependant les nouveaux appareils n'étaient pas encore sans défaut, car les feuilles fabriquées par le procédé de Wollaston étaient souvent poreuses et laissaient suinter l'acide échauffé : de plus, on était encore réduit, pour la construction et la réparation des vases, à faire les soudures à l'or, c'est-à-dire avec le plus cher des métaux.

Un grand progrès fut fait quand M. H. Sainte-Claire Deville enseigna à fondre le platine dans un creuset doublé de chaux au moyen de l'oxygène et du gaz d'éclairage, et fit voir qu'on peut faire une soudure autogène au platine, comme Desbassyns de Richemond faisait la soudure du plomb. On arriva dès lors à couler des lingots très considérables de 40 à 50 kilogrammes ; la maison Matthey de Londres a même atteint 100 kilogrammes. On peut donc construire des vases étanches, plus légers et moins coûteux, et supprimer l'emploi de l'or¹.

Mais, par suite de l'augmentation sans cesse croissante de la consommation d'acide concentré, les usines se trouvent grevées d'un capital d'installation très

1. On ne recourt plus à la soudure à l'or que pour les petites réparations à faire sur place. On emploie comme flux le borax, et on fond la feuille d'or au chalumeau de plombier. Il est très important que la flamme ne soit pas arsenicale, sinon le métal devient très aigre. Il convient donc de laver l'hydrogène dans un flacon contenant du sulfate de cuivre.

considérable, et de plus on reconnut bientôt que les vases de platine sont loin d'être inusables, comme on le croyait d'abord.

Par suite de l'augmentation toujours croissante de la consommation de l'acide sulfurique concentré et de la nécessité d'obtenir cette substance dans des conditions de plus en plus économiques, on a cherché à diminuer les frais de premier établissement et d'entretien; une partie des fabricants sont revenus à l'emploi des cornues de verre; d'autres sont restés fidèles à l'emploi des appareils distillatoires en platine, mais en cherchant à diminuer, par l'adoption de dispositions perfectionnées, le prix de premier établissement, et, par une étude des conditions chimiques de la concentration, l'usure des vases métalliques.

On a reconnu que l'introduction d'une certaine quantité de plomb dans la composition du verre permet d'obtenir, sans difficulté sérieuse, des vases cylindriques soufflés contenant environ 125 litres qui se prêtent à un travail continu de plus d'un mois.

D'autre part les fabricants de platine se sont attachés à modifier le type des anciens appareils distillatoires de façon à livrer aux usines, pour un prix bien moindre, des vases qui à production égale résistent mieux aux acides et procurent une économie de combustible. Un premier progrès consista à ne faire le chauffage que par le fond, et à réduire l'épaisseur de la couche d'acide de façon à permettre de diminuer la pression à supporter et par suite l'épaisseur du métal. On s'attacha à faciliter l'évacuation à l'extérieur du liquide condensé sur le chapiteau, au lieu de le laisser retomber dans la masse à concentrer. Enfin on réussit, par une spécialisation des différentes régions de l'appareil distillatoire, la surface métallique exposée au contact de l'acide le plus concentré, et par suite supportant à peu près seule l'attaque. Quelques fabricants, comme M. Kessler, s'attachèrent à limiter l'emploi du platine à la construction exclusive des parties exposées au contact immédiat de l'acide concentré. En même temps les industriels étudièrent les conditions les plus favorables à la résistance du platine, et trouvèrent ainsi que la destruction des produits nitreux dans la concentration préliminaire permet de réduire dans une proportion très grande l'usure du métal précieux¹.

1. *Étude de M. Scheurer-Kestner sur l'attaque des vases de platine.* — C'est à M. Scheurer-Kestner qu'on doit les études les plus détaillées sur cette question. En 1874 (C. R. LXXXI, p. 162), il a montré que l'action de l'acide sulfurique sur le platine varie avec sa pureté et sa concentration. Si l'acide contient des produits nitreux, la perte de platine peut être double, triple et même décuple de la perte normale. Un vase de platine ancien type employé à l'usine de Thann perdit en 2 ans 12^{kg},295 pour une production de 4 509 000 kilogrammes d'acide concentré (à 95-94 % $\text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}$) : l'acide était nitreux. La perte était donc de 3^{fr},059 par tonne d'acide monohydraté. On détruisit ensuite les produits nitreux au moyen du sulfate d'ammoniaque, suivant la méthode Pelouze, et l'année suivante la perte de platine tomba à 2^{kg},490 pour une production de 1 843 000 kilogrammes d'acide concentré, soit à 1^{fr},365 par tonne d'acide monohydraté. Ainsi la présence des produits nitreux favorise considérablement la dissolution du platine. On changea la marche de la chambre, et l'acide puisé pour l'alimentation du vase de platine fut sulfureux : les années suivantes, on constata une perte de 16^{kg},178 de platine pour une production de 17 516 000 kilogrammes d'acide concentré, soit 0^{fr},988 par tonne d'acide monohydraté. (Ces poids sont relatifs à la chaudière seulement.)

La présence des traces d'acide chlorhydrique provenant des impuretés du salpêtre paraît être sans influence sensible.

Par contre, la concentration de l'acide a une action notable dès qu'elle dépasse 94 % de monohydrate. L'acide sulfurique sulfureux, qui, amené à la concentration ordinaire, n'enlevait que

On voit donc, suivant les localités, donner ici la préférence aux cornues de verre, là aux appareils de platine. Presque toutes les usines du continent ont adopté les appareils métalliques. En Angleterre, beaucoup d'usines du Lancashire ont conservé les cornues de verre.

1 gramme environ de platine par tonne de monohydrate, en dissolvait 6,6 grammes quand on l'enrichissait jusqu'à 97-98 %. En produisant de l'acide à 99,5 % (?), la perte atteint 8 à 9 grammes par tonne.

Naturellement les pertes portent principalement sur la chaudière même : ainsi on constata en pesant un vase ancien type au bout de 5 ans :

	Poids primitif.	Poids actuel.	Perte.	Perte annuelle.
	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.
Vase	50,346	26,450	3,896	2,57 %
Chapiteau	7,255	7,000	0,255	0,71 %
Siphon	5,689	5,520	0,169	
Divers	1,075	1,000	0,075	
Total	44,365	39,970	4,395	1,98

Dans le tome LXXXVI (p. 4082) des *C. R.*, M. Scheurer-Kestner rapporte qu'ayant distillé dans une cornue de verre, garnie intérieurement d'une feuille de platine, du bisulfate de soude dans l'espoir de réaliser la préparation industrielle de l'acide de Nordhausen, il constata que la feuille de platine, qui pesait primitivement 5 kilogrammes, avait perdu 100 grammes après une production de 100 kilogrammes d'acide fumant, et retrouva le platine dans le sulfate de soude ; il en conclut que la production de l'acide fumant peut déterminer une perte de 1 kilogramme de platine par tonne d'acide : cette perte doit cependant dépendre de la forme du vase.

Revenant encore sur la question (*C. R.* XC, p. 59), M. Scheurer-Kestner conclut enfin que le platine n'est attaqué d'une façon notable que s'il contient des produits nitreux, et qu'il suffit d'une trace extrêmement faible de ces produits, pour déterminer une dissolution continue du platine, au moins pendant le séjour de l'acide dans l'appareil. Ces produits paraissent donc agir comme véhicule de l'oxygène entre l'acide sulfurique et le platine. Ainsi de l'acide des chambres qui contient à la fois de l'acide sulfureux libre et de l'acide nitreux attaque le platine, sans que l'acide sulfureux arrive à détruire l'acide nitreux. Ces recherches montrent que la combinaison nitrosulfurique subsiste encore même à la température d'ébullition de l'acide concentré, comme Winkler l'avait déjà établi. Il suffit de $\frac{1}{10000}$ de produits nitreux dans l'acide sulfurique pour déterminer l'attaque du platine.

La coloration rose de l'acide des chambres due à la présence du sélénium et l'odeur nette d'acide sulfureux n'indiquent nullement l'absence de l'acide nitreux. De l'acide des chambres qui est sulfureux, et qui ne donne aucune réaction sensible avec le sulfate de protoxyde de fer, est encore capable d'attaquer le platine s'il se colore en bleu par la diphenylamine. Par contre, de l'acide pur est sans action, et l'emploi du sulfate d'ammoniaque permet d'empêcher presque absolument toute attaque.

A l'usine de l'Oseraie, un appareil distillatoire du type conjugué de Desmoutis et Quenessen qui recevait de l'acide à 60%,5 contenant en moyenne 0^{rs},006 Az(0)^s par litre d'acide, a perdu en 1885, 1^{rs},468 sur un poids total de 65^{rs},595 pour une production de 2 540 580 kilogrammes d'acide à 93,5 %, soit 0^{rs},491 de platine par tonne d'acide.

A l'usine du Pontet, annexée à la précédente, un vase simple à cloisons du poids de 46^{rs},659 a perdu 265 grammes pour une production de 147 980 kilogrammes d'acide à 93,5 %, soit 1^{rs},925 de platine par tonne d'acide. Cette usine était moins surveillée, et de plus le séjour de l'acide dans le vase était plus long, à cause de l'insuffisance des préparantes.

On a pensé à diminuer l'usure des vases en alliant de l'iridium au platine. M. H. Sainte-Claire Deville avait montré en effet que ces alliages sont très peu altérables : un alliage de 21,5 % d'iridium est très difficilement attaqué par l'eau régale. M. Scheurer-Kestner a laissé, pendant deux mois, dans un vase de concentration deux nacelles, l'une de platine pur, l'autre d'un alliage contenant de l'iridium et du rhodium : au bout de ce temps, la première avait perdu 19,7 % de son poids, l'autre 8,9 % seulement. Malheureusement ces alliages sont aigres et peu malléables.

CONCENTRATION A 60° B.

Concentration à feu nu. — Lorsque l'acide est concentré pour servir uniquement aux besoins de l'usine, on peut faire une véritable économie de place, de combustible et d'entretien, en faisant directement passer les gaz à la surface de l'acide à concentrer. Par contre, la flamme apporte toujours des impuretés qui colorent l'acide en brun (*brown-vitriol*) et le rendent peu marchand; de plus, on constate une perte sensible due à l'entraînement de vapeurs acides dans le courant gazeux (6 à 7 %).

La concentration de l'acide se fait dans un véritable four à réverbère, dont la sole est remplacée par un bassin en plomb (pl. XXIV, fig. 1 à 4). Ce bassin doit naturellement être protégé contre l'action de la chaleur des gaz, dans les parties qui ne sont pas noyées.

Dans le Hanovre, on formait souvent les côtés au moyen d'une double paroi enveloppée de maçonnerie et dans laquelle circulait un courant d'eau froide. On conçoit qu'il est impossible de vérifier s'il n'y a pas de fuite. La disposition suivante, décrite par M. Lunge en 1871¹, est certainement préférable.

La chaudière proprement dite a 10 mètres de longueur, sur 1^m,50 de largeur, 0^m,45 de profondeur. Elle est constituée par une seule feuille de plomb de 6 à 12 millimètres d'épaisseur. Elle repose sur un plancher solide recouvert d'une mince couche de sable, soutenu lui-même par des poutres en bois ou en fer assises sur des piliers de brique ou des colonnes de fonte. Des consoles venues de fonte sur ces colonnes portent deux équerres en fonte inclinées à 45°, servant à soutenir la voûte. Le tout est maintenu par des tirants transversaux.

Les parois sont protégées intérieurement par une murette en briques réfractaires de première qualité posées à sec, ou en dalles d'une seule pièce. Cette murette est écartée à 0^m,025 de la paroi et percée de trous en bas pour permettre la circulation de l'acide.

Le foyer, qui a de 30 à 40 décimètres carrés, est indépendant, de façon que la chaudière de plomb ne puisse souffrir de son voisinage. Il communique avec le four par un canal formé de dalles horizontales et du prolongement de la voûte. Les dalles dépassent de 0^m,15 l'autel pour protéger efficacement la tête de la chaudière.

Une disposition analogue sert à la sortie du mélange de gaz chauds et de vapeurs. L'acide frais arrive généralement en tête. L'acide concentré s'écoule, par l'extrémité opposée, par un siphon plongeant jusqu'au fond, de façon à puiser les couches les plus denses et par suite les plus concentrées.

On règle l'alimentation par le degré de l'acide.

M. Lunge ne donne aucun renseignement sur la consommation du combustible; M. Bode l'estime à 10 ou 15 kilogrammes pour 100 d'acide à 60° B.

Ces chaudières produisent beaucoup. Avec les dimensions indiquées ci-

¹ *Dingler's Journal*, 1871, p. 201, 341.

dessus, on obtient par semaine 80 tonnes d'acide à 60° B. avec de l'acide des chambres à 53°.

Le plomb n'étant pas exposé à des coups de feu, les dépenses d'entretien et de réparations doivent être moindres qu'avec les types suivants.

Le système de chaudières dont il est question ne peut fournir qu'un acide impropre à la vente et assez impur : on l'employait assez souvent pour concentrer l'acide nécessaire au fonctionnement des condenseurs de Gay-Lussac ; on comprend que ces chaudières aient été rapidement abandonnées à mesure que se répandait l'emploi de la tour de Glover qui a le grand avantage de ne pas consommer de combustible tout en jouant un rôle très important comme organe de l'appareil de fabrication.

Concentration avec feu inférieur. — Dans les chaudières à concentrer l'acide sulfurique, il n'y a pas, comme pour les chaudières à vapeur, à observer un certain rapport entre la surface de vaporisation et le volume de liquide à chauffer. On ne porte pas le liquide à l'ébullition, mais on se contente de lui donner une température suffisamment élevée pour qu'il acquière une tension de vapeur aqueuse considérable. On n'a donc à tenir compte que de la surface de chauffe, et l'on doit s'attacher à développer suffisamment cette surface et à assurer un mouvement méthodique des liquides à chauffer de façon que la chaleur emportée du foyer par les gaz soit aussi complètement utilisée que possible, tout en prenant les dispositions les plus convenables pour assurer la conservation des chaudières.

Au point de vue de l'économie du combustible, il est clair qu'il vaut mieux employer un certain nombre de petites chaudières successivement traversées par l'acide qu'une grande couvrant toute la surface de chauffe. Dans ce dernier cas, en effet, l'acide le plus concentré et par suite le plus dense tend toujours à descendre au fond, et par suite il tend à se former sur toute la surface de chauffe une nappe d'acide chaud : les échanges de température deviennent donc difficiles en queue de l'appareil.

Avec de petites chaudières successivement traversées par l'acide à concentrer, les chaudières de queue sont toujours relativement froides et par suite on peut arriver à mieux épuiser la chaleur cédée aux gaz.

Par contre, la multiplication des chaudières entraîne une plus grande dépense de plomb, puisque la surface métallique inutilisée sous forme de parois verticales est plus grande, et cet accroissement de dépenses se reproduit chaque fois qu'on a à changer une chaudière. Mais, d'autre part, comme ce sont les parties les plus voisines du foyer qui sont les plus vite usées, l'emploi d'une grande chaudière unique présenterait de graves inconvénients, car on serait obligé de vider toute la chaudière à la moindre réparation à faire en tête, et on finirait par être amené à la remplacer avant que les parties de queue fussent réellement usées.

On est donc conduit à adopter un moyen terme et à diviser la batterie de concentration en un certain nombre de chaudières auxquelles on donne d'habitude une surface de 3 mètres carrés au maximum, de 2 mètres $\frac{1}{2}$ au minimum. Pour assurer une régularité suffisante à la concentration, malgré

les irrégularités inévitables dans la conduite du feu, on adopte généralement une profondeur utile de 25 à 50 centimètres.

Généralement l'acide circule en sens contraire de la marche des gaz; ce sont donc les chaudières les plus voisines du foyer qui contiennent l'acide à la fois le plus chaud et le plus concentré. Elles sont, par suite, tout spécialement exposées à des accidents. On les construit pour cette raison en plomb épais (7 à 10 millimètres), tandis que les chaudières de queue n'ont que 5 à 7 millimètres. De plus les chaudières de tête sont protégées contre les coups de feu par une voûte en briques ou en dalles réfractaires, tandis que les autres reposent sur de simples dalles en fonte de 2 à 5 centimètres d'épaisseur.

La planche XXIV (fig. 5 et 6) représente une concentration à 60° établie par Bode¹, et dans laquelle les premières chaudières sont protégées contre le rayonnement direct du foyer. Cette concentration produit en 24 heures 5000 kilogrammes d'acide à 60° B. avec de l'acide des chambres à 50° B.

Elle consiste en quatre chaudières ayant chacune 1^m,40 de longueur sur 2 mètres de largeur et 0^m,40 de profondeur, dont le petit côté est orienté suivant la marche des gaz. Les chaudières sont en plomb de 7 millimètres. Elles sont disposées en gradins, avec une différence de niveau de 8 centimètres, et traversées en diagonale par l'acide. On règle l'alimentation d'après le degré de l'acide tiré.

Les communications se font par trop plein (pl. XXIV, fig. 7); une feuille de plomb forme déversoir et porte un tuyau taillé en biseau et plongeant dans la chaudière, de façon que ce soit toujours l'acide le plus dense qui s'écoule. Un tampon permet de fermer ce tuyau en cas de réparations aux chaudières suivantes.

Quelquefois on établit les communications au moyen de siphons; mais, comme ceux-ci peuvent se désamorcer à la suite d'accumulations d'air dans la branche supérieure, il est toujours bon d'établir des communications par trop plein. On donne alors plus de hauteur aux premières chaudières, par exemple 0^m,40, la plus voisine du foyer n'ayant que 0^m,30.

Une concentration de ce type peut fournir environ 500 kilogrammes d'acide à 60° par mètre carré de plomb, avec une consommation de 15 à 16 kilogrammes de charbon médiocre pour 100 d'acide à 60°.

La planche XXIV (fig. 11) représente un foyer à lignites avec grille à gradins placé en tête d'une batterie de six chaudières ayant chacune 1^m,129 de surface, soit ensemble 12^m,75. La surface de grille est 2^m,02. Cette batterie produit 6250 kilogrammes d'acide à 60° par 24 heures. On obtient donc 490 kilogrammes d'acide à 60° par mètre carré de plomb chauffé.

Dans ces deux types, le foyer est établi en avant, et on utilise fort mal le rayonnement du combustible. Lorsqu'on établit le foyer sous la batterie (pl. XXIV, fig. 8 à 10), il est nécessaire de protéger les premières chaudières contre un échauffement dangereux par une voûte en briques réfractaires ou en dalles, percée d'un certain nombre de petits créneaux et qui s'étend jusque sous le milieu de la deuxième chaudière.

1. *Ein Concurrents Arbeit über die Gloverthurn.*

Le système figuré consiste en cinq chaudières ayant 1^m,35 de longueur sur 1^m,65 de largeur, léchées en zigzag par le courant gazeux. La grille a 0^m,95 × 0,62. On produit par 24 heures 5000 kilogrammes d'acide à 60°, avec une consommation de 12 à 14 % de houille : soit 445 kilogrammes d'acide à 60° par mètre carré de surface de chauffe.

D'après M. Scheurer-Kestner, « quatre chaudières ayant chacune 2 mètres de longueur sur 1^m,20 de largeur suffisent pour employer aussi complètement que possible la flamme d'un foyer ordinaire consommant 500 kilos de houille par 24 heures, et évaporant à 62° une quantité d'acide sulfurique (des chambres) correspondant à 3000 kilos d'acide monohydraté¹. »

Dans ce cas, la production ne serait que 360 kilogrammes d'acide à 61° B. par mètre carré de surface de chauffe, avec consommation de 14 % de charbon.

Dans beaucoup de cas, les concentrations à 60° sont chauffées par la chaleur perdue des vases de platine. Naturellement la production tombe beaucoup et, comme les gaz arrivent plus froids, il faut un développement superficiel beaucoup plus grand pour la même production. Dans une ancienne usine, une concentration de 17^m,40 alimentée par de l'acide à 51° fournissait à un vase de platine 5380 kilogrammes d'acide à 60°, soit 215 kilogrammes environ d'acide à 60° par mètre de surface de chauffe. la surface du foyer était 1^m,9.

Dans une autre usine, la surface de chauffe des chaudières était 56^m,55, et la surface de grille 0^m,96. On produisait dans les chaudières 12200 kilogrammes d'acide à 60°,5 avec de l'acide à 55° B., soit 215 kilogrammes par mètre carré de chaudière, chiffre identique au précédent, bien que la surface du foyer fût la même et que la surface de platine des vases fût d'un mètre au lieu de 0^m,72. On doit donc admettre que la surface des chaudières était mieux appropriée dans le second cas que dans le premier.

Dans un certain nombre d'usines, on fait circuler l'acide dans le même sens que les gaz, c'est-à-dire qu'on fait arriver l'acide froid et peu concentré dans la chaudière exposée au coup de feu, tandis que l'acide concentré sort de la chaudière la plus éloignée du foyer. Cette disposition, mal conçue évidemment au point de vue de l'utilisation de la chaleur à *surface de chauffe égale*, est adoptée quand on veut protéger les premières chaudières contre une usure trop rapide ou obtenir de l'acide très clair, parce que les mouvements des veines liquides sont évidemment plus faibles dans les chaudières de queue que dans celles de tête. Cette disposition exige pour une même production une surface de chaudières plus considérable, par suite, une dépense de premier établissement supérieure, mais paraît, à cette condition, donner une légère économie d'entretien. En tout cas, elle n'est à recommander que pour des usages spéciaux.

M. Bode (*loco cit.*) donne à ce sujet des renseignements intéressants.

Il a eu occasion d'observer deux batteries de chaudières de ce système dépensant 20 kilogrammes au moins de charbon par 100 kilos d'acide à 60° B. produit. Il est vrai qu'il ne donne pas la production par mètre carré.

1. *Dictionnaire* de Würtz, t. III, p. 159.

Voici les chiffres de l'auteur pour deux expériences :

	ENTRÉE	1 ^{re} CHAUDIÈRE	2 ^e CHAUDIÈRE	3 ^e CHAUDIÈRE	4 ^e CHAUDIÈRE	5 ^e CHAUDIÈRE	6 ^e CHAUDIÈRE
Température. . .	25° C.	112°	150°	160°	148°	145°	145°
Degrés Baumé. .	51°	52°	54°	56°	57° ₅	59°	60°
Température. . .	24° C.	110°	145°	156°	145°	142°	142°
Degrés Baumé. .	51°	52°	53° ₅	55° ₅	57° ₅	59°	60°

On voit que la troisième chaudière était la plus chaude, et que la chaleur était mal utilisée jusqu'en queue.

M. Bode donne, comme terme de comparaison, la marche de chaudières disposées dans ce qu'il appelle l'ordre rationnel, c'est-à-dire où l'acide circule en sens contraire de la marche des gaz :

(a) Trois chaudières chauffées par la chaleur perdue de fours à pyrites, et où l'acide était déjà échauffé avant d'arriver à la concentration :

	ENTRÉE	1 ^{re} CHAUDIÈRE	2 ^e CHAUDIÈRE	3 ^e CHAUDIÈRE
Température. . . . Degrés C.	70°	105°	128°	147°
Degrés Baumé.	50°	»	»	60°
Température. . . . Degrés C.	57°	92°	106°	125°
Degrés Baumé.	50°	»	»	60°

(b) Trois chaudières d'une batterie chauffée par la chaleur perdue d'un vase de platine :

	ENTRÉE	1 ^{re} CHAUDIÈRE	2 ^e CHAUDIÈRE	3 ^e CHAUDIÈRE
Température. . . . Degrés C.	18°	86°	118°	130°
Degrés Baumé.	56° ₅	57°	57° ₅	58° ₅
Température. . . . Degrés C.	20°	90°	120°	132°
Degrés Baumé.	56°	57°	57° ₅	58° ₅

(c) Quatre chaudières d'une batterie à chauffage indépendant :

	ENTRÉE	1 ^{re} CHAUDIÈRE	2 ^e CHAUDIÈRE	3 ^e CHAUDIÈRE	4 ^e CHAUDIÈRE
Température. . . Degrés C.	20°	52°	78°	120°	158°
Degrés Baumé.	50°	»	»	»	60°

D'après M. Bode, l'établissement de la batterie représentée (pl. XXIV, fig. 10 et 11) revient à 3750 francs. La transformation d'acide à 50° en acide à 60° entraîne donc les dépenses suivantes pour 100 kilogrammes d'acide à 60° :

Amortissement et entretien 12 % environ.	0 ^r ,05 75
Main-d'œuvre.	0,15 00
Houille (15 %) à 16 fr. 5 ⁰⁰ / ₁₀₀	0,26 25
	0 ^r ,45

Il faut joindre à cela la perte en acide entraîné par la vapeur d'eau que l'on peut évaluer à environ 1 % de l'acide monohydraté introduit, d'après des expériences de Walter.

Concentration par la chaleur des gaz des fours. — Nous avons déjà eu occasion de dire (p. 246) que dans certains cas où le réfrigérant est insuffisant pour amener les gaz à une température suffisamment basse avant leur entrée dans les chambres, on refroidit les gaz en leur faisant concentrer de l'acide.

Il n'y a donc pas de règle absolue à suivre, puisque les concentrations ainsi disposées ne doivent absorber qu'une fraction de la chaleur des gaz variable avec la construction des appareils.

Nous avons déjà dit que l'on peut être obligé de faire varier la surface de ces concentrations suivant les conditions climatériques et suivant la production demandée aux chambres, aussi est-on amené à n'employer souvent que des chaudières petites et peu profondes pour que des ouvriers puissent facilement en enlever quelques-unes de la série : il est donc plus difficile que dans le cas précédent de régler avec une grande exactitude le degré de l'acide produit.

Lorsqu'au contraire on conserve une surface de chauffe constante, sauf à être gêné dans le reste de l'appareil (ce cas se présente si on a une vente déterminée d'acide à 58°, 60° B.), on donne, comme dans le cas ci-dessus, une profondeur de 30 à 40 centimètres aux chaudières, ce qui leur assure une allure plus régulière.

Tantôt on dispose les chaudières sur les fours mêmes, tantôt sur un carneau spécial.

M. Hasenclever s'exprime comme il suit au sujet de la première disposition¹ :

1. *Hofmann's Bericht*, 1875, p. 186.

« L'établissement de chaudières sur les fours a l'inconvénient d'entraîner la ruine de ceux-ci, au cas où les chaudières viennent à se percer. Il est arrivé nombre de fois qu'on ait été obligé de reconstruire au bout d'un an des fours à pyrite complètement neufs munis de ce dispositif. Il est préférable d'établir les chaudières en dehors du massif des fours et de construire un canal de secours, mettant les fours en communication avec les chambres, de façon qu'on puisse continuer la fabrication, dans le cas où l'on est obligé de réparer les chaudières. »

Nous partageons complètement cet avis, et nous considérons comme insuffisante la précaution prise dans certaines usines de munir les dalles en fonte d'une gouttière sur un des bords, ou de faire déborder les dalles en dehors des fours, afin de conduire hors du massif l'acide en cas de fuites. Cette précaution devient illusoire dans le cas où une dalle de fonte vient à se fendre ou à se percer.

Aussi, bien que l'utilisation de la chaleur soit moins parfaite, préférons-nous la disposition préconisée par M. Hasenclever et qui, du reste, est généralement adoptée en France. Dans ce cas, la batterie est disposée comme dans le paragraphe précédent.

Les figures 12 et 13 (pl. XXIV) montrent la disposition de quatre chaudières sur deux fours à pyrite, décrite par M. Bode d'après une installation faite à une fabrique de Döhlen près Dresde.

Ces deux fours, desservant un petit appareil de 1120 mètres cubes, brûlent chacun en moyenne 800 kilogrammes de pyrite d'Altenhundem (Westphalie) à 41-42 % de soufre. On peut porter la combustion à 1000 kilogrammes.

La grille mobile a 2^m,80 de longueur sur 1^m,13 de largeur, soit environ 3^m,20 de surface¹. L'écartement normal des barreaux est 12 millimètres, la surface libre est 0^m,45. Les barreaux sont elliptiques, le grand axe a 74 millimètres, le petit 14.

A 1^m,31 au-dessus de la grille règne une voûte ayant une flèche de 0^m,175 présentant sur un côté une ouverture pour le passage des gaz. (Cette voûte intermédiaire est nécessaire pour empêcher le refroidissement de la couche supérieure de pyrite par rayonnement vers les chaudières).

Les gaz lèchent ensuite les chaudières, puis arrivent au pied de la cheminée d'appel par un petit carneau plongeant qui ne sert qu'à poser un registre en cas d'arrêt d'un des fours.

Les chaudières en plomb de 7 millimètres ont une surface de 1^m,91 × 1^m,28 et 0,55 de profondeur. Il y en a deux par four. Celle qui reçoit les gaz chauds fournit l'acide à 60°, l'autre est alimentée par l'acide des chambres.

Lorsqu'on brûle 1500 kilogrammes de pyrite, on produit 2250 kilogrammes d'acide à 60° par 24 heures. On concentre donc plus que la production de l'appareil; mais une partie de cet acide concentré correspond à l'acide en roulement pour l'alimentation du Gay-Lussac (de 7500 à 9000 kilogrammes par 24 heures).

En trois ans on a changé deux chaudières à acide concentré. Ces chaudières

1. Nous avons vu que ces grandes dimensions sont peu favorables à un bon grillage.

n'étaient pas notablement usées, et ont été réservées pour remplacer celles de tête qui étaient encore en place.

Comme il n'y a pour ainsi dire aucun travail nécessité par les chaudières sur gaz, ou du moins que tout se réduit à vérifier le degré de l'acide et à régler l'écoulement, l'acide à 60° revient naturellement beaucoup moins cher par ce procédé que par les précédents. M. Bode admet que la dépense n'atteint pas 5 centimes par 100 kilogrammes d'acide à 60° B., dans le cas étudié ci-dessus, et ne doit jamais dépasser 10 centimes.

Voici quelques autres renseignements empruntés au même auteur.

(a) Une batterie de 8 fours ayant chacun $2^m,90 \times 1^m,35$ de surface de grilles ayant par four trois chaudières de $1^m,35 \times 1^m,50$, brûle par 24 heures 7500 à 8000 kilogrammes de pyrite de Norvège à 40-41 % de soufre, en produisant 8750 kilogrammes d'acide à 60° B. avec de l'acide à 50-51° B.

(b) Une batterie de 4 fours, avec canal de gaz extérieur aux fours, brûle 5000 kilogrammes de pyrite de la mine Sicilia de Westphalie (près Altenhundem) et donne en 24 heures 3000 kilogrammes d'acide à 60°. Il n'y a de chaudières que sur le canal.

(c) Deux fours de $2^m,89 \times 1^m,07$, pourvus chacun de deux chaudières de $1^m,96 \times 1^m,33$, brûlent par 24 heures 1600 kilogrammes de pyrite de Suède à 43-44 % de soufre et produisent 1750 kilogrammes d'acide à 60° B.

(d) En brûlant 3080 à 3360 kilogrammes de *masse de Laming* à 50 % de soufre, on obtient, avec des chaudières placées sur les fours, mais n'en occupant pas complètement la surface, 3640 kilogrammes d'acide à 60° B.

(e) Les chaudières du petit four à soufre décrit page 194 produisaient 900 kilogrammes d'acide à 60°, aux dépens d'acide à 50°, pour une consommation de 430 kilogrammes de soufre.

Concentration à la vapeur. — Dans quelques usines on concentre à 60° l'acide sulfurique au moyen d'un courant de vapeur circulant dans un serpentín. M. Hasenclever s'exprime à ce sujet comme suit : « A cause de la basse température, il ne se vaporise pas d'acide sulfurique; ce procédé a en outre le grand avantage de fournir de l'acide pur, d'entraîner une faible dépense de charbon et peu de main-d'œuvre ¹. »

La concentration se fait dans un bac en bois doublé de plomb, dans lequel est disposé un serpentín en plomb traversé par la vapeur (pl. XXIV, fig. 14 et 15). M. Bode (*loco cit.*) décrit un bac large de $3^m,20$, long de $4^m,50$ et profond de $0^m,30$ vers les bords; le fond est pyramidal et descend à $0^m,40$. Le plomb employé est de 5 à 5 millimètres. Sur le fond est un serpentín en plomb de 40 millimètres intérieur, épais de 7 millimètres, et long de 45 mètres, protégé par une cloche au point où il pénètre dans l'acide. Il est traversé par de la vapeur à 2,5 atmosphères et produit 5000 kilogrammes d'acide à 60° par 24 heures, avec une dépense de 10 % de charbon de Silésie. Quelques auteurs parlent même d'une dépense de 8 %.

Il est essentiel que le serpentín ne présente aucune poche où puisse se

1. *Hofmann's Bericht*, 1875, p. 186.

réunir l'eau de condensation, et que le tube de retour soit en pente continue vers la chaudière.

M. Bode cite une usine autrichienne où sont installés 4 bacs analogues de 5^m,15 de long, sur 1^m,57 de large et 0^m,37 de profondeur, garnis de plomb de 4 millimètres et chauffés par un serpentín de 39^m,50 en plomb de 26 millimètres intérieur et de 52^m,5 extérieur, ce qui constitue un poids de plomb de 756 kilogrammes par bac. La vapeur atteint au maximum une pression de 3,5 atmosphères et le tuyau de retour est directement relié à la chaudière. Chaque bac est complètement indépendant des trois autres, et produit par jour 6720 à 7000 kilogrammes d'acide à 60°, avec une dépense de charbon de 7 %.

M. Bode estime que le prix de concentration, y compris l'amortissement, calculé avec l'entretien à 15 %, revient à 25 ou 30 centimes par 100 kilogrammes d'acide à 60° B.

On arrive à une dépense de combustible beaucoup plus élevée, 12 à 15 %, si on ne fait pas un retour direct du serpentín à la chaudière. Un certain nombre de fabricants croient prudent d'agir ainsi pour éviter d'attaquer le générateur en cas d'accident, ou même de déterminer une explosion de la chaudière dans le cas où se produirait une rupture du serpentín qui ferait vider le générateur. Il est à remarquer qu'il n'y a rien à craindre sous ce rapport, pourvu que le tuyau de retour débouche dans la chambre à vapeur et non dans la chambre à eau. Il n'y a pas alors de danger de vider la chaudière, et le jet de vapeur qui s'échappe fait assez de bruit pour prévenir de l'accident à temps. Pendant tout ce temps la vapeur qui sort par la fissure s'oppose à une rentrée de l'acide et l'on a tout le temps de fermer le robinet ou la soupape qui doit toujours exister sur le tuyau de retour; tout au plus ce robinet sera-t-il attaqué si l'on ne prend pas la précaution de laisser la vapeur arriver dans le serpentín tant que l'on n'a pas vidé le bac au-dessus de la fissure.

La température de l'acide reste forcément assez basse et, par suite, la vapeur d'eau entraîne peu d'acide.

On peut simplifier la construction en donnant au bac un fond plan incliné sur lequel le tuyau de plomb est replié en zigzag.

Dans tous les cas l'acide concentré est puisé au fond et dirigé dans un réfrigérant où il réchauffe l'acide d'alimentation.

M. Kux, de Berlin, a récemment breveté un appareil plus compliqué pour la concentration au moyen de la vapeur (brevet n° 31277) ¹. Cet appareil (pl. XXIV, fig. 16) consiste en deux réservoirs superposés *a* et *b*, réunis par des tuyaux de plomb dans lesquels l'acide peut s'élever. Le faisceau tubulaire est entouré d'un cylindre en tôle dans lequel circule de la vapeur. On voit en *f* le tuyau d'arrivée, en *g* le tuyau de retour: un tube extérieur *d* réunit les deux réservoirs à acide et permet la circulation du liquide à concentrer. Enfin on introduit l'acide à concentrer par le tube *h* et on extrait l'acide concentré par *i*; la vapeur d'eau s'échappe par la tubulure supérieure *k*, dans lequel une pluie d'eau amenée par le tube *l* condense l'acide entraîné: enfin un tube *n* permet de se rendre compte du niveau de l'acide.

1. *Dingler's Journal*, 256, p. 125.

M. Egells, de Berlin, a breveté une disposition analogue, mais plus compliquée. Il est douteux que ces appareils produisent plus que le précédent; ils déterminent à coup sûr plus de réparations et un entraînement notable d'acide.

CONCENTRATION FINALE DE L'ACIDE.

Lorsqu'on a à concentrer l'acide au-dessus de 61°B., l'usage des appareils en plomb devient impossible, comme nous l'avons vu plus haut, et l'on recourt aux appareils distillatoires en verre ou en platine.

On se propose généralement alors d'obtenir de l'acide dans le voisinage de son maximum de concentration.

Les habitudes du commerce consistent à vendre comme acide concentré, sous le nom d'acide à 66° ordinaire, un acide qui ne marque réellement que 65°,5 à 65°,7 et renfermant de 93 à 94 % d'acide monohydraté.

Depuis que l'industrie des matières colorantes extraites de la houille s'est beaucoup développée, on fabrique, pour son usage, de l'acide plus riche, désigné sous le nom d'acide 66° *plein* ou *couvert*, renfermant 97 à 98,5 % d'acide monohydraté, et qui marque plus que 65°,75 B. C'est l'acide le plus concentré obtenu par l'application de la chaleur.

Enfin on trouve, plus rarement, de l'acide dit *pur* qui contient de 99,5 à 99,75 % d'acide monohydraté.

Les indications de l'aréomètre sont insuffisantes pour déterminer la richesse réelle de ces acides concentrés; on est obligé de recourir à l'analyse volumétrique.

Concentration dans le verre. — Anciennement on n'avait pas d'autres appareils pour la concentration de l'acide sulfurique que de grandes cornues en verre placées chacune dans une marmite en fonte formant bain de sable. Ces cornues étaient disposées en deux rangées au nombre de dix, douze et même plus, dans un long four, dit *four à galère*, chauffé par un seul foyer dont la flamme s'étendait sous les deux rangées de marmites.

Un ballon de verre communiquant avec une tourie de chaque côté du fourneau recevait le liquide distillé de chacune des cornues.

Cette disposition ne permettait pas d'obtenir un chauffage régulier, et, par suite, une production constante, les diverses cornues étant inégalement chauffées. De plus, il arrivait souvent qu'une brusque élévation de température déterminait la rupture des cornues les plus voisines du foyer. Il se dégageait alors une énorme quantité de vapeurs acides, et les ouvriers étaient obligés de quitter précipitamment l'atelier; souvent, pendant leur absence, les autres cornues se rompaient l'une après l'autre.

Ainsi, mauvaise utilisation de la chaleur, usure du matériel, pertes d'acide, insalubrité, étaient réunies dans ce procédé primitif de concentration.

On a réalisé le chauffage avec plus d'économie en remplaçant les bains de sable par un simple lut en argile non calcaire et crottin de cheval. Pour éviter

les chocs pendant l'ébullition de l'acide, on met dans les cornues des fragments de verre ou de platine.

Les cornues en verre de bonne qualité, ainsi disposées, peuvent servir, en moyenne, cinq fois ; mais quand elles sont en verre trop alcalin, elles sont attaquées par l'acide et leur durée est beaucoup moindre. Les plus grandes de ces cornues peuvent donner, dans chaque opération, 80 kilogrammes d'acide concentré : elles fournissent donc au plus 400 kilogrammes de cet acide avant d'être hors d'usage. Cette disposition n'est donc admissible que dans les pays où le prix du verre est très peu élevé.

MM. Chance frères, de Smethwick, près Birmingham, ont avantageusement modifié la forme des vases distillatoires, de façon que le remplissage et la vidange se fassent sans déplacer le vase (pl. XXV, fig. 1). La cornue est remplacée par une bouteille en verre terminée à la partie supérieure par une tubulure évasée dans laquelle s'engage une allonge recourbée ressemblant exactement à une cornue de laboratoire dont on aurait coupé le fond ; son col s'engage dans un gros tuyau de plomb où se condensent les *petites eaux* distillées. L'extrémité de ce tuyau communique avec une cheminée d'un bon tirage, de façon qu'il y a toujours aspiration dans les allonges et qu'il est inutile de luter le joint. La bouteille est placée dans un chaudron en fonte garni de sable jusqu'à un niveau inférieur à celui qu'atteindra finalement l'acide concentré.

Chaque bouteille est chauffée par un fourneau spécial. Une série d'appareils distillatoires sont disposés en batterie dans un atelier dont la température est maintenue à 25 ou 30°, et dont les portes et fenêtres sont doubles pour éviter tout courant d'air.

Les bouteilles ont 0,85 de hauteur et un diamètre de 0^m,45, et contiennent 135 litres.

On les alimente avec de l'acide à 60° préalablement chauffé, introduit au moyen d'un tuyau en plomb mince formant siphon renversé, et qu'il suffit de relever pour arrêter l'écoulement.

Chaque opération demande généralement douze heures. On s'assure de l'avancement de la concentration par l'observation du degré des petites eaux. Cependant les ouvriers exercés se guident souvent d'après la vitesse de carbonisation d'un fragment de bois plongé dans les petites eaux. Lorsqu'on atteint le degré de concentration voulu, on laisse refroidir la bouteille pendant douze heures, puis on soutire le contenu au moyen d'un siphon en platine ou en plomb mince amorcé avec de l'acide concentré froid. On a soin de laisser un peu d'acide dans la bouteille pour éviter une rupture lors du remplissage.

Une disposition plus répandue actuellement permet de mieux utiliser le combustible (pl. XXV, fig. 2). Le vase distillatoire est en verre plombé soufflé sous une épaisseur très mince. On lui donne ainsi une épaisseur très régulière, tout en le rendant peu attaquant par l'acide. La bouteille repose simplement sur un petit bain de sable en fonte et est protégée contre les coups de feu par un écran en terre cuite, mais librement en contact avec les gaz du foyer. Un écran en bois protège le dôme contre les courants d'air. Chaque cornue a 1 mètre de haut et 0^m,56 de diamètre. Il y a un foyer par cornue.

D'après M. Hofmann, une cornue fait un service de six semaines, et il est bon

de la remplacer au bout de ce temps, même quand elle n'est pas fendue. On dépenserait, d'après cet auteur, 200 kilogrammes de houille par tonne d'acide concentré, et 3 fr. 75 c. de main-d'œuvre; l'usure des ballons représenterait 1 fr. 25.

Dans toutes ces dispositions, il y a une perte de chaleur notable due à l'intermittence du travail. M. Gridley a modifié la disposition des cornues de façon à rendre le travail continu. Les cornues sont disposées en gradins; la première reçoit de l'acide à 60° préalablement chauffé à 150°, et la plus basse débite de l'acide concentré.

La batterie se compose généralement de quatre séries de quatre bouteilles chacune ayant la forme indiquée figures 3 et 4 (pl. XXV), et produit 46 000 kilogrammes d'acide concentré par semaine de six jours, avec une consommation de 16 kilogrammes de houille pour 100 kilogrammes d'acide concentré. La main-d'œuvre de concentration est notablement moindre que dans les dispositions précédentes : un ouvrier et un servant suffisent pour conduire une batterie.

Le procédé Gridley fonctionne dans beaucoup d'usines américaines et dans plusieurs usines anglaises.

Concentration dans le platine. — La forme des alambics en platine a beaucoup varié depuis l'origine : en thèse générale on y distingue toujours un vase, un chapiteau muni d'un col conduisant à un réfrigérant les vapeurs dégagées, un dispositif pour l'introduction de l'acide, et un tube pour l'extraction de l'acide concentré.

L'alambic est généralement installé à la suite des chaudières d'évaporation. L'acide sortant de la batterie des *préparantes* est amené en quantité réglée dans le vase distillatoire. On emploie souvent pour cela un vase intermédiaire à trop plein dans lequel aboutit un siphon dont une branche plonge dans la dernière chaudière; en soulevant ce vase, au moyen d'une poulie, au-dessus du niveau de l'acide dans la chaudière, on arrête l'écoulement; en l'abaissant on détermine de nouveau l'alimentation, qui varie avec le niveau auquel on a fixé le vase.

On arrive encore plus simplement au même résultat au moyen d'un tuyau en plomb mince recourbé en S et dont on fait varier la hauteur de l'orifice au moyen d'une tige de rappel.

Les anciens alambics en platine se composaient (pl. XXV, fig. 5), d'un vase profond A formant la chaudière et d'un chapiteau B. Le plus grand diamètre de la chaudière atteignait au plus 0^m,90, la hauteur 0^m,50 et la contenance 180 litres. Le fond du vase était formé d'une seule lame de platine emboutie jusqu'à deux ou trois centimètres au-dessus du renflement; une soudure à l'or réunissait ce fond au tronc de cône supérieur. Bien que la construction adoptée rendit le fond très solide, il eût cédé sous le poids de l'acide, aussi ces grands vases étaient-ils supportés au milieu par une murette ou une arcade en pièces réfractaires.

L'acide entrait dans l'alambic par un entonnoir dont la partie évasée contenait une cloche renversée de façon à faire joint hydraulique et à empêcher la

sortie des vapeurs acides (pl. XXV, fig. 9). Celles-ci s'échappaient par le col de l'alambic, généralement formé de deux pièces emboîtées l'une dans l'autre, et se rendaient dans un serpentín en plomb refroidi dans une caisse pleine d'eau constamment renouvelée. Pour éviter que l'acide assez concentré et chaud arrivant dans ce serpentín attaqué trop rapidement le plomb, on ménageait à la partie supérieure une boule en plomb et les tuyaux du serpentín étaient soudés sur le côté de cette boule de façon que les gouttes condensées dans l'al-longe tombassent dans un liquide déjà froid (pl. XXV, fig. 10).

Le joint entre le chapiteau et le vase était formé de deux brides fixes à emboîtement avec garniture d'amiante et serré avec des pinces à écrou.

L'acide était soutiré au moyen d'un siphon en platine terminé par un robinet en platine ou en or. Ce siphon avait un diamètre intérieur de 15 millimètres, la longue branche, tantôt simple, tantôt double, était refroidie dans un réfrigérant de Liebig. Près de son sommet le siphon portait deux entonnoirs, bouchés en marche par des obturateurs coniques en platine, et qui servaient à l'amorcer. Pour cela on fermait le robinet et l'on introduisait de l'acide par l'entonnoir inférieur, le plus élevé servant au dégagement de l'air. On conçoit que si la longue branche avait pour hauteur le double de la hauteur du coude au-dessus du niveau du liquide il suffisait ensuite de poser les deux tampons et d'ouvrir le robinet pour déterminer l'écoulement. Il est utile que la branche courte soit fermée à l'extrémité et percée d'ouvertures latérales pratiquées vers le bout pour que des bulles de vapeur ne viennent pas gêner le jeu du siphon (pl. XXV fig. 8).

Une disposition particulière était souvent appliquée au siphon pour empêcher que l'ouvrier laissât abaisser le niveau de l'acide au-dessous de la surface de chauffe. La petite branche portait un renflement dans lequel pénétrait un tube ouvert aux deux extrémités et amenant de l'air aussitôt que le niveau s'abaissait au-dessous de son orifice inférieur. Quand on voulait vider complètement l'alambic pour un nettoyage ou une réparation, on fermait l'orifice supérieur de ce tuyau. Un trop-plein empêchait le niveau de trop s'élever. Enfin un flotteur en platine indiquait constamment la hauteur de l'acide.

La marche du travail varie suivant le degré de l'acide à obtenir. Pour fabriquer l'acide à 66° *ordinaire* la marche est toujours continue. On s'assure que l'acide a le degré voulu en constatant sa densité au moyen d'un aréomètre, après l'avoir refroidi, ou en tenant compte de sa température. Avec les vases décrits ci-dessus, les *petites eaux* recueillies titrent de 40 à 44° B, quand l'acide concentré à 65°,5 à 65°,7.

Si l'on veut obtenir de l'acide plus concentré, le degré des petites eaux s'accroît rapidement, et quand on obtient de l'acide à 98 %, les petites eaux finissent par être de l'acide concentré. Elles marquent en moyenne 48 à 50° B. Il est à peu près impossible, avec de petits alambics de ce type, d'obtenir régulièrement cet acide 66° *couvert* en marche continue. On adopte alors la marche intermittente; on remplit l'alambic aux trois quarts, et l'on suit les progrès de la concentration jusqu'à ce que les dernières gouttes de petites eaux marquent 65°,5. Alors on cesse de chauffer, et l'on soutire rapidement le contenu de l'alambic, mais sans l'abaisser au-dessous du niveau protégé par le mur contre

l'action directe du feu, de façon que le platine ne soit pas exposé à un coup de feu qui le rendrait cassant.

Généralement la concentration intermittente ne permet de fabriquer que les $\frac{2}{3}$, ou, au maximum, les $\frac{4}{5}$ de la production obtenue par la marche continue. La consommation de charbon est notablement plus élevée, et l'usure du platine plus grande.

Quelques auteurs ont dit que l'on peut obtenir l'acide dit pur ou distillant jusqu'à ce que les petites eaux marquent 66°. Nous avons vu que c'est impossible, puisqu'il reste toujours au moins 1,5 % d'eau en excès.

En France, les alambics ont le col généralement incliné vers le dehors; en Angleterre il est au contraire relevé. Les petites eaux qui s'y condensent redescendent donc dans le vase et y sont de nouveau distillées. Il en résulte un surcroît de dépense de combustible; par contre, le poids des petites eaux recueillies est moins élevé, mais aussi elles sont beaucoup plus faibles.

Les petites eaux représentent une dissolution étendue d'acide pur: quelquefois on les redistille pour fournir de l'acide pur à l'usage des raffineurs d'or, mais cette fabrication est très restreinte; généralement on renvoie les petites eaux dans les chambres ou sur le Glover: l'atelier de la plomberie les utilise également pour la préparation de l'hydrogène: on peut aussi s'en servir pour étendre l'acide fourni par le Glover si on a la vente ou l'emploi d'acide un peu impur.

Pour refroidir l'acide concentré, on le fait souvent couler dans un tuyau en plomb plongé dans un réservoir d'eau; ou bien on le fait circuler dans de grandes cruches en grès communiquant entre elles par des siphons de verre, et plongées dans l'eau. L'acide a le temps de s'y dépouiller des matières étrangères qu'il peut tenir en suspension, et contient toujours moins de sulfate de plomb que dans le premier cas.

On peut également faire circuler l'acide dans un bac de plomb où est plongé un serpentín traversé par un courant d'eau, comme celui que nous avons décrit au sujet du Glover. MM. Faure et Kessler ont encore amélioré ce type et l'ont rendu très énergique.

Le réfrigérant de MM. Faure et Kesler (pl. XXVI, fig. 4) est entièrement démontable comme le précédent sans qu'on ait à défaire de joint, et nulle part l'acide ne rencontre le plomb à une température supérieure à 100°, ce qui réduit notablement l'usure du métal. Il se compose d'un cylindre en plomb A, de 1 mètre environ de hauteur et de 1 mètre de diamètre, dont la partie inférieure reçoit un cylindre concentrique B à base renflée réuni au premier, de façon à former une partie annulaire, jusqu'au milieu de la hauteur. Au-dessus est soudé un fond en plomb a sur lequel repose une cuvette en porcelaine b. Dans cette cuvette aboutit le tuyau c de sortie de l'alambic, de sorte que l'acide bouillant pénètre de suite dans l'acide refroidi.

Dans la moitié supérieure du cylindre A se trouve un long tuyau de plomb enroulé de façon à former cinq spirales superposées, et traversé de bas en haut par un courant d'eau froide. Enfin le tout est plongé dans un bac cylindrique C au fond duquel arrive un tuyau d'eau.

L'acide chaud, arrivant sur la cuvette au sein d'un bain d'acide plus froid,

s'élève et se refroidit graduellement en léchant les serpentins; devenu par suite plus dense, il descend le long des parois et finit par se trouver en nappe mince à la partie inférieure du réfrigérant, où il rencontre l'eau la plus froide du bac extérieur, et finit par s'élever par le tube vertical *d*.

Un réfrigérant de cette dimension suffit pour une production journalière de 100 touries.

L'acide sortant est amené par un tuyau flexible en plomb au-dessus des touries à remplir, et l'on n'a qu'à relever le bout du tuyau pour interrompre l'écoulement.

Afin de pouvoir arrêter à temps l'écoulement lorsqu'une tourie est près d'être pleine, on introduit dans le col le petit indicateur représenté figure 11 (pl. XXV). Un petit cylindre méplat clos en plomb, A, contenant jusqu'à mi-hauteur de l'acide concentré a son fond traversé par un tube *a* étroit, en plomb, pénétrant jusqu'au voisinage du couvercle et descendant d'une trentaine de centimètres au-dessous du fond. Dans une tubulure pratiquée dans le couvercle est mastiqué un tube de verre *b* descendant jusqu'au fond. L'indicateur est placé dans le col de la tourie à remplir. Tant que l'acide n'affleure pas le tube de plomb, il y a évidemment le même niveau dans le tube *b* et dans le récipient A. Mais dès que le bout du tube *a* est immergé, l'air comprimé à son intérieur par l'acide réagit sur le contenu du cylindre A et soulève le liquide dans le tube *b* d'une hauteur égale à la hauteur même dont *a* est immergé. On est dès lors averti des progrès du remplissage, et quand le niveau atteint dans le tube *b* un index convenablement placé, on est prévenu que la tourie est suffisamment pleine. Il est clair qu'on peut tout aussi bien mettre en A un liquide quelconque, de l'eau par exemple, pourvu que l'on place sur le tube *b* un index correspondant au niveau accusé dans une tourie pleine.

Voici quelques renseignements sur le poids et la capacité de production de plusieurs alambics de l'ancien type.

A Oker on fabriquait par 24 heures 3100 kilogrammes d'acide à 66°B., avec un alambic de 300 litres pesant 40 kilogrammes, ayant au fond 0^m,81 de diamètre. en haut 0^m,90, et pour hauteur 0^m,435.

A Freiberg, un vase ayant pour diamètres 0^m,994 et 1^m,10 et pour hauteur 0^m,753, pesait 63 kilogrammes, contenait 400 litres et produisait 3000 kilogrammes par jour. Un autre, pesant 81 kilogrammes, produisait en marche continue, 6000 kilogrammes d'acide à 93 %, et 4000 kilogrammes d'acide à 97 % en marche intermittente¹.

Nous empruntons à M. Bode les rapports suivants entre le poids de quelques alambics en platine et la quantité d'acide produit :

Poids total du platine.	Acide 66° produit en 24 heures.	Poids de platine pour 100 k. produits.
80 kilogr.	7250 kilogr.	1 ^{kg} ,103
41,5 »	3750 »	1 , 106
39,0 »	1950 »	2 , 000
58,0 »	5000 »	1 , 160

1. *Kerl Stemann Chemie*, t. VI, p. 325.

Ces chiffres montrent éloquentement que la forme d'un vase peut exercer une influence considérable sur son rendement en acide concentré ; or, si on réfléchit que le prix du platine dépasse généralement 1000 à 1200 francs le kilogramme et tend à s'élever, on conçoit l'intérêt que présente la réduction du poids des vases ou, ce qui revient au même, l'augmentation de rendement journalier d'un kilogramme de platine. Ainsi que nous allons le voir, on a fait sous ce rapport de très grands progrès.

On a commencé par réduire considérablement l'épaisseur de la couche d'acide sulfurique ; dès lors le fond n'ayant plus besoin d'être soutenu, on a cessé de chauffer latéralement le vase, et on a exposé le fond seul au rayonnement du foyer, ce qui a permis de beaucoup mieux utiliser la chaleur.

Tous les nouveaux vases sont construits sur ce principe.

En France, MM. Desmoutis, Quenessen et Lebrun ont adopté la forme d'un alambic plat, dont le chapiteau est assemblé avec la chaudière proprement dite par un joint hydraulique pourvu d'un trop-plein, de façon à conduire au dehors les *petites eaux* condensées sur le métal. De plus, pour faciliter l'évaporation et éviter la condensation des vapeurs les plus acides, ils font circuler régulièrement l'acide dans le fond du vase, qui est divisé par des cloisons concentriques (pl. XXVI fig. 2A', 3A', 4). L'acide à concentrer pénètre, par un entonnoir à cloche hydraulique traversant le couvercle, dans le compartiment extérieur, fait le tour de ce compartiment et se déverse, par un tuyau partant du fond et soudé à la cloison, dans le compartiment suivant, qu'il parcourt en sens contraire, comme l'indiquent les flèches. Parvenu au centre, il quitte le vase par un tube soudé sur les diverses cloisons.

Le joint hydraulique entre le couvercle et le vase n'était pas toujours suffisant pour assurer l'étanchéité, souvent le couvercle était soulevé ou l'acide du joint projeté. Les derniers alambics sont encore à joint hydraulique pour l'extraction des petites eaux, mais le bain est à l'intérieur et le couvercle est assujéti sur le vase au moyen de deux rebords fixés avec des pièces à vis.

L'alambic est simplement posé sur un anneau de fonte fendu suivant un rayon et portant lui-même sur la maçonnerie du fourneau : un peu de sable complète le joint. Un tuyau de trop-plein empêche l'acide de s'élever au-dessus des cloisons.

Suivant la circulaire de la maison Desmoutis, un appareil de 0^m,80 de diamètre pèse 25 kilogrammes et produit facilement 4500 à 4800 kilogrammes d'acide concentré par 24 heures, avec une dépense de 13 à 16 kilogrammes de houille pour 100 d'acide produit. Cela dépend forcément du degré de l'acide introduit. Le chiffre nous paraît très acceptable, car dans une usine où la surface des préparantes était trop faible, on obtenait facilement 4500 kilogrammes par 24 heures, l'acide introduit n'ayant généralement pas 60° B. Le vase avait 1^m,02 de diamètre.

Ce vase pesait :

Vase à cloisons.	27,362
Dôme avec cheville	10,772
Chapiteau	2,968

Coude du chapiteau.	1,092
Entonnoir avec cloche	0,299
Robinet d'alimentation.	0,301
Allonge du trop-plein.	0,221
Tuyau d'écoulement avec robinet.	2,969
Son allonge.	0,581
	<hr/>
	46 ^{kg} ,565

Il avait perdu 274 grammes pour une production de 147 980 kilogrammes soit 1^{er},800 par tonne d'acide à 65°,7.

Dans ce type de vases la surface de chauffe, correspondant au compartiment intérieur est peut-être un peu faible. On utilise beaucoup mieux le foyer en développant davantage les surfaces de platine. Mais comme le fond du vase ne pourrait, sans danger pour la solidité, dépasser beaucoup 1 mètre, on emploie deux vases conjugués A et B, l'un construit comme précédemment et servant à concentrer vers 63° l'acide introduit, et alimentant un vase oblong placé en travers du courant gazeux et à couvercle fixe, où la concentration s'achève dans le second compartiment (fig. 2, 3, 4, pl. XXVI).

Voici le détail des poids d'un appareil du système conjugué fournissant couramment, par 24 heures, 9500 kilogrammes d'acide à 65°,7. Le grand vase a 1^m,02 de diamètre et une surface de chauffe de 0^m,71, le petit 0^m,75 et 0^m,55 et une surface de chauffe de 0^m,27.

Grand vase de 1 ^m ,02 à cloisons.	30,130	kg.
Dôme.	10,881	
Chapiteau.	3,130	
Coude du chapiteau.	1,200	
Allonge du tuyau de trop-plein.	219	
Entonnoir.	416	
Robinet d'alimentation	419	
Obturateur du petit godet de la rigole.	039	
	<hr/>	
	46 ^{kg} ,424	
Vase elliptique à cloisons	14,630	kg.
Dôme.	4,650	
Chapiteau.	2,498	
Coude du chapiteau	1,055	
Tube d'écoulement (simple).	4,295	
Allonge du tube d'écoulement	700	
Allonge du tube de trop-plein	203	
Tube intérieur.	77	
Obturateur du petit godet de la rigole.	38	
	<hr/>	
	28 ^{kg} ,562	
	<hr/>	
	74 ^{kg} ,786	

Le poids du platine pour 100 kilogrammes d'acide produit est donc 0^{kg},787. Il serait encore moindre si l'acide des préparantes était amené au-dessus de 61°,5, mais la température de la première chaudière est telle que ce serait dangereux.

On consommait avec cet appareil 15^{kg},25 de houille demi-maigre à 12 % de cendres par 100 kilogrammes d'acide concentré; et comme on faisait repasser les petites eaux à la concentration, on peut facilement admettre que la consommation normale eût été inférieure à 15^{kg} %.

En marche normale les petites eaux du grand vase marquent de 2° à 5° B.; celles du petit de 20 à 25° B., lorsqu'on concentre l'acide à 93 %.

Un vase analogue avait perdu, en 1885, 1^{kg},168 pour une production de 2 540 580 kilogrammes d'acide à 65°,6, soit 459 milligrammes par tonne d'acide concentré.

Naturellement, c'est sur le petit vase que porte la plus grande usure relative.

Lorsque la fabrication d'acide à 98 % de SO²,HO a une réelle importance, il peut être utile de conjuguer trois vases, le dernier ne faisant qu'achever la concentration. Comme les vapeurs qui s'en échappent sont très concentrées, il est bon de faire une légère aspiration dans ce dernier vase afin que l'atelier ne soit pas trop insalubre.

Dans une usine près de Lyon, il y a un appareil de concentration formé de trois vases à cloisons conjugués, ayant respectivement pour surface : 0^m,817, 0^m,478, 0^m,220.

La maison Johnson, Matthey et C^{ie}, de Londres, construit un modèle différent, dit système Prentice (fig. 6, pl. XXVI), consistant généralement en un vase ovale ou rectangulaire dont le fond est cannelé afin de le raidir et de faciliter la transmission de la chaleur. Le col fait retour vers le vase; l'alimentation est continue. Le vase repose sur un support cannelé en fer.

La même maison a adopté une modification des chaudières préparantes brevetées par MM. Faure et Kessler. Elle établit généralement deux bassines en platine à fond ondulé, système Prentice, et qui sont alimentés par les préparantes ordinaires en plomb. Comme les vapeurs dégagées de ces bassines peuvent entraîner de l'acide sulfurique à cause du haut degré de concentration de l'acide, on les recouvre d'un double toit en plomb plongeant dans une rigole qui fait joint hydraulique; la vapeur non condensée s'échappe par une tubulure de 52 millimètres intérieurs.

M. Stroof, directeur de l'usine de Griesheim, a publié¹ les renseignements suivants sur ce type d'appareils dont trois étaient montés à son usine.

Chaque batterie se compose d'un alambic rectangulaire de 0^m,90 par 0^m,45 et de deux chaudières de platine de 1^m,25 × 0,45, ayant une profondeur de 0^m,12, recouvertes toutes deux d'un toit de plomb. Ces vases sont desservis par six bassines ordinaires en plomb ayant ensemble une surface de 26 mètres carrés.

L'appareil pèse 18 kilogrammes et chaque chaudière 9 à 10. On produit par jour 6000 kilogrammes d'acide à 66°. Cet acide s'écoule par un tube de platine

1. *Chemische Industrie*, t. I, p. 104.

de 1^m,50 de longueur et 50 millimètres de diamètre, refroidi dans un tube de Liebig. On consomme dans un gazogène 21 à 22 % de charbon de la Saar, pour 100 d'acide concentré.

Les progrès de la concentration sont indiqués par les chiffres suivants :

	Température.	Densité. à 15°.	Densité des petites eaux.
Dernier bassin de plomb.	125°-135°	1,68	»
1 ^{re} chaudière	195°	1,74	»
2 ^e —	240°-250°	1,81	1,03

Les petites eaux du vase ont pour densité 1,45.

M. Delplace, de Namur, a breveté en 1883 un appareil à distillation fractionnée, disposé de telle sorte qu'il ne s'échappe que de l'eau distillée, et que l'on puisse, avec une seule chaudière obtenir de l'acide à 98 % d'une façon continue (Pl. XXVI, fig. 7).

La cornue est longue et plate, à fond cannelé pour en augmenter la résistance : elle est arrondie aux deux extrémités. Le couvercle porte une série de bombements munis chacun d'un court tuyau de dégagement aboutissant dans une cloche *u, v, ... x* renversée sur un disque de platine à rebords et extérieurement refroidie par un courant d'eau entrant par le robinet *h* et sortant par le tuyau *i* (les cloches sont probablement en plomb). Les rebords du disque de platine forment joint hydraulique.

L'acide arrive par l'entonnoir *c*, et circule dans la chaudière en passant sous des cloisons transversales soudées au couvercle.

La chaudière est chauffée à feu nu.

Les vapeurs dégagées par les divers compartiments du vase se condensent à la paroi des cloches, et retombent sous forme liquide dans le bassin de platine formant fermeture hydraulique ; le liquide condensé est enlevé par des tuyaux de trop-plein.

Le premier compartiment ne donne que de l'eau pure ; cette eau est éliminée par le tuyau *t*. Le second compartiment fournit déjà un peu d'acide entraîné, mais mélangé d'une quantité d'eau telle que la concentration en serait coûteuse. L'eau acide condensée est extraite par le tuyau *z* et retourne aux chambres. Quant aux derniers compartiments, ils fournissent non plus des petites eaux, mais un liquide d'un degré assez fort pour représenter de l'acide déjà concentré ; on ramène ces eaux par un tuyau à l'entonnoir d'alimentation, par le tuyau *e*, et elles rentrent dans l'appareil distillatoire.

Des pyromètres indiquent la marche de la concentration.

Si nous comprenons bien la description de ce brevet, l'appareil Delplace devrait remplacer à lui seul le vase distillatoire et les préparantes ordinaires, ou du moins une partie des préparantes, puisque les petites eaux du premier compartiment ne sont pas acides. Il y a lieu de se demander si la dépense de construction des préparantes et leur amortissement représentent un capital supérieur à celui qui est absorbé par les compartiments du vase de platine. Nous n'en sommes pas persuadé.

Les vapeurs qui se dégagent de l'acide sulfurique produisent par leur condensation, ainsi que nous l'avons vu, des liqueurs trop faibles pour attaquer le plomb. Ce fait a amené MM. Faure et Kessler, de Clermont-Ferrand, à limiter l'emploi du platine à la chaudière distillatoire proprement dite et à construire en plomb la partie de l'appareil qui n'est pas en contact direct avec l'acide concentré. Il y avait une difficulté à vaincre, c'est le joint entre le plomb et le platine; elle a été habilement tournée par l'emploi d'un joint hydraulique formé par les petites eaux elles-mêmes. Sans nous attarder à décrire les différents types successivement adoptés par ces constructeurs, nous décrivons un de leurs derniers appareils (fig. 5, Pl. XXVI).

La cuvette rappelle beaucoup celle que nous avons déjà décrite à propos des vases plats de la maison Desmoutis. Elle s'appuie par un rebord très étroit sur un cercle de fonte posé sur la maçonnerie du fourneau, et un second cercle, plombé placé et calé exactement de niveau à quelques centimètres au-dessus consolide une rigole en platine formant le joint hydraulique. Un tube de trop plein enlève les petites eaux de ce joint; un tube en platine en forme de T part de la paroi et sert à l'extraction de l'acide concentré. Il n'y a généralement pas de cloisons dans les vases; c'est, croyons-nous, un tort, car avec les vases plats de la maison Desmoutis, on constate une diminution nette de la production quand le joint des cloisons avec le vase n'est plus étanche.

La cloche en plomb est à double enveloppe, de façon à être refroidie par un courant d'eau; la partie plongée dans le joint hydraulique forme un tuyau spécial de façon qu'il ne puisse pas facilement se former d'incrustations. La cloche est soutenue par des armatures calées à vis sur le massif du fourneau, de façon à ne pas porter sur le platine du joint hydraulique.

La paroi extérieure des cloches est généralement divisée en trois compartiments entre lesquels on fixe des cercles en fer rivés aux armatures.

Les vapeurs qui ne sont pas condensées s'échappent par un tuyau en plomb en forme de siphon renversé, assemblé à joint hydraulique avec le haut de la cloche et aboutissant à une boîte en plomb immergée dans un bain d'eau froide et d'où part un tuyau vertical servant à donner de l'appel dans la cloche pour faciliter l'évacuation des vapeurs. Dans le principe, on se proposait de renvoyer les vapeurs dans les chambres, mais nous avons déjà expliqué que cela gêne la marche des vases, et à notre connaissance cette disposition n'existe nulle part.

Les appareils destinés à produire 3000 à 4000 kilogrammes d'acide concentré par 24 heures n'ont qu'une cuvette. Pour les fortes productions, il vaut mieux en avoir deux; l'usure du platine est de beaucoup diminuée. Dans ce cas, la première cuvette est à 12 centimètres en dessus de la seconde, l'acide circule de l'une à l'autre et l'alimentation est réglée d'après le degré de concentration, comme pour les vases conjugués de la maison Desmoutis.

Dans la première cloche les petites eaux marquent de 5 à 10°, et dans la seconde de 30 à 35° quand il s'agit de faire du 66 ordinaire, de sorte que le degré moyen est compris entre $\frac{5+30}{2}$ et $\frac{10+35}{2}$ soit entre 17°,5 et 22°,5. Quand on prépare de l'acide à 97-98 % les petites eaux marquent de 55° à 60° dans la seconde cuvette, et le degré moyen est 30° environ. Ainsi les petites eaux entraînent plus d'acide qu'avec les appareils à cloisons.

La consommation de houille paraît être la même que dans les appareils de la maison Desmoutis.

Un grand nombre de ces vases sont en marche et l'on en est généralement satisfait, à moins que les eaux employées à la réfrigération de la cloche ne soient fortement calcaires ou séléniteuses. Dans ce cas, il se fait très rapidement des dépôts dans les doubles parois, le plomb n'étant plus refroidi s'affaïsse et s'altère et la distillation se trouve notablement ralentie. Dans ce cas, l'entretien des cloches et la consommation supplémentaire de houille doivent compenser l'intérêt du capital économisé.

On a également proposé d'employer à la concentration de l'acide des serpentinaux en platine formant comme un élément des chaudières Belleville : il doit y avoir une évaporation très rapide, mais aussi un entraînement d'acide très considérable. De plus un acide trop ferrugineux doit rapidement user ces serpentinaux.

Les appareils plats subissent beaucoup moins d'usure que les anciens alambics, ce qui se comprend puisque la surface en contact avec l'acide est moindre et l'évaporation plus rapide. D'après M. Scheurer-Kestner, l'usure n'est que le quart de ce qu'elle était avec les anciens alambics.

Quel que soit le type adopté, il est essentiel que le charbon ne soit jamais en contact direct avec la platine, car il se forme dans ces conditions un carbure de platine qui rend le métal cassant. Le même accident se produit si l'on marche avec un feu fumant : il est donc bon d'écarter convenablement la grille du vase (0^m,60 environ) pour que les carbures dégagés par la houille aient le temps de s'enflammer avant d'être refroidis au contact du métal : on recommande même, dans quelques usines, au chauffeur d'avoir un feu clair, c'est-à-dire oxydant, afin d'éviter tout dépôt de suie. Il convient également de veiller à ce que la houille employée ne soit pas trop sulfureuse.

Dans la concentration finale de l'acide produit au moyen des pyrites, une grande partie du sulfate de fer qu'il contient se sépare à l'état de sulfate basique anhydre insoluble dans l'acide concentré. Une partie de ce précipité reste à l'état de suspension dans l'acide, et ne commence à se précipiter que dans le tuyau d'écoulement qu'il peut boucher rapidement, mais une partie forme des croûtes adhérentes qui, isolant le métal du liquide, lui permettent de s'échauffer jusqu'au rouge et le rendent cassant. Lorsque ces croûtes viennent à se rompre, le contact de l'acide relativement froid détermine un retrait brusque qui expose à des déchirures surtout au voisinage des cloisons, c'est-à-dire aux points où la réparation sur place est le plus difficile. On doit donc veiller à ne pas laisser les croûtes acquérir une épaisseur plus forte que celle d'une feuille de papier.

Généralement on utilise les chaleurs perdues des vases de platine pour chauffer les chaudières de plomb qui servent à la concentration préliminaire. On donne ordinairement à ces chaudières un grand développement pour mieux utiliser la chaleur, et éviter les mouvements trop brusques des liquides de façon que l'acide arrive aussi clair que possible aux vases de platine. Il convient de protéger les deux premières chaudières au moins par des voûtes. Pour avoir de l'acide plus clair et garantir les chaudières de tête, on se décide par-

fois à faire mouvoir les liquides dans le même sens que les gaz, sauf à donner un plus grand développement à la surface des préparantes.

Il n'y a pas de règles très précises au sujet des dimensions des appareils de concentration.

Dans le plus grand nombre des cas, les chaudières destinées à amener à 60° l'acide des chambres ne sont chauffées que par la chaleur perdue des vases de platine. Suivant le type de vases adopté, la même surface de ce métal concentrera de 60° ou 61° à 66° une quantité plus ou moins considérable d'acide, et par suite utilisera une fraction plus ou moins grande de la chaleur fournie par le foyer ; les *préparantes* auront par suite à leur disposition des quantités de chaleur très variables.

On ne peut donc pas dire qu'un foyer d'une section déterminée puisse suffire pour une surface de concentration donnée, sans autres commentaires.

De plus, dans telle usine on dispose d'un tirage énergique et l'on peut utiliser autant que possible les gaz du foyer sous les chaudières ; dans telle autre, on compte, au contraire, sur les chaleurs perdues de la concentration pour maintenir dans la cheminée une température suffisante.

Enfin, beaucoup de batteries de *préparantes* ont à la fois à alimenter les vases de platine et à fournir directement pour la vente de l'acide à 58° ou 60° B^e. On voit alors souvent un foyer spécial chauffant la seconde ligne de chaudières et envoyant ses gaz mélangés avec ceux du foyer du vase passer sous la première ligne.

Il est clair également que si les gaz et les liquides circulent dans le même sens, la surface des chaudières doit être augmentée.

Avec les anciens vases de platine, on adoptait généralement une surface de 1 mètre pour le foyer et l'on donnait aux préparantes une surface de 15 à 20 mètres. Il fallait même protéger énergiquement la première préparante.

Cette dimension devient un peu faible lorsqu'on substitue aux vieux vases les vases plats à cloisons de 1 mètre de diamètre ; il est bon de porter alors la surface des préparantes à 25 mètres et même 30 mètres.

A fortiori, l'installation de vases conjugués, qui permet d'augmenter notablement la production, et expose une plus grande surface de platine aux gaz chauds, entraîne une nouvelle augmentation de la surface des préparantes, et il ne manque pas maintenant d'appareils où celle-ci est portée jusqu'à 50 mètres ; le foyer lui-même se trouve allongé et atteint une section de 1^m,20. Si l'on pousse le feu, on peut généralement obtenir avec un tel développement superficiel une production assez notable d'acide à 58° ou 60° pour le commerce. Toutefois, si la circulation des gaz et des liquides se fait dans le même sens, il y a peu à compter sur cette ressource.

Il est clair qu'il n'y a plus de limites à fixer si l'on demande à la même batterie de chaudières de suffire à l'alimentation des vases de platine et à la vente directe d'acide à 58° ou 60° B^e.

Les batteries montées spécialement dans ce but ont toujours deux foyers dont les gaz se rejoignent sous une première ligne de chaudières commune aux deux fabrications. On comptera comme précédemment, pour deux vases conjugués pareils à ceux de la page 437, environ 55 mètres de surface de

chaudières, et l'on ajoutera la surface suffisante pour l'autre concentration supplémentaire à raison de 400 kilogrammes environ d'acide à 60° par mètre carré.

Il est clair que si une surface donnée de platine doit être consacrée à produire de l'acide à 98 % au lieu d'acide concentré ordinaire, la production se trouvera sensiblement diminuée, et par suite la surface de préparantes pourra être plus faible.

Il n'y a aucune modification à faire aux types ordinaires, si la concentration finale à 98 % est obtenue dans un troisième vase de platine. On n'aura à changer que les dimensions du foyer, et la disposition de l'avant-corps pour pouvoir chauffer trois vases conjugués au lieu de deux.

PROCÉDÉS DIVERS POUR LA CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

La concentration de l'acide sulfurique jusqu'à 60° est tellement simple qu'elle n'a pas suscité beaucoup d'inventions, tandis que l'usure assez rapide des vases de platine et leur prix élevé ont provoqué de nombreuses recherches tendant à remplacer ce métal par des matériaux moins précieux. Nous avons vu qu'on est revenu à l'emploi du verre dans un certain nombre d'usines. Nombre d'autres procédés ont été proposés, mais sans succès; nous les décrirons ici afin de mettre nos lecteurs au courant de l'état de la question.

Procédé Stoddart. — M. Stoddart a proposé de concentrer l'acide en le chauffant dans des vases en plomb tout en y injectant un courant d'air. On pourrait, dit-il, obtenir de l'acide à 60° en chauffant à 150° et de l'acide à 66° en chauffant à 260°¹. Si l'on tient compte du peu de tension de vapeur de l'acide aux températures indiquées (50 et 78° au-dessous du point d'ébullition), on voit quelle quantité d'air il faudrait échauffer pour arriver à vaporiser l'eau, et quelle perte d'acide on subirait. M. Galletly qui a voulu appliquer le même principe a constaté une évaporation d'acide de 11,2 %². Il a proposé de diriger les vapeurs dans les chambres, mais l'excès d'air introduit eût singulièrement gêné la fabrication. D'ailleurs à 260°, le plomb serait attaqué avec une vitesse énorme.

La Société anonyme des produits chimiques agricoles a breveté, le 29 mars 1876, un procédé analogue, basé sur le barbotage d'air ou de vapeur d'eau dans l'acide chaud contenu dans des vases en grès ou en verre. Il n'a naturellement pas été donné de suite à ce programme.

*Procédé Gossage*³. — M. Gossage emploie une tour en plomb de 13 millimètres à double paroi. L'acide à concentrer pénètre par le bas de l'enveloppe annulaire, s'élève jusqu'au haut pour se déverser dans la tour intérieure garnie de silex. Il la traverse de haut en bas en même temps qu'un courant d'air

1. *Chemical News*, t. XXII, p. 167.

2. *Chemical News*, t. XXIV, p. 406.

3. *Hofmann, Report of the juries*, 1862-17.

chauffé à la température du rouge. Cet appareil présenterait de nombreux inconvénients; le haut de la tour, surtout dans la partie supérieure, souffrirait beaucoup du contact de l'air chaud; l'acide circulant dans le même sens que l'air se refroidirait en même temps que lui et retiendrait la vapeur d'eau entraînée des parties supérieures.

Procédé Cotelte. — M. Cotelte a breveté¹ un système de cornue verticale en grès plus large à sa base qu'en haut et remplie de pierre ponce sur laquelle s'écoule l'acide. Si la section est un peu grande, il paraît bien certain que la transmission de chaleur sera insuffisante pour permettre à l'acide de se concentrer dans l'axe: il pourra même absorber une partie de la vapeur d'eau dégagée vers les parois. Une variation brusque de température déterminerait d'ailleurs la rupture de la cornue.

Procédé Sukendorf. — M. Sukendorf² a proposé d'effectuer la concentration par distillation ou rectification dans des cornues de fonte. Pour cela, il mélangeait l'acide des chambres avec une quantité de sable, de gypse ou de sulfate de plomb suffisante pour en former une véritable bouillie épaisse. Les premières parties qui passaient à la distillation et qui se composaient d'acide trop étendu étaient ramenées directement dans les chambres. On ne commençait à recueillir les parties suivantes que lorsque le degré était suffisamment rapproché de 66°. Comme on pouvait s'y attendre, les résultats étaient fort peu satisfaisants.

Procédé Roder. — M. Roder propose d'émailler la fonte; il mélange 1 partie d'alun calciné avec 4 de minium et 2 de silice. La masse est éteinte dans l'eau, séchée et pulvérisée; puis 15 parties du mélange sont additionnées de 20 de silice et 3 d'oxyde de zinc, que l'on délaye avec de l'essence de térébenthine pour faire un enduit sur la fonte: on passe trois ou quatre couches, puis on cuit³. Jusqu'ici on ne connaît pas d'émail résistant à l'acide bouillant.

Nous avons vu plus haut qu'on peut obtenir de l'acide concentré au moins propre à certains usages spéciaux en concentrant dans la fonte, mais à condition d'entretenir constamment une quantité d'acide telle dans la chaudière que l'appel d'acide étendu n'abaisse jamais le degré sensiblement au-dessous de 65°.

Procédé Nobel. — M. A. Nobel a breveté⁴ l'appareil représenté (Pl. XXVI, fig. 8). Une tour formée de tronçons cylindriques de fonte emboîtés l'un dans l'autre, porte, sur des saillies de même métal, des cuvettes en grès, verre ou porcelaine disposées en cascade et sur lesquelles coule l'acide à concentrer. Chaque cuvette est munie d'une tubulure destinée à la sortie de l'acide, et, afin que celui-ci ne rejaillisse pas sur la fonte, on le fait couler le long de baguettes

1. 20 février 1864.

2. *Wagner's Jahresbericht*. 1855, p. 50.

3. *Dingler's Journal*, t. CXI, p. 397.

4. 9 janvier 1880.

en verre, et finalement il sort concentré par un tuyau de platine qui le conduit au réfrigérant. Les vapeurs acides sortent par une tubulure pratiquée au bas de la tour; l'appareil est chauffé extérieurement par un gazogène. Comme le métal chaud n'est pas attaqué par les vapeurs acides, mais seulement par l'acide liquide, la tour n'est pas exposée à l'usure.

Nous ne connaissons pas d'usine où l'on emploie ce procédé. A coup sûr, le degré des petites eaux doit être très élevé, et l'utilisation du combustible très mauvaise.

Cuvettes en porcelaine. — MM. Faure et Kessler ont fait usage, pour concentrer l'acide, de batteries de petites cuvettes plates en porcelaine disposées en cascades, et ayant $0^m,45 \times 0,45$ sur 4 à 5 centimètres de hauteur. On obtenait ainsi de l'acide à peine plombifère. Pour concentrer l'acide au-dessus de 62°. on se proposait de recouvrir ces cuvettes d'un toit de plomb.

Les inventeurs ont renoncé à cette disposition à cause de la mauvaise utilisation du combustible et, sans doute aussi, de la fragilité des cuvettes.

Concentration dans le plomb à l'aide du vide. — En 1844, M. Kuhlmann avait montré que l'acide sulfurique à 66° bout à la température de 190 à 195° quand la pression de l'atmosphère est réduite à 3 ou 4 centimètres de mercure. Il a pu ainsi concentrer l'acide dans des vases de plomb qui ne sont pas sensiblement attaqués tant que la température ne dépasse pas 200°. Mais nous avons vu, page 92, que pour peu que la température s'élève au delà de ce point, l'attaque devient rapide. C'est sans doute ce qui a fait abandonner ces essais.

En 1860, M. Kessler a également breveté la concentration de l'acide sulfurique dans des vases de plomb où l'on faisait le vide. Chaque vase de plomb était protégé contre la déformation par un vase extérieur de fonte qui l'entourait et où l'on entretenait la même dépression barométrique. L'appareil fut essayé à Haumont, près Maubeuge, et l'on constata un bon fonctionnement; mais, par contre, des essais firent ressortir de graves inconvénients dus à la saturation de l'acide concentré et chaud par le sulfate de plomb, qui est beaucoup plus soluble à 190° qu'à la température ordinaire, et se précipite ultérieurement en rendant l'acide laiteux et opaque, et produit des colorations variées dues au sulfure de plomb, au fer, etc. Il en résulte des dépenses de filtration, dépotage, etc. De plus, la dépense de combustible pour l'entretien du vide, et la lenteur forcée de la transmission de la chaleur au travers de la fonte et du plomb grèvent lourdement la fabrication.

Des essais analogues furent repris sans plus de succès en 1872 par M. de Hemptinne. La distillation se faisait dans des chaudières de plomb à parois épaisses, garnies intérieurement de sphères en grès ou en verre de 3 à 4 centimètres de diamètre, de façon que les parois ne pussent céder à la pression atmosphérique. Le vide était produit par la condensation de la vapeur dans une grande chaudière cylindrique en tôle, garnie intérieurement de bois pour éviter l'échauffement des parois. Les vapeurs dégagées traversaient d'abord un réfrigérant horizontal, puis un serpentín, et le liquide condensé se réunissait dans un récipient fermé. On reconnaissait que l'acide

avait atteint la concentration voulue lorsque, le manomètre accusant une pression interne de 4 à 5 centimètres de mercure, un thermomètre plongé dans la chaudière marquait 200°. On laissait alors rentrer l'air, on décantait l'acide jusqu'à 10 centimètres du fond, puis on remplissait de nouveau la chaudière avec de l'acide à 60° B^é chaud et l'on remettait en route. L'acide concentré était filtré sur de la pierre ponce ou du verre pilé contenu entre des toiles d'amiante, ou abandonné au dépôt pendant 10 à 15 jours.

On conçoit que cet appareil présentait tous les inconvénients des précédents et a dû être abandonné.

Prix de revient de l'acide concentré à 66° (95 %). — Le compte suivant permet d'établir le prix de revient de la concentration de l'acide sulfurique à 65°,5 B^é en partant de l'acide des chambres à 53° B^é.

Il suppose une production journalière de 9 000 à 10 000 kilogrammes d'acide, et l'emploi de deux vases conjugués de la maison Desmoutis ayant pour surfaces respectives 0^m,80 et 0^m,35. Les frais d'entretien de la concentration à 60° sont compris dans ce prix. Nous prendrons comme point de départ le prix de revient de 1^{fr},90 % pour l'acide à 50° établi page 377.

Acide à 53° (égal à 1 490 ^k acide 50°), 1 390 ^k à 20 ^{fr} ,56 ^{oo} / _{oo}	28 ^{fr} ,31
Sulfate d'ammoniaque, 10 ^k à 33 ^{fr} %	3,30
Houille pour le foyer, 150 ^k à 22 ^{fr} ^{oo} / _{oo}	3,30
Houille pour les machines (pompes à air et à eau), 30 ^k	0,66
Part du travail des machines.	0,50
Main-d'œuvre des chauffeurs et de leurs aides.	1,60
Entretien de l'appareil.	1,00
Usure du platine, 0,5 ^{gr} à 1 ^{fr} ,20	0,60
Amortissement des vases.	3,00
Frais généraux.	0,50
	41 ^{fr} ,77
1 000 ^{kg} d'acide à 65°,5	41 ^{fr} ,77

Là encore nous n'avons pas fait entrer l'amortissement de l'atelier, cet élément étant trop variable.

Production de l'acide monohydraté. — Nous savons que l'acide sulfurique concentré par la chaleur n'est jamais de l'acide monohydraté, et ne peut contenir que 98,5 à 98,7 % SO³,HO (Marignac et Roscoë). Industriellement on dépasse rarement 98°,5.

La fabrication des matières colorantes artificielles exigeant de l'acide aussi concentré que possible, on a d'abord obtenu l'acide monohydraté en additionnant l'acide concentré commercial d'acide fumant, c'est-à-dire d'une dissolution d'acide anhydre dans l'acide concentré.

M. Marignac avait montré qu'on peut préparer l'acide monohydraté par des cristallisations successives. M. Lunge a repris la question, et l'usine Griesheim de Francfort a breveté en 1882 l'application industrielle de ce procédé. On

refroidit un peu au-dessous de 0° de l'acide à 98 %, et il laisse très facilement cristalliser de l'acide monohydraté. Mais, comme la concentration de l'acide à 98 % est assez coûteuse, et comme la production du froid est devenue une opération réellement industrielle, il est préférable de refroidir vers — 10° de l'acide à 97 et même 96 % dont on détermine assez facilement la cristallisation par l'addition de quelques cristaux de monohydrate et l'agitation. On fait donc une première opération sur de l'acide à 98 %, obtenu par le mélange d'acide concentré ordinaire et d'acide fumant. Ce mélange, refroidi à — 10°, fournit une cristallisation d'acide monohydraté. Puis on refroidit au moins à 0° de l'acide à 96-97 %, on y ajoute quelques cristaux et on continue à refroidir en agitant jusqu'à ce que la cristallisation soit opérée. On extrait l'eau mère par filtration, égouttage, turbinage, pression, etc., en ayant soin de ne pas laisser la température s'élever au-dessus de 0°. On obtient ainsi des cristaux qui ne donnent pas encore du monohydrate pur, à cause de l'eau mère interposée; mais en les laissant fondre et recommençant l'opération, on obtient le produit pur. La chaleur absorbée pendant la fusion est fournie par de l'acide à refroidir.

Le même procédé a été breveté en 1885 en Angleterre.

CHAPITRE III

EMBALLAGE ET TRANSPORT DE L'ACIDE SULFURIQUE

L'emballage le plus ancien et le plus simple pour l'acide sulfurique consiste en touries de grès ou de verre contenant de 65 à 70 litres, protégées avec du foin dans des paniers d'osier. Les touries sont fermées avec des bouchons en grès ou en verre, parfois même avec des bouchons en liège si le transport se fait par charrettes et s'il ne s'agit que de livrer de l'acide des chambres à des clients peu difficiles tels que les fabricants d'engrais.

Pour les transports par chemin de fer, on scelle au soufre les bouchons, précaution surtout nécessaire pour l'acide concentré, puis on coiffe le bouchon avec un chiffon de toile ou de laine attaché avec une ficelle, ou même avec une capsule en plomb mince.

Les chambres de plomb devant avoir une production aussi régulière que possible, et la vente variant beaucoup d'une saison à l'autre, le fabricant est obligé de consacrer de vastes surfaces à l'emmagasinage des touries. Entre le moment où elles sont remplies et celui de la livraison, il s'écoule souvent plusieurs mois : pendant ce temps, les paniers restent exposés à la pluie et au soleil et se détériorent rapidement. On est souvent obligé de renouveler les emballages lors des expéditions, ce qui ne laisse pas d'être onéreux. On prolonge l'existence des paniers en les trempant en haut et en bas dans du goudron à point de fusion élevé, et en les posant sur trois briques de façon à les isoler du sol et à les mettre à l'abri de l'acide qui peut s'écouler de touries cassées.

Dans quelques usines, on conserve l'acide dans de grands bacs de plomb, mais il en résulte un encombrement constant, un amortissement considérable, et des frais de transvasement dont on ne peut négliger l'importance quand il s'agit d'une matière d'une valeur aussi faible.

Pour les transports, on emploie souvent en Angleterre des caisses rondes en bois (*carboy tubs*) montées comme un tonneau. On les couvre d'un couvercle en bois laissant dépasser le col de 3 à 4 centimètres. Ce procédé a l'avantage de permettre d'entasser (gerber) les touries sur plusieurs rangs, ce qui n'est pas prudent avec les paniers en osier. On emploie aussi des paniers en fil de fer fortement goudronnés. En Amérique, on emploie des caisses carrées qui se prêtent mieux à l'arrimage pour les expéditions.

Malgré toutes les précautions prises lors de l'emballage, il arrive souvent

des accidents dans le transport des acides, surtout lors des manœuvres en gare : aussi quelques lignes de chemins de fer anglaises ne font-elles les transports qu'aux risques et périls de l'expéditeur. En général, les tarifs de transport sont élevés, et les capitaines de navire n'acceptent les touries que sur le pont et avec la condition expresse de les jeter à la mer si le temps devient menaçant.

A lui seul, l'emballage décrit ci-dessus représente une part importante de la valeur de l'acide expédié. On compte généralement au client l'emballage pour 4 à 6 francs, c'est-à-dire pour une valeur presque égale à celle de l'acide ordinaire. De plus, le poids du panier, de la paille et de la tourie forme de 10 à 15 % du poids total, ce qui augmente proportionnellement les frais de transport, d'autant que le retour des emballages vides est onéreux, vu le volume qu'ils occupent.

Aussi nombre d'acheteurs préfèrent-ils acheter de l'acide concentré à 60°, sauf à l'étendre de nouveau chez eux, plutôt que d'être grevés des frais supplémentaires de transport et d'emballage entraînés par l'eau qu'ils peuvent réajouter chez eux. Pour des voyages lointains, il pourrait arriver que l'on trouvât avantage à acheter même de l'acide à 66° au lieu d'acide à 50-55° B.

Depuis quelques années le prix de vente de l'acide sulfurique s'avilit rapidement, et il a fallu chercher, au moins pour les livraisons importantes, un mode d'emballage et de transport moins coûteux.

Les fabricants ont monté chez leurs clients importants des réservoirs doublés de plomb, et leur expédient l'acide par grandes quantités au moyen de citernes montées sur roues ou sur wagon.

Les premières citernes étaient en plomb durci par l'addition de 1 % d'antimoine : elles étaient cerclées en fer et reposaient dans une cuvette en tôle garnie de plâtre de façon à rendre le tonneau bien solidaire du bâtis. Ces véhicules avaient le grand défaut d'être très lourds et le plomb dur employé se déchirait rapidement à la suite des cahots ou des coups de tampon inévitables.

Actuellement on emploie presque partout des réservoirs cylindriques à fonds bombés en tôle. Les figures 1 et 9 (pl. XXVII) indiquent la construction d'un réservoir monté sur chariot; les figures 2 et 3 (pl. XXVII) celle d'un wagon citerne. Les citernes sur chariot pour deux chevaux peuvent transporter 3000 kilogrammes d'acide, les wagons citernes 7500 kilogrammes. On construit généralement les citernes pour acide de 50 à 55° en tôle de 6 millimètres, celles pour acide de 58 à 60° en tôle de 8 à 10 millimètres. Les lignes de rivures doivent être très soignées afin d'éviter toute fuite. Il convient donc d'employer des rivets petits et rapprochés. Toute fuite d'acide entraîne rapidement, en effet, une corrosion de la tôle dès que l'acide peut absorber l'humidité de l'air. Pour la même raison, il est essentiel que les citernes vides soient bien bouchées. On voit (fig. 4 et 5, pl. XXVII) le clapet à charnière mobile et le tampon de sûreté des citernes.

Les premières citernes étaient vidées au moyen d'air comprimé par une petite pompe à bras. Actuellement on s'est enhardi à poser un robinet à la partie inférieure. Le robinet est souvent tout simplement en bronze¹ : on em-

1. Le bronze phosphoreux convient peu, car il se corrode plus rapidement que le bronze ordinaire si l'acide est nitreux.

ploie souvent maintenant pour l'acide des chambres des clapets en caoutchouc dans une boîte de régule commandés par une vis de pression mise à l'abri de l'acide (pl. XXVII, fig. 7), toutefois ce dispositif a l'inconvénient de donner lieu à des obturations dans la partie courbe si l'acide vient à y entraîner en cours de transport des boues de sulfate de fer. On préfère souvent maintenant la vanne à coin représentée fig. 6, pl. XXVII. La tige est garnie d'antimoine jusqu'à la partie filetée, et passe dans un presse-étoupes à amiante.

Lorsqu'il s'agit de livrer de l'acide des chambres, on dispose à la suite du robinet un tuyau de caoutchouc relevé sur des crochets en cours de transport et qui conduit l'acide au réservoir. Quand il s'agit d'acide à 58-66° on est obligé de recourir à un tuyau en plomb.

Le transport de l'acide des chambres ne souffre aucune difficulté : celui de l'acide à 66° est plus délicat parce que le liquide se trouble facilement dans les réservoirs de tôle ou de plomb. Il faut avant chaque expédition nettoyer soigneusement la tôle d'abord à grande eau et très rapidement, puis avec de l'acide et il convient de soutirer quelques touries qui achèvent d'entraîner les impuretés.

Les dispositions précédentes se prêtent sans difficulté au dépotage chez le client à condition qu'on puisse établir chez lui les bacs de réception en dessous du niveau du robinet. Dans le cas contraire, il faut recourir à la pression de l'air, ce à quoi ne se prêtent pas la plupart des citernes. Si l'on peut amener à proximité un tuyau à vapeur, on pourrait adopter avec avantage l'émulseur aspirant de M. Zambeaux.

La figure 9 (pl. XXVII) montre la disposition d'un émulseur aspirant : on voit que l'aspirateur est à un niveau assez élevé de façon que le fluide contenu dans la plus courte branche du syphon ait un poids plus élevé que le mélange d'air et d'acide contenu dans la branche ascendante. Dans ce cas, on obtient un syphonage continu, au lieu d'être obligé d'opérer d'une façon intermittente.

En Amérique, on expédie aux fabricants de nitro-glycérine l'acide sulfurique et même l'acide nitrique très concentré dans des tonneaux en tôle qui ont servi au transport de la glycérine.

M. Kuhlmann fils a breveté un type de bateaux citernes d'une stabilité remarquable pour le transport des acides par canaux (fig. 8, pl. XXVII).

LIVRE V

FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE FUMANT

Nous avons vu que dans les premiers temps où l'on fabriquait l'acide sulfurique, les alchimistes l'obtenaient par la calcination du sulfate de fer ou vitriol vert, d'où son nom d'huile de vitriol. Pour les usages courants, on a depuis un siècle substitué à ce procédé lent et coûteux la méthode de fabrication que nous venons d'étudier en détails, mais la production d'acide par décomposition des sulfates s'est conservée pour satisfaire à quelques besoins spéciaux. On obtient ainsi un acide sulfurique très concentré, représentant une dissolution d'acide anhydre dans l'acide à 66°. Il a été pendant longtemps uniquement utilisé pour la dissolution de l'indigo, la purification de l'ozokerite, la fabrication de certains cirages, etc., et sa fabrication était concentrée en Bohême et dans le Harz aux environs de Nordhausen, d'où le nom d'acide de Nordhausen sous lequel cet acide est généralement connu.

La production d'acide fumant telle qu'elle est pratiquée dans ces localités exige beaucoup de place et des frais de main d'œuvre très considérables. Il se dégage des ateliers une telle quantité de vapeurs acides que la végétation est complètement dévastée dans le voisinage : elle ne peut donc être pratiquée avec bénéfice que dans des conditions exceptionnelles ; c'est pourquoi elle a été abandonnée dans beaucoup de localités et s'est concentrée en Bohême, où elle se trouve en fait monopolisée par la maison Jean David Starck.

Toutefois, depuis que l'industrie des matières colorantes artificielles dérivées de l'anthracène a pris un grand essor, on s'est attaché à lutter contre ce monopole, et de nombreuses tentatives ont été faites pour parvenir à fabriquer l'acide fumant dans des conditions plus économiques.

Maintenant on trouve dans l'industrie, outre l'acide fumant liquide, un produit solide consistant presque exactement en acide disulfurique $2\text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}$, et contenant même plus d'acide anhydre que cette formule en comporte.

Comme une grande partie de l'acide solide provient de la distillation de l'acide de Nordhausen, nous étudierons d'abord comment celui-ci est fabriqué.

FABRICATION DE L'ACIDE FUMANT AU MOYEN DES SCHISTES PYRITEUX.

La méthode de fabrication usitée en Bohême repose sur la décomposition par voie sèche du sulfate de peroxyde de fer $\text{Fe}^2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$, qui se transforme au rouge

en peroxyde de fer et en acide sulfurique anhydre, partiellement dissocié lui-même en acide sulfureux et oxygène.

On emploie, comme matière première, les schistes pyriteux qui se rencontrent dans la formation silurienne aux environs de Przibans. Ces schistes reposent sur une assise schisto-argileuse : quelques-uns se clivent facilement sont exploités pour fournir des ardoises, d'autres sont imprégnés de charbon de parties bitumineuses et contiennent de 1 à 3 % de pyrite. On ne traite que ceux-ci.

Ces schistes sont d'abord soumis à un concassage et à un débouillage pour éliminer les parties terreuses, tandis que les parties pyriteuses enrichies sont rassemblées au fond de bassins de dépôts. Il ne faut pas, d'après M. Anthon, juger de la richesse du minerai d'après l'abondance des cristaux de pyrite facilement visibles, car les schistes qui en contiennent beaucoup ne se délitent pas à l'air, et on retrouve les cristaux inaltérés au bout de plusieurs années. La valeur du minerai dépend, au contraire, de la proportion de sulfure de fer qui s'y trouve disséminée en particules microscopiques : les variétés qui le contiennent sous cette forme sont souvent si bien délitées qu'au bout de quelques années tout le soufre est passé sous forme soluble, et qu'on n'y trouve au lessivage qu'un résidu de charbon et de silice.

Le plus considérable des gisements de ces schistes existe aux environs de Hromic : il atteint une puissance de 40 mètres.

Voici quelques analyses de schistes pyriteux employés à cette fabrication :

DÉSIGNATIONS DIVERSES	PROVENANCE :				
	Weissgrünn		Darova	Hromic	Briza
<i>Solubles dans l'eau :</i>					
Sulfates de chaux, de magnésie et de fer	1,20	2,80	1,00	1,60	0,80
<i>Insolubles dans l'eau :</i>					
Sulfure de fer	12,37	51,55	14,50	11,58	14,33
Oxyde de fer	0,76	2,17	2,42	0,16	0,84
Alumine	3,50	2,40	2,80	1,20	1,30
Silice	74,90	55,96	71,21	75,70	73,40
Carbone	6,09	4,99	6,84	8,40	8,80
Chaux, cuivre, sélénium, arsenic et perte	1,18	0,15	1,23	1,36	0,73
Densité	2,76	3,15	2,67	2,56	2,85

Le traitement de ces schistes se divise en trois opérations bien distinctes :

- 1° Préparation de la *Pierre de vitriol* (sulfate de peroxyde de fer).
- 2° Distillation de l'*huile de vitriol*.
- 3° Utilisation du résidu (*caput mortuum*, colcothar).

Anciennement, on commençait par calciner les pyrites de façon à extraire une partie du soufre et à obtenir un résidu poreux plus facilement oxydable. L'opération se faisait dans des cornues en terre intérieurement vernies avec du sel : ces cornues avaient 1 mètre de longueur sur 0^m,12 de haut et 0^m,14 de large; elles étaient ouvertes à une extrémité, l'autre était étirée en un tuyau qui aboutissait à une bêche en tôle contenant de l'eau. La tête de la cornue servait au chargement, puis était fermée par une plaque en fonte lutée.

Les cornues étaient disposées sur deux étages, au nombre de 12 à 20, dans un four sous une seule voûte, et étaient chauffées par 3 ou 5 foyers. Chaque cornue recevait 25 kilogrammes de pyrites à la fois (fig. 10, pl. XXVII).

On pourrait, par une distillation en vases clos, obtenir moitié du soufre contenu dans la pyrite, soit 26,66 %; mais il faudrait chauffer jusqu'à fondre le monosulfure, ce qui en rendrait l'extraction très difficile et exposerait à briser les cornues. On se contentait donc d'obtenir le composé Fe²S³ (ou plutôt probablement un mélange de FeS² et Fe⁷S⁸ et on ne retirait que 13 à 14 % de soufre.

Cette opération peu rémunératrice causait une dépense considérable de charbon.

A plus forte raison a-t-on renoncé à griller les schistes, ce qui déterminait la perte d'une quantité considérable de soufre.

Actuellement, on détermine le délitement des minerais en les exposant en tas volumineux à l'action de l'air et de l'eau. On ménage dans les tas des cheminées verticales et des canaux horizontaux qui les traversent de part en part : une conduite amène de l'eau sur la crête du tas de façon à le maintenir constamment humide.

Cette opération préliminaire exige deux ou trois ans; et, par suite, les tas en traitement couvrent des surfaces considérables. On est donc obligé d'établir les usines dans le voisinage immédiat des gisements de schistes.

Pendant ce long séjour à l'air, il s'établit une combustion lente, et il se produit du sulfate de protoxyde de fer, du sulfate de sesquioxyde et du sulfate d'alumine. On lessive les tas sur place.

Suivant la durée de l'exposition à l'air et la nature du minerai, la proportion du sulfate de protoxyde de fer varie notablement. Dans quelques fabriques, à Littmitz par exemple, il y en a assez pour qu'on l'extraie par cristallisation. Il est rare que la teneur en sulfate d'alumine permette l'extraction de ce sel.

Les liqueurs brunes qui s'écoulent des tas, sont très acides, elles titrent de 18 à 25° B. On les abandonne encore à l'action de l'air dans de vastes bassins où elles se clarifient, puis on les évapore à 40 ou 50° dans des fours à feu direct et on les soumet à une cristallisation qui fournit du sulfate de protoxyde de fer. Les eaux mères sont ensuite évaporées lentement, et donnent un précipité de sulfate basique de peroxyde de fer, on les amène ensuite à consistance sirupeuse dans des bassins de tôle, et enfin on les fait couler sur le sol où elles se solidifient rapidement en donnant un mélange de sulfate ferrique, de sulfate ferreux et de sulfate d'alumine, de magnésie et de chaux. On obtient ainsi la pierre de vitriol (vitriolstein). Cette masse concassée est chauffée à la chaleur perdue des fours à distiller de façon à éliminer l'eau de cristallisation et à poursuivre l'oxydation du sulfate de protoxyde de fer. On obtient un produit

jaune clair, presque totalement soluble dans l'eau en donnant une solution rouge jaunâtre fortement acide. Il faut généralement 15 à 20 parties de schiste pour fournir une partie de pierre de vitriol.

Les sulfates de peroxyde, de protoxyde de fer et d'alumine se décomposent par la chaleur, mais dans des conditions très différentes. Le sulfate de peroxyde de fer dégage tout son acide sans décomposition, tandis que le sulfate de protoxyde dégage d'abord la moitié de son acide sous forme d'acide sulfureux et se transforme en sulfate de peroxyde : $2\text{FeO},\text{SO}^2 = \text{Fe}^2\text{O}^3,\text{SO}^3 + \text{SO}^2$. Il en résulte donc une perte dans la fabrication. Enfin le sulfate d'alumine n'abandonne son acide sulfurique qu'à une température où celui-ci est décomposé en acide sulfureux et oxygène.

Il convient donc de porter tous ses soins sur l'oxydation du sulfate de protoxyde pendant les opérations préliminaires. M. Egid v. Jahn a publié en 1871 des renseignements intéressants à ce sujet sur la marche des usines¹ :

	Vitriolstein.	Huile.	Rendement.
	— kilogr.	— kilogr.	— %
Davidstahl a produit	289 400	158 150	54,6
Bikov —	71 400	28 070	59,3
Kasnau —	77 150	38 400	49,7
Bras —	2 185 000	1 043 000	47,7
Vranovic —	463 500	192 500	41,7
	<hr/> 3 086 450	<hr/> 1 460 120	<hr/> 47,3

Ainsi la majeure partie du vitriolstein consiste en sulfate de peroxyde de fer, car d'après l'équation précédente, le sulfate de protoxyde pur ne donnerait que 29,4 %.

La décomposition du *vitriolstein* devant se faire à une température relativement basse, on ne peut donner un grand diamètre aux appareils de distillation; on est obligé d'employer des cornues étroites et longues, et par suite un matériel considérable et encombrant. On emploie deux types de cornues représentés dans les figures 11 et 12, Pl. XXVII. Les cornues en forme de poire ont 0^m,25 de longueur, 0^m,11 de diamètre au milieu et 8 à la tubulure. Le col du récipient est assez étroit pour pénétrer dans celui de la cornue afin que le lut ne puisse tomber dans l'acide. Ce lut est formé d'un mélange d'argile et de sciure de bois.

On encastre les cornues par le col dans la maçonnerie du fourneau; on les étage souvent sur quatre rangées: on dispose parfois au-dessus un rang de vases qui occupent toute la longueur et sont munis d'un récipient à chaque extrémité. Il y a d'habitude 272 petites cornues et 54 grandes. Chaque petite cornue reçoit environ 3 kilogrammes de matière concassée et séchée, les grandes 10 à 12 kilogrammes,

Les cornues cylindriques ont 0^m,20 de diamètre et 0^m,80 de longueur, elles

1. *Wagner's Jahresbericht*, 1871, p. 228..

reçoivent 12^k5 de matière sèche. On les dispose sur trois rangs, au nombre de 68 pour chacun des rangs inférieurs, de 64 pour le rang supérieur. Il y a un foyer à chaque extrémité. Une charge correspond donc à 2500 kilogrammes de pierre de vitriol. On brûle 2000 kilogrammes de lignite, et l'on obtient environ 1175 kilogrammes d'acide.

Quand on a mis les cornues en place, on commence à chauffer très doucement, de façon à mettre quatre heures à porter le four au rouge naissant. On voit bientôt apparaître des vapeurs d'eau accompagnées d'acide sulfureux provenant de la décomposition des sulfates de protoxyde de fer et d'alumine. Plus tard, commencent à se dégager les fumées blanches épaisses d'acide sulfurique anhydre. On met alors en place les réfrigérants contenant un peu d'eau ou d'acide à 66° pour déterminer la condensation.

Quand on emploie de l'eau, on en met environ un demi-litre dans chaque réfrigérant, et il faut quatre ou cinq distillations pour obtenir de l'acide à 79° B. L'emploi de l'acide à 66° permet d'atteindre 80° en trois opérations.

Il faut près de 48 heures pour achever la décomposition : on obtient, avec un four à 200 grandes cornues, de 1000 à 1150 kilogrammes d'acide, et 850 kilogrammes à 850 kilogrammes de résidu.

Après chaque opération on enlève le résidu des cornues, qui est constitué par du peroxyde fer presque pur et désigné par les noms de potée rouge, colcothar, ou *caput mortuum*. Ce résidu est traité pour être converti en matière colorante qu'on livre au commerce en soixante nuances, depuis le rouge sang jusqu'au brun havane.

On le broie à la meule et on le soumet à une calcination en vase clos avec une proportion variable de sel. On obtient les jaunes par une calcination d'une heure avec 2 % de sel, les bruns par une calcination avec 4 % de sel et un refroidissement lent, les violets par une calcination progressive de 6 heures et un refroidissement brusque.

La teinte est d'autant plus foncée que la matière a été plus chauffée. Cette opération se fait dans de longs tubes étroits en grès établis sur cinq étages dans un four de galère.

Le résidu refroidi est tamisé, lavé par décantation, schlemmé, puis séché et trié par nuances.

Les cendres de lignite sont vendues comme amendement.

Voici, d'après Payen¹, le prix de revient de l'acide fumant ainsi préparé :

Sulfate de fer desséché.	250 k ^g	14 fr.
Lignite	200 »	3 »
Main-d'œuvre.		8 »
4 cornues et 4 récipients cassés		2 »
Intérêts		1,80
		<hr/>
		28,80
Valeur des résidus à déduire		2 »
		<hr/>
100 k ^g d'acide fumant valent.		26,80

1. *Précis de chimie industrielle*, 6^e édition, I, p. 350.

L'acide fumant est généralement coloré en brun plus ou moins foncé ; quelquefois on le décolore en l'additionnant d'acide nitrique. Cette pratique peut être très nuisible dans un certain nombre d'industries.

L'acide sulfurique fumant dégage facilement de l'acide anhydre par distillation. En effet, quelle que soit la variété d'acide anhydre à laquelle on a affaire, le point d'ébullition est voisin de 35°, tandis que l'acide contenant sensiblement un équivalent d'eau bout à 338°.

On prépare par ce procédé de l'acide solide à l'usage des fabricants de couleurs. La maison Starck livre actuellement de l'acide à 40-45 % d'anhydride, ainsi que de l'acide solide.

L'acide fumant est généralement expédié dans des touries de grès fermées à vis par un bouchon de même matière et scellées à la cire.

L'acide solide est livré en caisses de fer-blanc.

Depuis que l'importance industrielle de l'acide fumant s'est accrue, on s'est proposé de produire cette matière sans passer par le monopole quasi exclusif des maisons de Bohême.

Le professeur Winkler, de Berlin¹, a étudié le moyen de préparer l'acide fumant sans employer les schistes bitumineux, et a montré qu'on peut obtenir la *Pierre de vitriol* en traitant le peroxyde de fer calciné et moulu par l'acide sulfurique concentré. Les deux corps se combinent avec dégagement de chaleur et donnent une masse solide d'un blanc jaunâtre, consistant en sulfate anhydre de peroxyde de fer, c'est donc le *vitriolstein*. L'eau de l'acide sulfurique est éliminée grâce à l'échauffement spontané de la matière, et il est presque inutile de chercher à dessécher celle-ci, pourvu qu'on opère un peu en grand et qu'on emploie strictement les quantités nécessaires de peroxyde de fer et d'acide sulfurique (environ 1 et 1,8). Si l'on veut substituer l'acide des chambres à l'acide 66°, la dessiccation artificielle devient nécessaire, et l'on obtient encore finalement du *vitriolstein*.

On pourrait donc, par cette méthode, préparer n'importe où de l'acide fumant et obtenir celui-ci à bon marché en employant des résidus de pyrite bien broyés ; d'ailleurs l'oxyde de fer se trouvant constamment régénéré, sa valeur n'entrerait que dans le calcul des frais de premier établissement. Mais il faudrait chercher un moyen moins barbare que le procédé bohémien pour recueillir l'acide, tant à cause de la difficulté que l'on rencontrerait à se procurer des ouvriers pour travailler au milieu des émanations de l'acide, qu'à cause des dommages causés par ces émanations dans tout le voisinage.

On a, par suite, cherché d'autres procédés de fabrication.

FABRICATION DE L'ACIDE FUMANT AU MOYEN DES SULFATES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX.

On sait que lorsqu'on chauffe un bisulfate alcalin, $\text{NaO}, \text{HO}, 2\text{SO}^5$ par exemple, le sel commence par se déshydrater et former un pyrosulfate $\text{NaO}, 2\text{SO}^5$; si l'on continue l'application de la chaleur, ce dernier sel se dédouble en sulfate neutre et acide sulfurique anhydre.

1. *Dingler's Journal*, t. CCXVII, p. 128.

S'appuyant sur ce fait, M. Prelier a proposé¹ d'appliquer la décomposition des bisulfates alcalins à la production de l'acide anhydre. Pour s'opposer à la fusion de la matière et permettre de protéger les vases contre l'action corrosive des bisulfates fondus, il mélangeait du sulfate de soude anhydre avec un peu de sulfate de potasse et deux parties de plâtre et arrosait la masse avec la quantité d'acide à 66° nécessaire pour former du bisulfate de soude. La matière était sèche. Chauffée, elle dégagait d'abord de l'eau, puis de l'acide de plus en plus concentré, et enfin de l'acide fumant : on reconnaissait que l'on était arrivé à cette phase lorsque les gouttes d'acide produisaient un sifflement en tombant dans l'eau. On recueillait alors les vapeurs dans un récipient contenant de l'acide à 66°. Le résidu de la distillation était identique au mélange primitif et pouvait servir indéfiniment.

La grande difficulté de cette opération consiste à trouver une matière permettant de construire les vases distillatoires. Le grès ne peut fournir que de petites quantités, d'autre part la fonte et le fer sont trop vite rongés par le bisulfate fondu, le platine lui-même est attaqué énergiquement, ainsi que l'ont montré les recherches de M. Scheurer-Kestner (voir page 420).

On a cherché à tourner cette difficulté en employant d'autres sulfates. M. Sonstadt² a proposé de calciner du sulfate de magnésie anhydre. Mais, ainsi que l'a montré M. Wagner, il ne se produit que fort peu d'acide anhydre, presque tout l'acide sulfurique étant décomposé en acide sulfureux et oxygène, comme l'ont montré d'ailleurs des essais en grand sur la kiéserite.

M. Wolters³ fond du bisulfate de soude et lui incorpore du sulfate de magnésie anhydre. Il se dégage dans ce cas de l'acide sulfurique fumant à une température très basse, et probablement les vases distillatoires pourraient durer longtemps : le résidu est un sulfate double de soude et de magnésie. Malheureusement il faut séparer les deux sels par dissolution et cristallisation, puis les calciner, ce qui entraîne une grande dépense de charbon.

M. Wallace a breveté l'emploi de cornues en graphite garnies intérieurement d'un enduit vitreux pour la distillation du bisulfate de soude.

Malgré les difficultés pratiques de l'opération, il paraît qu'on prépare de l'acide fumant par le bisulfate, car on a signalé plusieurs fois la présence de soude dans l'acide.

M. Scheurer-Kestner a signalé⁴ une réaction qui permettrait, suivant lui, de résoudre la question. Si l'on chauffe au rouge clair un mélange de 2 parties de sulfate de chaux et de 1 partie de peroxyde de fer, on constate que tout l'acide sulfurique est éliminé, d'abord sous forme d'acide anhydre et finalement à l'état d'acide sulfureux et d'oxygène. La même réaction s'opère si on remplace le sulfate de chaux par celui de magnésie. Peut-être pourrait-on rendre cette préparation industrielle et l'appliquer au gypse déshydraté et à la kiéserite.

1. Brevet anglais, 29 juin 1847.

2. Brevet anglais, 3 mars 1875.

3. Brevet allemand, 5 mars 1878.

4. C. R. 1884, p. 876.

PRÉPARATION DE L'ACIDE ANHYDRE PAR DÉSHYDRATATION.

MM. A. Nobel et G. Fehrenbach ont breveté en 1885 la production d'acide sulfurique anhydre basée sur la réaction à chaud de l'acide phosphorique anhydre ou très concentré sur l'acide sulfurique à 66°. Un récipient en platine, en verre, etc., est rempli de fragments d'acide phosphorique glacial et chauffé au bain de sable à 320°. Un tube plongeant jusqu'au fond amène des vapeurs d'acide sulfurique très concentré; celles-ci cèdent leur eau à l'acide phosphorique et des vapeurs d'acide sulfurique anhydre se dégagent par une tubulure supérieure, tandis qu'un tuyau laisse couler l'acide phosphorique hydraté mélangé d'acide sulfurique. On élimine ce dernier corps en étendant d'eau et distillant, puis on régénère l'acide phosphorique vitreux par les méthodes connues.

Si l'on réfléchit que l'acide phosphorique, bien que fixe par lui-même, est très abondamment entraîné par la vapeur, et que la préparation de ce corps pur n'est pas industrielle, on peut douter fortement de l'avenir du procédé.

PRÉPARATION DE L'ACIDE ANHYDRE AU MOYEN DES CRISTAUX DES CHAMBRES DE PLOMB.

M. O. von Gruber de Vienenburg a breveté en 1885 un procédé fondé sur l'emploi des cristaux des chambres de plomb. On obtient ces cristaux dans un tambour de tête d'un appareil dont le Glover reçoit tout l'acide nitrique destiné à la marche des chambres et est alimenté avec de l'acide sulfurique nitreux d'un degré au moins égal à 58° B. On les obtient encore plus purs dans une chambre de queue sèche recevant plus d'acide nitreux qu'il n'en convient pour former de l'acide sulfurique avec l'acide sulfureux restant. L'auteur paraît préférer une série de petites chambres spécialement construites à cet usage, alimentées par des vapeurs d'acide nitrique et de l'acide sulfureux produit par la combustion du soufre, ou de pyrites, mais alors les gaz doivent s'être purifiés dans une grande chambre à poussières. De petites chambres munies de soupapes à cloches hermétiques sont conseillées, afin qu'on puisse enlever rapidement les cristaux sans qu'ils se liquéfient et que l'ouvrier ne soit pas trop gêné par les vapeurs nitreuses.

Les cristaux recueillis sont introduits dans des cornues réfractaires aux acides, et chauffés dans un courant d'air sec et d'acide sulfureux : on élimine ainsi les composés nitreux que l'on renvoie aux chambres ou dans un Gay-Lussac spécial. On obtient, suivant l'état de siccité des cristaux, de l'acide fumant ou de l'acide solide plus riche que celui qu'on prépare jusqu'ici.

L'auteur ne dit pas comment il sépare, dans cette opération, les vapeurs nitreuses des vapeurs d'acide anhydre. Ces deux corps peuvent cependant se combiner.

PRÉPARATION DE L'ACIDE ANHYDRE PAR SYNTHÈSE.

Phillips en 1832 et Kuhlmann en 1858 avaient proposé d'utiliser l'action du noir de platine, ou du platine très divisé, pour déterminer la combinaison de l'acide sulfureux et de l'oxygène atmosphérique.

M. Winkler a repris l'étude de cette question et a publié les résultats obtenus en 1875¹.

Il rappelle qu'un mélange d'acide sulfureux et d'air peut produire des quantités notables d'acide sulfurique anhydre à la température du rouge faible quand on le met en présence d'*agents par contact*, en particulier des métaux des dernières séries, d'oxydes indifférents, de fragments de porcelaine, de quartz, d'argile calcinée, etc. Il mentionne que des essais dans ce sens ont été faits par Plattner², puis repris par Reich³ pour oxyder l'acide sulfureux provenant du grillage des minerais. On employait du quartz chauffé au rouge; on obtenait bien de l'acide sulfurique, mais l'action était trop lente pour devenir la base d'une opération industrielle.

Les essais faits avec le platine très divisé donnèrent des résultats plus encourageants; mais, à cause du haut prix du métal, il convenait de le répartir sur une masse indifférente très volumineuse, de façon à augmenter encore l'effet utile. On employa dans ce but l'amianté platinée, obtenue en imbibant de bichlorure de platine de l'amianté bien divisée, l'immergeant dans une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, séchant et calcinant. On produit ainsi une masse qui, sous un grand volume, contient relativement peu de platine et est d'un prix abordable pour une installation industrielle. La ponce platinée et les autres agents de contact tels que la porcelaine poreuse obtenue en introduisant dans la pâte une matière combustible, sont beaucoup moins actifs.

Malheureusement l'amianté platinée elle-même n'a pas toujours le même pouvoir de condensation; à température égale, ce pouvoir varie beaucoup avec les conditions de l'opération. Il est notablement influencé par la présence de gaz indifférents qui ne font qu'étendre l'acide sulfureux et l'oxygène. L'excès de l'un de ces deux gaz agit également d'une façon défavorable.

Pour élucider ce point, M. Winkler faisait passer le mélange gazeux bien sec dans un tube en verre de 12 millimètres de diamètre, contenant, sur une longueur de 0^m,52, une couche d'amianté très divisée chargée de 8,5 % de platine. Le tube était chauffé au rouge naissant. Le courant gazeux pénétrait ensuite dans deux flacons laveurs contenant l'un de l'eau, l'autre une solution de carbonate de soude, où l'acide sulfurique et l'acide sulfureux étaient absorbés. L'acide anhydre condensé dans les parties froides du tube était redissous à la fin de l'expérience, et on déterminait le rapport de l'acide sulfurique total à l'acide sulfureux encore existant retenu dans les flacons laveurs.

1. *Dingler's Journal*, t. CCXVII, p. 128.

2. *Die metallurgischen Röstprozesse*, p. 339.

3. *Die bischérigen Versuche zur Beseitigung des schädlichen Einfluss des Hüttenrauches bei fiskalischen Hüttenwerken zu Freiberg*, p. 15.

M. Winkler trouva que sur 100 parties d'acide sulfureux on en avait transformé en acide anhydre :

73,3	par l'emploi d'un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène pur.
47,4	— mélange d'acide sulfureux et d'air.
11,5	— mélange d'un gaz contenant 4 à 5 % en volume d'acide sulfureux obtenu par la combustion du soufre dans un courant d'air.

Ainsi le pouvoir de l'amiante platinée décroît rapidement à mesure que l'acide sulfureux est étendu par un gaz inerte : ce gaz inerte peut même être un excès d'oxygène ou d'acide sulfureux, et même, quand on emploie l'oxygène pur mélangé dans les proportions théoriques avec l'acide sulfureux, on n'arrive à combiner que les trois quarts du mélange.

Il y avait donc lieu de se préoccuper avant tout de produire un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène purs.

M. Winkler obtient ce mélange par la décomposition de l'acide sulfurique sous l'action de la chaleur. On sait en effet que MM. H. Deville et Debray ont montré qu'au rouge très vif l'acide sulfurique concentré se décompose en vapeur d'eau, acide sulfureux et oxygène. Ces deux savants avaient fondé sur ce principe un procédé de préparation de l'oxygène.

M. Winkler a montré qu'on peut ainsi décomposer plus de 90 % de l'acide sulfurique. La difficulté était de trouver un vase se prêtant industriellement à cette décomposition.

M. Debray a rappelé en effet¹ qu'aux hautes températures nécessaires, ni argile cuite, ni métal courant ne résistent au contact de l'acide sulfurique, et qu'outre son haut prix, le platine lui-même a de graves défauts : au rouge il se laisse traverser par les gaz du foyer, de plus il est rapidement altéré dès que l'acide contient du sulfate de plomb ou de l'arsenic².

M. Winkler a tourné la difficulté³ en ne laissant pas l'acide liquide arriver en contact avec les parois, et dès 1877, son procédé fonctionnait dans l'usine de la Badische Anilin und Sodafabrik à Ludwigshafen, chez M. Zimmer, à Mannheim, et on le montait en grand chez MM. Majert et Cie, à Schlebusch.

Le four de décomposition contient deux cornues verticales en grès composé de 3 parties de terre cuite broyée de la grosseur d'un pois et 1 partie de terre réfractaire. Les cornues sont revêtues d'une glaçure fusible à la température du four, de façon à boucher les fentes, mais incapable de couler. Les joints des cornues sont à manchon et garnis de verre fondu.

La première cornue porte à la partie supérieure une tubulure destinée à l'introduction de l'acide, et contient un cylindre en grès destiné à la vaporisation de l'acide. Les vapeurs lèchent les parois chauffées et sortent par plusieurs petits tubes pratiqués dans la sole pour pénétrer par un gros tuyau dans

1. *Les Mondes*, 1876, t. XII, n° 3.

2. La *deutsche Industrie Zeitung* (1877, p. 405) signale que les essais en grand du procédé Winkler faits aux usines royales de Freiberg n'ont pas donné de bons résultats, parce que les tubes de platine contenant l'amiante étaient rapidement mis hors d'usage par l'arsenic de l'acide, malgré les soins apportés à la précipitation de ce corps par l'hydrogène sulfuré.

3. Lunge et Naville. *Fabrication de la soude*, t. III, p. 445.

la seconde cornue, qu'elles traversent de bas en haut et où la décomposition se complète.

De là, le mélange d'acide sulfurique non décomposé, de vapeur d'eau, d'acide sulfureux et d'oxygène arrive dans un réfrigérant, où la majeure partie de la vapeur d'eau se condense avec l'acide sulfurique non décomposé. Ce réfrigérant peut être construit d'une façon analogue aux condenseurs de goudron des usines à gaz. Il en sort un acide étendu marquant, en bonne marche, 15 à 20° B., fortement chargé d'acide sulfureux que l'on peut renvoyer aux chambres de plomb.

Les gaz passent ensuite à la tour de séchage, où ils rencontrent de l'acide à 60° B. qui achève la dessiccation. Cet acide peut être renvoyé au Glover ou à des chaudières de concentration.

Les gaz complètement desséchés arrivent dans l'appareil de combinaison. Celui-ci se compose d'un cylindre en fonte divisé par des tamis sur lesquels repose l'amiante platinée. La préparation de celle-ci est modifiée d'après un brevet du 21 septembre 1878. L'amiante est imbibée d'une solution de bichlorure de platine, rendue alcaline par addition de bicarbonate de potasse, on y ajoute la quantité de formiate de soude suffisante pour réduire le platine. Le mélange est décomposé au bain-marie et évaporé à sec; le platine ainsi précipité est fixé très solidement sur les filaments. On lave à l'eau pour enlever tous les sels solubles et on sèche.

Les vapeurs d'anhydride obtenues par la réaction sont reçues dans une grande chambre en plomb où elles se liquéfient, et coulent de là dans des réservoirs en fer-blanc.

On a essayé d'appliquer ce procédé de synthèse au mélange gazeux produit par les fours à pyrites, sauf à renvoyer aux chambres de plomb le mélange non combiné; une installation faite dans ce but à l'usine de Chauny n'a donné que de mauvais résultats.

Presque en même temps que Ch. Winkler, MM. Squire et Messel, de Londres, ont breveté un procédé analogue. Il s'est élevé au sujet de la priorité d'invention une discussion où nous n'avons pas à intervenir. Les savants allemands assurent que bien que la publication de M. Winkler soit postérieure au brevet de M. Squire, on avait déjà connaissance de ses travaux.

M. Squire emploie pour la décomposition une tour de briques creuses chauffée intérieurement par un courant de gaz et d'air amené par des tubes mobiles: lorsque la garniture est au rouge vif, on retire ces tuyaux, et l'on chasse les gaz par un jet de vapeur surchauffée, puis on injecte de l'acide sulfurique pulvérisé par un mélange d'oxygène et d'acide sulfureux: on continue jusqu'à ce que la température de la tour devienne trop basse pour que la décomposition y soit active. On chasse les vapeurs par un jet de vapeur d'eau et l'on recommence le chauffage.

Le restant du dispositif est presque identique à celui que nous venons de décrire.

M. Angerstein de Schalke a breveté¹ un type de cornue à décomposition plus

1. Brevet allemand, n° 26 959.

résistant à l'action de l'acide liquide que la cornue verticale de Winkler (fig. 13, Pl. XXVI). Son appareil consiste en une série de petits segments de moufle superposés en matériaux réfractaires. Le fond de chaque moufle est percé et supporte les fragments d'argile calcinée nécessaires pour assurer la décomposition. Dans le moufle inférieur pénètre verticalement un tube de porcelaine, où l'on a scellé un tuyau de platine muni de pas de vis aux deux extrémités.

Sur le bout supérieur de ce tuyau est vissée une capsule de platine, sur le bout inférieur un second tube de platine qui se recourbe verticalement et porte un entonnoir par lequel se fait l'introduction de l'acide sulfurique.

L'écoulement d'acide est réglé de façon que celui-ci se vaporise complètement dans la capsule de platine.

La cornue est entourée d'un fourneau en matériaux réfractaires, dans les parois duquel sont pratiqués de petits canaux destinés à amener sous pression du gaz et de l'air chaud.

Il est probable que la capsule de platine est rapidement corrodée.

On voit que l'effort des inventeurs s'est presque uniquement porté sur la construction de l'appareil à décomposition. Il y a peu à faire dans le restant du procédé : l'amiante platinée ne peut en effet être souillée par la présence de matières étrangères, et si l'arsenic ou une modification lente lui faisaient perdre son efficacité, le platine serait facilement redissous et reporté sur de l'amiante neuve.

Actuellement, le procédé Winkler plus ou moins modifié est installé dans plusieurs usines, et l'on trouve facilement dans le commerce de l'acide presque anhydre provenant soit de ces usines soit des fabriques de Bohême. On l'obtient soit directement, soit le plus souvent par distillation de l'acide fumant.

— L'acide pyrosulfurique $2\text{SO}_3, \text{HO}$ devient complètement liquide à la température de 30° . Il n'en est pas de même de l'acide solide, dont la composition se rapproche davantage de celle de l'acide anhydre. Une partie seulement se liquéfie, tandis que le reste prend l'aspect de coton mouillé et ne passe à l'état complètement liquide qu'à une température plus élevée. M. Weber¹ a montré que l'on n'a pas affaire à la modification décrite par Schulz-Sellack, mais à de l'acide anhydre contenant une trace d'eau. Par des distillations répétées à basse température et des cristallisations, on arrive à extraire de l'acide fumant le véritable acide anhydre. Celui-ci est, à la température ordinaire, un liquide assez mobile, incolore, qui par le refroidissement donne de longs cristaux transparents analogues à ceux du salpêtre et complètement différents des longues aiguilles blanches, opaques, et rappelant l'amiante que l'on prend pour l'acide anhydre. Ces cristaux fondent à $14^\circ,8$ et bouillent à $46,2^\circ$.

Mais la moindre trace d'humidité détermine la production des aiguilles, qu'il faut donc considérer comme un mélange d'acide anhydre et d'acide hydraté.

M. Weber aurait isolé deux hydrates, l'un $4\text{SO}_3, \text{HO}$, l'autre $2\text{SO}_3, \text{HO}$.

1. *Poggend. Ann.*, t. CLVI, p. 531.

LIVRE VI

UTILISATION DES RÉSIDUS DE PYRITES

La fabrication de l'acide sulfurique ordinaire au moyen des pyrites donne un résidu atteignant de 70 à 75 % du poids du minerai employé, et qui pendant longtemps a été une source de graves embarras et de frais pour les industriels.

Tant que l'on n'a grillé que des pyrites de fer et en leur laissant de 3 à 4 % de soufre, il était impossible de les vendre comme minerai de fer. On était obligé d'employer les résidus comme remblais ou de les entasser dans des terrains vagues au voisinage des usines.

Actuellement, on est arrivé, grâce à l'emploi des fours à étage, à laisser moins de 1 % de soufre dans les pyrites à gangue siliceuse, et, dès lors, les résidus sont devenus propres au traitement métallurgique, d'autant que la conversion au Bessemer fait disparaître les traces de cuivre qui empêchaient de transformer en fer les fontes provenant de ces résidus. Actuellement on les paye couramment au prix de 7 francs la tonne sur wagon.

Quelques industriels cherchent même actuellement à fabriquer le métal chez eux, et nous avons eu entre les mains de l'acier d'assez bonne qualité obtenu avec des résidus regrillés de façon à ne plus contenir que 0,2 % de soufre; mais cette utilisation n'étant encore que dans la voie des essais, nous ne pouvons donner d'amples renseignements à son sujet.

Autrement plus grande est la valeur des minerais cuivreux. L'adoption des procédés par voie humide a permis de traiter les résidus du grillage des pyrites cuivreuses contenant de 2,5 à 3,5 % de cuivre; et, depuis le développement de cette branche nouvelle de la métallurgie, les pyrites d'Espagne sont à peu près seules employées en Angleterre et en Belgique; elles menacent l'Allemagne et ont commencé à pénétrer en France et en Autriche. Le traitement qu'on leur fait subir enlève le cuivre ainsi que le peu d'argent et d'or qu'elles contiennent, et dépouille l'oxyde de fer restant comme résidu de tout le soufre et le phosphore qui l'accompagnaient, et en fait par suite un minerai de fer « *purple ore* » de première qualité, valant en Angleterre 13 francs la tonne.

Quelques industriels, mais en petit nombre, font le traitement chez eux, le plus souvent l'extraction du cuivre est une industrie à part. Les métallurgistes achètent le cuivre aux fabricants qui ont brûlé le soufre, ou bien n'achètent

aux vendeurs de pyrite que le cuivre, et ceux-ci vendent ainsi le soufre à un client, le résidu cuivreux à un autre.

Bien que l'étude de l'utilisation des résidus sorte, par conséquent, du sujet spécial de cet ouvrage, nous croyons cependant devoir en parler rapidement, pour compléter l'étude du traitement des minerais sulfurés.

UTILISATION DES PYRITES CUIVREUSES.

Le traitement par voie humide des minerais cuivreux comprend quatre opérations successives :

- 1° Grillage chlorurant ;
- 2° Lixivation des cendres chlorurées ;
- 3° Précipitation du cuivre ;
- 4° Fusion du cuivre.

1° Le *grillage chlorurant* a pour but de faire passer tout le cuivre à l'état soluble dans l'eau soit pure, soit acide. Ce grillage doit être fait à basse température, pour éviter une volatilisation de chlorure de cuivre, et la production d'une trop forte quantité de protochlorure de cuivre.

On emploie de 12 à 25 parties de sel pour 100 de résidus, suivant leur richesse. Pendant le grillage, les sulfates de fer au maximum et au minimum se décomposent, l'acide sulfurique, mis en liberté, réagit sur le sel marin et dégage de l'acide chlorhydrique, en même temps que du chlore dû à la réaction de l'oxygène provenant du sulfate de fer. L'acide chlorhydrique et le chlore réagissent sur les oxydes de cuivre, d'argent, de zinc, etc. ; en même temps, le sulfure de cuivre achève de s'oxyder, s'il est en petite quantité, et le sulfate ainsi produit ou préexistant réagissant sur le chlorure de sodium donne du chlorure de cuivre et du sulfate de soude.

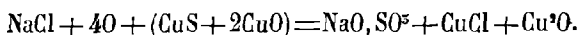
Ainsi, le fer passe complètement à l'état insoluble, le cuivre à l'état soluble et l'argent est transformé en chlorure que l'on peut extraire en profitant de sa solubilité dans les solutions salines ou acides.

Toutefois, si l'on chauffe assez pour détruire tout le sulfate de fer, on détruit toujours un peu de sulfate de cuivre et il se trouve dans le résidu de l'oxyde de cuivre et du protochlorure, uniquement solubles dans les acides dilués.

D'autre part, si la richesse des minerais en cuivre est assez grande, leur grillage préliminaire est toujours incomplet, et il reste toujours dans les cendres une certaine quantité de sulfure de cuivre. Or ni le sel marin, ni l'acide chlorhydrique n'ont d'action sur le sulfure, il faut donc qu'il passe pendant le grillage chlorurant à l'état de sulfate, ce qui exige une température tellement élevée que le chlorure de cuivre serait réduit et ramené à l'état de protochlorure insoluble.

Il est bon de s'attacher sinon à transformer tout le sulfure de cuivre en sulfate qui serait directement soluble dans l'eau, au moins en cuivre oxydé et cuivre sulfuré dans des proportions telles qu'il y ait deux équivalents d'oxyde

pour un de sulfure ; dans ce cas, la charge de sel est telle que le soufre combiné à l'état de sous-sulfure avec le cuivre, soit expulsé à l'état de sulfate de soude, le soufre et le sodium s'oxydant, puis on ajoute 2 % de sel pour compenser les pertes dues à la vaporisation ; dans ce cas la réaction peut s'écrire :



De là la nécessité, dans le cas de minerais parfaitement grillés, de réajouter de la pyrite.

On comprend donc qu'on ne peut appliquer le procédé par voie humide au traitement de minerais riches, mais aussi que la forme des fours à pyrite et la nature du minerai influent beaucoup sur la limite maximum à admettre pour le taux de cuivre. C'est ainsi que les résidus des fours anglais ne doivent pas contenir 6 % de cuivre, tandis qu'on traite avantageusement les résidus à 8 % de cuivre du Harz.

Il y a plusieurs types de fours pour le grillage chlorurant. Nous ne nous arrêterons pas à les décrire, et dirons seulement que l'on s'attache tout spécialement dans leur construction à éviter qu'il puisse se produire un coup de feu capable de réduire le chlorure de cuivre à l'état de protochlorure. Dans la plupart des fours à travail manuel, on emploie le type à moufle complet ou à demi-moufle : dans le four mécanique Gibb à sole tournante, le brassage continu empêche les coups de feu et le chauffage est direct.

Tous les fours sont suivis d'une tour de condensation destinée à retenir l'acide chlorhydrique dégagé.

Dans les fours à main, une opération dure environ 6 heures. L'ouvrier doit chauffer juste au point où commence la réaction : la chaleur développée par les phénomènes chimiques suffit, et au delà, pour entretenir les réactions, et la température s'élève spontanément jusqu'au rouge cerise. On reconnaît la fin de l'opération à la disparition des flammes bleues : il faut s'empresse alors de défourner.

La matière prend une teinte gris verdâtre. Pour vérifier que les réactions sont parfaitement terminées, on prélève des échantillons d'un volume connu, qu'on lave rapidement à l'eau bouillante, et à l'acide chlorhydrique faible ; puis on fait bouillir le résidu insoluble avec de l'eau régale, on ajoute au liquide un volume constant d'ammoniaque et on laisse déposer ; d'après l'intensité de la coloration bleue du liquide, on connaît avec un peu d'habitude la quantité de cuivre non attaquée.

Voici d'après M. Gibb les résultats comparés des produits de trois types de fours usités en Angleterre.

TABLEAU.

	FOUR A GAZ		FOUR A MOUFLE		FOUR MÉCANIQUE	
	%	Cu %	%	Cu %	%	Cu %
Cu Cl	4,03	1,90	4,25	2,00	6,70	3,15
Cu ² Cl	0,52	0,20	0,35	0,21	»	»
Cu O	1,26	1,00	0,88	0,70	0,32	0,25
Cu insoluble	»	0,15	»	0,12	»	0,13
Na Cl	2,50	»	3,40	»	0,90	»
Na O, SO ⁵	15,18	»	17,40	»	14,05	»
Total	»	3,25	»	3,03	»	3,53

Ainsi le four mécanique donnerait presque tout le cuivre sous forme soluble dans l'eau.

A Oker, où l'on traite des minerais plus riches, on emploie 15 % de carnalite ; on charge 2500 kilogrammes de résidus et une opération dure 12 heures. La composition finale est :

Soluble dans l'eau :		Insoluble dans l'eau :	
%	%	%	%
Cu 3,86 = CuCl	8,17	2,57 = { CuO	3,18
Ag 0,005 = AgCl	0,006	» = { Cu ² S	0,03
Pb »	»	1,17 = PbO, SO ⁵	1,26
Fe 0,60 = FeCl	1,38	34,56 = { Fe ² O ⁵	47,91
Al ² O ⁵ 0,17 = Al ² O ⁵ , 3SO ⁵	0,56	» = { Fe ² O ⁵ , 3SO ⁵	1,02
Zn 1,64 = ZnCl	3,42	» = { FeS ²	1,18
Mn 0,75 = MnCl	1,71	0,44	0,44
Ni 0,07 = NiCl	0,15	0,39 = ZnO	0,46
CaO 1,60 = CaCl	3,17	traces	traces
MgO } = KO, SO ⁵	20,50	0,49 = CaO, SO ⁵	1,19
KO } =		»	»
NaO } =		1,40	1,49
SO ⁵	»	traces	traces
Cl	»	0,64	0,64
S	»	»	3,69
Insoluble dans les acides	»		
	39,066		60,360
			39,066
			99,426

2° *Lessivage des cendres chlorurées.* — L'opération se fait dans de vastes caisses en bois de sapin de 10 à 12 mètres carrés sur 1^m,5 de hauteur : les joints des madriers qui les composent sont calfatés à l'étoupe et au goudron. Ces caisses sont disposées sur une aire en asphalte pour permettre de recueillir les fuites.

On y établit un faux fond en dalles ou en planches perforées reposant sur un rang de poutrelles posées de champ; sur ce faux fond règne un lit de mâchefer, recouvert de branchages ou de paille. La vidange se fait par des tuyaux de caoutchouc.

Les cendres chlorurées sont étalées sur le sol de l'atelier, parce qu'on a remarqué que le traitement à chaud fait prendre au chlorure de cuivre un arrangement cristallin qui en rend la dissolution plus difficile : on le jette ensuite dans les bacs, et l'on fait un premier épuisement méthodique à l'eau chaude; il faut généralement trois lavages pour enlever tout le cuivre soluble. Le sel permet en même temps de dissoudre 95 % de l'argent.

On épuise ensuite avec les petites eaux des tours de condensation. Il faut généralement six lavages pour terminer.

Plus il y a de cuivre sous forme soluble, plus le métal obtenu sera pur, car le lavage à l'acide entraîne toujours un peu d'arsenic et de bismuth.

Le résidu épuisé est de l'oxyde de fer presque pur, désigné sous le nom de *purple ore* ou de *blue billy*. Les trois analyses suivantes donnent une idée de sa composition habituelle :

	Résidus anglais.		Résidus d'Oker.
Oxyde de fer.	90,61	95,10	79,0
Cuivre	0,15	0,18	?
Soufre	0,08	0,07	} SO ^s 5,5
Sulfate de plomb.	1,46	1,29	
— de chaux.	0,37	0,49	
— de soude.	0,37	0,29	
			Chaux. 2,5
			Alumine. 3,0
			Magnésie et alcalis. 1,0
Chlorure de sodium	0,28	0,00	»
Phosphore.	néant	néant	»
Insoluble dans les acides.	6,30	2,13	6,0
Fer métallique.	63,42	66,57	55,3

A Oker, où les minerais ont une composition très complexe, on obtient, par les lavages, des liqueurs ayant la composition moyenne suivante :

.....

FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

	Lavage avec les eaux du 4 ^e lavage.	2 ^e et 3 ^e lavages avec de l'ac. sulfurique à 8 ^o .	4 ^e lavage.
Cu	5,71 %	0,58 %	0,015 %
Pb	0,01	»	traces
FeO.	»	»	2,14
Fe ² O ³	0,29	2,15	0,15
Al ² O ³			0,11
ZnO.	4,97	0,06	0,06
MnO	0,58	0,12	0,31
CoO + NiO.	0,04	0,02	0,01
CaO.	traces	0,07	0,12
MgO	0,27	0,04	1,52
Alcalis	10,60	0,62	2,61
Cl	12,56	0,13	2,56
SO ³	8,95	2,39	5,89
As + Sb.	0,32	»	traces
Bi	traces	»	»
Ag	0,005	»	»
	42,305	6,16	14,495

Ainsi le premier lavage dissout presque tout le cuivre : une partie de l'oxyde de cuivre réagissant sur l'oxyde de fer de la dernière solution pour donner du chlorure et du sous-chlorure $2\text{FeCl}_2 + 3\text{CuO} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cu}_2\text{Cl} + \text{CuCl}$.

Tout l'argent est dans les liqueurs du premier lavage.

3^o *Cémentation*. — Le cuivre est extrait de ces dissolutions par précipitation, au moyen du fer métallique, dans de grands bassins ou des rigoles où l'on dépose de la ferraille ou de la mousse de fer obtenue en réduisant à basse température le *purple ore* par du charbon. La dissolution est souvent chauffée pour activer l'opération, dont on reconnaît la fin à ce qu'une plaque de fer bien découpée ne se recouvre plus de cuivre métallique.

La réduction achevée, on fait écouler la liqueur dans des bassins où elle se décharge du cuivre entraîné mécaniquement, puis on lave la ferraille pour enlever le cuivre déposé.

M. Gibb donne les analyses suivantes du cuivre cémenté :

	PRÉCIPITÉ		
	AVEC		
	ÉPONGE DE FER	CROSSE FERRAILLE	MENUE FERRAILLE
Cuivre	67,50	72,50	67,50
Arsenic.	0,137	0,306	0,400
Argent.	0,011	0,046	0,066
Plomb	1,30	2,60	1,74
Oxyde de fer	5,15	4,41	7,56
Charbon	5,10	»	»
Silice	3,20	»	»

D'après M. Roswag, la composition du ciment est :

	Minerai du Rio Tinto. — Procédé Dœtsch.	Minerai de Wignœss (traité à Hemixheim séché à l'air.
Cuivre	51,90	82,60
Sulfate de cuivre	»	0,50
Eau	»	5,00
Fer	7,00	5,00
Plomb	1,45	»
Argent	2,35	»
Antimoine	0,50	»
Arsenic	2,95	»
Soufre	5,10	0,40
Chaux	0,60	»
Chlorure de sodium	0,40	»
Sulfate de soude	1,40	3,50
Sable	5,00	»
Charbon	0,40	»
Oxygène	} 16,00	2,20
Perte		
	100,00	100,00

Le cuivre précipité avec du fer en barres et séché à 100°, dans l'usine d'Oker, a la composition suivante :

Cu.	77,45	Co + Ni	0,03
Pb	0,63	CaO	0,10
Ag	0,10	MgO, KO, NaO	2,71
Bi.	0,006	SO ^s	4,58
As.	0,04	Cl.	1,19
Sb	0,15	Insoluble	0,61
Fe ^s O ^s	6,72	Oxygène et perte	3,654
Al ^s O ^s	0,99		
Zn.	1,02		100,00
Mn	0,02		

Le cuivre de ciment a toutes les apparences d'une éponge poreuse ; toutefois il peut prendre plus de compacité suivant la densité du bain, le degré de chaleur et la qualité du fer : il devient alors feuilleté et cristallin. Il s'oxyde très rapidement à l'air, jusqu'à augmenter de 10 % du poids primitif.

4° *Affinage*. — Tel quel, le cuivre de ciment est trop impur pour être livré au commerce. On est obligé de le fondre pour mattes avec un peu de pyrites crues pour scorifier le fer et les métaux étrangers, tandis que le cuivre passe

dans la matte. Puis on grille cette matte et on la soumet à la fusion pour cuivre noir, puis à l'affinage.

On obtient définitivement un métal plus pur que celui qui provient des procédés par voie sèche.

EXTRACTION DE L'ARGENT.

On extrait généralement l'argent au moyen du procédé Claudet.

On sait que le grillage chlorurant a transformé l'argent en chlorure soluble dans le sel marin, de sorte que l'on retrouve 95 % du métal précieux dans les premières liqueurs d'épuisement.

On détermine par un essai préliminaire la richesse des liqueurs à traiter, puis on ajoute une solution titrée d'iodure de zinc étendue de façon qu'on en emploie environ 10 % du volume des liqueurs. Il se précipite de l'iodure d'argent et l'on s'assure que la précipitation est complète. L'iodure d'argent entraîne avec lui l'or, un peu d'iodure de plomb et d'iodure de cuivre, et du sulfate de plomb qui se précipite par suite du refroidissement des liqueurs. Le mélange boueux est lavé à l'eau, puis traité par le zinc en lames : on ramène ainsi les iodures à l'état métallique, et on régénère l'iodure de zinc.

La masse métallique est affinée d'après les procédés ordinaires.

Il faut remarquer que le chlorure cuivreux empêche la précipitation complète du chlorure d'argent. Il faut donc s'attacher à ce qu'il s'en produise le moins possible. On obtient alors les deux tiers de l'or et de l'argent contenus dans les résidus.

EXTRACTION DU PLOMB.

La majeure partie du plomb se trouve à l'état de sulfate dans le *purple ore*. Pour l'extraire, M. Schaffner arrose ce résidu avec une solution chaude de chlorure de calcium à 6 ou 8° additionnée d'acide chlorhydrique, et fait ainsi passer le plomb à l'état de chlorure soluble dans la liqueur. Il précipite ensuite le métal par du fer : on retrouve également ainsi un peu d'argent.¹

1. Lunge et Naville. *Fabrication de la soude*, t. III, p. 445.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.	5
-----------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

RENSEIGNEMENTS NUMÉRIQUES ET TABLES PRATIQUES

(Voir ci-après l'*Index des Tableaux*, p. xi)

DEUXIÈME PARTIE

ACIDE SULFURIQUE

LIVRE I

ACIDE SULFURIQUE

Combinaisons oxygénées du soufre	79
<i>Acide sulfureux</i>	81
Réactifs, dosage	85
État naturel	85
<i>Acide hyposulfureux</i>	84
<i>Acide pentathionique</i>	84
<i>Acide sulfurique anhydre</i>	85
<i>Acide disulfurique</i>	85
<i>Acide sulfurique monohydraté</i>	85
<i>Acide sulfurique bihydraté</i>	86
Chaleur de dilution et chaleur spécifique de l'acide sulfurique hydraté	87
Points d'ébullition de l'acide sulfurique hydraté	89
Points de liquéfaction de l'acide sulfurique entre 45° et 66° B.	90
Action de l'acide sulfurique sur quelques métaux.	91
État naturel de l'acide sulfurique.	95

LIVRE II

MATIÈRES PREMIÈRES POUR LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

CHAPITRE PREMIER

SOUFRE

1 ^{re} DIVISION. — Propriétés physiques et chimiques.	98
2 ^e DIVISION. — États naturels et gisements du soufre	100
Solfatares	100
Dépôts des terrains tertiaires.	102
Dépôts de Sicile	103
Dépôts des Romagnes.	105
Dépôts en Espagne	105
Dépôts en France.	106
Dépôts en Croatie.	106
Dépôts en Silésie.	106
Autres gisements.	106
<i>Traitement du minerai de soufre.</i>	107
Liquéfaction du soufre produite en brûlant une partie du minerai.	107
Calcarelli	108
Calcaroni	109
Prix de revient du soufre brut en Sicile	111
Liquéfaction du soufre par la vapeur	112
Extraction du soufre par distillation.	114
Extraction du soufre par dissolution au moyen du sulfure de carbone	115
Classification des soufres <i>bruts</i> en Sicile.	115
3 ^e DIVISION. — Soufre provenant de l'épuration du gaz.	116
4 ^e DIVISION. — Soufre extrait des marcs de soude.	118
Procédés Schaffner et Mond	121
Procédé Mond	124
Procédé Schaffner	125
Procédé Mactear	126
Procédé Schaffner et Helbig	128
Fusion et liquéfaction du soufre.	131

CHAPITRE II

PYRITES

1 ^{re} DIVISION. — Pyrite de fer pure ou cuivreuse.	132
Gisements de pyrites en France.	133
Gisements d'Espagne et du Portugal.	137
Pyrites d'Angleterre.	138

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

III

Pyrites de Suède	140
Pyrites de Norvège	140
Pyrites de Belgique	140
Pyrites en Italie.	141
Pyrites en Allemagne	141
Gisements d'Autriche-Hongrie	142
Gisements aux États-Unis	142
2^e DIVISION. — Sulfures métalliques divers	143
3^e DIVISION. — Observations sur la valeur des minerais sulfurés	145
Soufre et sulfures divers.	147
Températures de grillage de divers sulfures	148
Influence de l'humidité	149

CHAPITRE III

DES COMPOSÉS NITREUX

Généralités	151
1^{re} DIVISION. — Nitrate de soude.	151
Origine des salitreras	155
Exploitation du caliche	155
Traitement du caliche.	155
2^e DIVISION. — Acide nitrique.	158
Propriétés physiques et chimiques de l'acide nitrique.	158
Bioxyde d'azote.	160
Acide azoteux	162
Acide hypoazotique	163
Composés oxygénés du soufre et composés oxygénés de l'azote.	164
Produits nitreux et acide sulfureux en présence de l'eau et de l'acide sulfurique	167
3^e DIVISION. — Fabrication de l'acide nitrique hydraté	171
Historique.	171
Théorie de la fabrication.	172
<i>Appareils pour la fabrication de l'acide nitrique.</i> Cornues en verre	175
Cylindres en fonte	177
Chaudrons ou marmites.	179
Conduite de l'opération	179
Appareils de condensation	180
Fractionnement des produits.	182
Blanchiment.	183
Production directe de l'acide blanc	184
Purification de l'acide nitrique	184
Prix de revient.	185

LIVRE III

FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

Historique.	187
Principes généraux de la fabrication de l'acide sulfurique ordinaire.	189

CHAPITRE II

PRODUCTION DE L'ACIDE SULFUREUX

1 ^{re} SECTION. — Combustion du soufre.	193
Fours à allure intermittente	193
Fours Harrisson-Blair.	195
2 ^e SECTION. — Grillage des sulfures métalliques.	197
Préparation mécanique des minerais.	197
<i>Fours pour le grillage.</i> — Généralités	198
<i>Fours pour les gros fragments.</i>	199
Fours coulants.	200
Fours à grilles.	202
Marche d'un four à roche.	205
<i>Fours à fin et fours mixtes.</i>	209
Fours utilisant un combustible étranger	209
Anciens fours allemands.	209
Four Spence.	210
Four Hasenclever à plan incliné.	211
Four Eichorn et Helbig	212
<i>Fours mixtes.</i>	213
Four Olivier-Perret.	213
Fours mixtes Michel Perret.	214
Fours mixtes Hasenclever et Helbig	215
<i>Fours à fin.</i>	216
Four Gerstenhæfer	216
Four Malétra.	219
Four pour le grillage d'anciens résidus de pyrites.	225

CHAPITRE III

COMPOSITION DES GAZ FOURNIS PAR LES FOURS

Généralités.	227
<i>Gaz des fours à soufre</i>	228

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

v

<i>Gaz des fours à pyrite de fer</i>	229
Comparaison entre les gaz des fours à soufre et ceux des fours à pyrites	231
Production directe de l'acide sulfurique dans les fours à pyrites.	232
<i>Gaz des fours à blende.</i>	233
Résumé.	238

CHAPITRE IV

TIRAGE DES FOURS

Influence de la nature du minerai brûlé et de la composition des gaz sur le tirage.	239
Influence de la température extérieure	239
Influence de l'altitude.	240
Influence de la densité du mélange gazeux	240
Influence de la disposition des conduites.	242

CHAPITRE V

COMMUNICATIONS ENTRE LES FOURS ET LES CHAMBRES DE PLOMB

Chambres à poussière.	245
Concentration sur les carneaux et les fours.	246
Réfrigérants.	247

LIVRE III^e

TRANSFORMATION DE L'ACIDE SULFUREUX EN ACIDE SULFURIQUE

CHAPITRE PREMIER

CHAMBRES DE PLOMB

1^{re} DIVISION :

Choix des matériaux.	249
Construction des chambres de plomb	250
Charpente de la chambre	251
Construction des parois.	254
Travail du plomb.	254
Établissement des rideaux.	258
Établissement du ciel de la chambre.	261
Établissement du fond de la chambre	261
Vérification de la chambre.	262
Réparations en cours de marche.	262
2^e DIVISION. — Accessoires des chambres de plomb	263
Bénitiers	263

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

Tubulures pour les prises d'échantillons.	264
Échantillons de la production actuelle	264
Thermomètres	265
Manomètres	266
Regards.	266
Communications entre les chambres.	266
5^e DIVISION. — Dispositions générales des chambres de plomb.	268
Section transversale des chambres.	266
Divisions des appareils.	271
Mouvements des gaz de les chambres.	274
Critique de la théorie de Schwarzenberg	276
Théorie de Karl Abraham	280
Communications entre les chambres	281
Cube des appareils. Rapport de la capacité à la production.	282

CHAPITRE II

INTRODUCTION DES RÉACTIFS AUTRES QUE L'ACIDE SULFUREUX DANS LES CHAMBRES DE PLOMB

1^{re} DIVISION. — Vapeur d'eau	284
2^e DIVISION. — Oxygène, tirage	288
5^e DIVISION. — Produits nitreux.	291
Introduction des vapeurs nitreuses par décomposition directe.	295
Introduction des vapeurs nitreuses produites indirectement	295
Introduction de l'acide nitrique liquide	294
Procédé Dunlop.	297

CHAPITRE III

CONDENSATION DES PRODUITS NITREUX

Condenseur de Gay-Lussac.	299
Monte-acides.	307
Bassins à acide.	311
Alimentation du Gay-Lussac.	311

CHAPITRE IV

RESTITUTION DES PRODUITS NITREUX

Décomposition de l'acide sulfurique nitreux dans les chambres	310
Colonnes dénitrantes	318
Tour de Glover.	321
Disposition de la tour de Glover.	326
Dimensions de la tour de Glover.	351

CHAPITRE V

1 ^{re} DIVISION. — Conduite de la fabrication.	356
Mise en marche de l'usine	356
Marche des fours, tirage et composition des gaz.	357
Température.	359
Alimentation en vapeur d'eau et degré de l'acide.	342
Alimentation en produits nitreux.	347
Quantité de produits nitreux en roulement.	349
État des composés nitreux dans l'appareil	350
Sur la vitesse de transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique.	358
Des quantités d'acide recueillies aux différents points de la chambre.	366
Arrêt de la fabrication.	369
2 ^e DIVISION. — Contrôle de la fabrication.	370
Rendements de la fabrication	371
Prix de revient de l'acide sulfurique.	374

CHAPITRE VI

THÉORIE DE LA PRODUCTION DE L'ACIDE SULFURIQUE DANS LES CHAMBRES DE PLOMB

Théorie de Clément Désormes.	381
Théorie de Humphry Davy.	381
Théorie de Berzélius.	382
Théorie de M. Peligot.	382
Objections à la théorie de M. Peligot.	383
Théorie de Weber.	383
Théorie de M. Winckler.	384
Théorie fondée sur la dissociation de l'acide nitrososulfurique.	385
Causes de pertes de produits nitreux.	392
Du temps nécessaire à l'oxydation de l'acide sulfureux.	394

CHAPITRE VII

PROCÉDÉS DIVERS POUR LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

1. <i>Procédés ayant pour but de diminuer le cube des chambres.</i>	395
Procédé de Hemptine.	395
Procédé Thyss.	396
Procédé Sorel.	398
2. <i>Procédés ayant pour but de supprimer les chambres de plomb.</i>	401
3. <i>Procédés fondés sur les actions catalytiques.</i>	402
4. <i>Procédés fondés sur l'action oxydante du chlore.</i>	402
5. <i>Procédés fondés sur la décomposition des sulfates.</i>	402
Production d'acide sulfureux au moyen du gypse.	403
Production d'hydrogène sulfuré au moyen du gypse.	404
Extraction directe de l'acide sulfurique du gypse.	404

LIVRE IV

CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

CHAPITRE PREMIER

PURIFICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

<i>Élimination de l'arsenic</i>	409
Élimination partielle au moyen de chambres à dépôt	409
Élimination par distillation de l'acide	409
Élimination à l'état de chlorure	410
Élimination à l'état de sulfure	410
<i>Élimination du sélénium</i>	414
<i>Élimination des composés nitreux</i>	414

CHAPITRE II

CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

<i>Généralités</i>	416
De la nature des vases employés à la concentration	417
<i>Concentration à 60° B.</i>	421
Concentration à feu nu	421
Concentration avec feu inférieur	422
Concentration par la chaleur des gaz des fours	426
Concentration à la vapeur	428
<i>Concentration finale de l'acide</i>	430
Concentration dans le verre	430
Concentration dans le platine	432
Dimensions de quelques appareils de concentration	442
<i>Procédés divers pour la concentration de l'acide sulfurique</i>	445
Procédé Stoddart	445
Procédé Gossage	445
Procédé Cotelle	444
Procédé Sukendorf	444
Procédé Roder	444
Procédé Nobel	444
Concentration dans des cuvettes de porcelaine	445
Concentration dans le plomb à l'aide du vide	445
Prix de revient de l'acide concentré	446
Production de l'acide monohydraté	446

CHAPITRE III

EMBALLAGE ET TRANSPORT DE L'ACIDE SULFURIQUE 448

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

LIVRE V

FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE FUMANT

l'acide sulfurique fumant au moyen des schistes pyriteux.	451
l'acide sulfurique fumant au moyen de sulfates alcalins et alcalino-terreux.	456
Préparation de l'acide anhydre par déshydratation.	458
Préparation de l'acide anhydre au moyen des cristaux des chambres de plomb.	458
Préparation de l'acide anhydre par synthèse.	459

LIVRE VI

UTILISATION DES RÉSIDUS DES PYRITES

<i>Utilisation des pyrites cuivreuses.</i>	464
Grillage chlorurant.	464
Lessivage des cendres chlorurées.	467
Cémentation.	468
Affinage.	469
Extraction de l'argent.	470
Extraction du plomb.	470

INDEX

DES TABLEAUX CONTENUS DANS CE VOLUME

PREMIÈRE PARTIE

PREMIÈRE SECTION

MONNAIES ET MESURES ÉTRANGÈRES

	Pages.
Valeur intrinsèque des monnaies les plus usuelles et de quelques monnaies récemment supprimées.	9
Relation entre les principales mesures étrangères et les mesures métriques françaises.	10

DEUXIÈME SECTION

TABLES RELATIVES A LA CONSTRUCTION

Coefficients de résistance de quelques matières.	13
Valeur de l et de $\frac{l}{N}$ pour quelques profils.	14
Résistance à la tension.	16
Pièces soumises à la flexion.	16
Poids par mètre carré des feuilles de divers métaux	18
Fers plats (poids en kilogrammes par mètre courant).	19
Poids par mètre courant des fers carrés ou ronds.	20
Dimensions et poids des écrous, des rondelles, et des têtes de boulons. — Charge de travail.	20
Poids en kilogrammes, par mètre courant, des cornières à branches égales.	21
Poids et résistance des principaux types de fers à \perp	21
Charges admissibles pour colonnes en fonte pleines.	24
Charges admissibles pour colonnes creuses en fonte à base encastrée.	25
Sections, moments d'inertie, et poids au mètre courant des piliers nervés.	26
Dimensions des tourillons d'extrémité d'arbres chargés.	27
Arbres en fer forgé.	28
Largeur des courroies simples en cuir.	29
Rapport de la tension dans le brin conducteur à la résistance à la circonférence de la poulie menée.	29
Tuyaux de fonte et assemblages de tuyaux	30
Poids par mètre courant des tuyaux de fer, — cuivre, étiré, — plomb.	32

Écoulement des gaz dans les conduites horizontales sous faible pression.	55
Vitesse en mètres de l'air pour une charge mesurée en millimètres d'eau.	56
Valeurs de $\sqrt{1 + \alpha t}$ pour différentes températures.	56
Distribution de vapeur.	57
Écoulement de la vapeur sèche et saturée dans l'atmosphère.	57

TROISIÈME SECTION

RÉSULTATS NUMÉRIQUES RELATIFS AUX DONNÉES PHYSIQUES

Correspondance des indications des trois principaux types de thermomètres.	58
Réduction en degrés centigrades des indications lues sur les échelles des thermomètres Fahrenheit et Réaumur.	59
Réduction des colonnes d'eau en colonnes de mercure de pression égale.	40
Table pour le calcul du poids d'un volume donné de gaz. — Chaleurs spécifiques.	41
Table des valeurs du coefficient $1 + 0,00356 t$	42
Table des forces élastiques de la vapeur d'eau d'après Regnault.	43
Table pour la réduction d'un volume de gaz à la pression de 760 millimètres.	44
Table pour la réduction d'un volume de gaz à la température de 0.	48
Vapeur d'eau saturée.	52
Air saturé de vapeur d'eau sous la pression de 760 millimètres.	54
Pression de la vapeur de mercure saturée.	56
Correspondance des densités avec les degrés des aréomètres les plus usités.	57

QUATRIÈME SECTION

RÉSULTATS NUMÉRIQUES (PARTIE CHIMIQUE)

Poids spécifique de l'acide sulfurique pur.	59
Table des coefficients chimiques.	60
Comparaison des indications de l'aréomètre Baumé pour l'acide sulfurique à différentes températures.	62
Relation entre le poids spécifique et la richesse des dissolutions d'acide sulfurique à 15°.	64
Réduction à la température de 15° des indications de l'aréomètre Baumé (acide sulfurique concentré).	65
Table d'Anthon (poids d'acide sulfurique concentré à ajouter à 100 parties d'eau pour obtenir un acide de densité donnée).	66
Volume d'eau à ajouter à 100 litres d'acide sulfurique pour le ramener à un degré Baumé donné.	67
Poids d'eau à ajouter à 100 kilogrammes d'acide sulfurique pour le ramener à un degré Baumé donné.	68
Tableau comparatif des tensions de vapeur aqueuse données par l'eau pure et par des mélanges d'acide sulfurique (Regnault).	69
Tableau donnant la tension et le poids du mètre cube de la vapeur d'eau émise par l'acide sulfurique étendu entre 10° et 95° (Sorel).	70
Volumes occupés par un mètre cube de gaz primitivement sec à 0° et sous la pression de 760 millimètres après sa mise en équilibre de température et de tension de vapeur aqueuse avec l'acide sulfurique étendu (Sorel).	72
Titrage des acides nitreux.	73

Table pour le calcul des analyses de nitrates par la méthode industrielle de Th. Schlœsing.	74
Relation entre le poids spécifique et la richesse de l'acide nitrique à 15° C.	75
Relation entre le poids spécifique et la richesse des solutions d'acide chlorhydrique à 15° C.	76

DEUXIÈME PARTIE

Chaleur de formation des différents composés oxygénés du soufre.	81
Coefficients de dilatation de l'acide sulfureux.	81
Solubilité de l'acide sulfureux dans l'eau à diverses températures.	82
Chaleurs de dilution de l'acide sulfurique vers 18°.	87
Chaleurs spécifiques des mélanges d'acide sulfurique et d'eau.	87
Points d'ébullition de l'acide sulfurique étendu.	89
Points de liquéfaction de l'acide sulfurique entre 45 et 66° Baumé.	90
Solubilité du soufre dans le sulfure de carbone.	97
Solubilité du soufre dans les huiles de goudron de houille.	98
Prix de revient du soufre brut en 1875.	111
Analyses de différentes matières d'épuration.	117
Composition de marcs de soude.	119
Composition de la pyrite de Chessy et Sain-Bel.	135 à 135
Pyrite de Saint-Julien. — Pyrite de Soyons.	136
Pyrites d'Angleterre.	138
Pyrites d'Espagne et de Portugal.	139
Pyrites de Norwège.	140
Pyrites de Belgique, — d'Italie, — d'Allemagne.	141
Pyrites des États-Unis.	145
Solubilité du nitrate de soude dans l'eau.	155
Dissociation de l'acide sulfurique nitreux.	165
Prix de revient de l'acide nitrique.	185
Distribution des températures dans l'intérieur d'une chambre de plomb.	277
Expérience de Lunge sur une chambre en marche.	352
Expériences de Sorel sur une chambre en marche.	354
Vitesse d'oxydation de l'acide sulfureux.	359
Prix de revient de l'acide sulfurique à 50° B.	375
Prix de construction d'un appareil à acide sulfurique.	377
Prix de revient dans diverses usines.	378
Prix de revient de l'acide concentré.	446
Composition des schistes de Bohême.	452